

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

N° 073

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**MODELAGEM E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO
PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM
DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO**

Renato Teles Souto

Recife/PE

Julho/2005

Renato Teles Souto

MODELAGEM E VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE
REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR
DE LEITO FIXO

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos
Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos

Orientadores: Prof^o César Augusto Moraes de Abreu

Prof^o Mohand Benachour

Recife

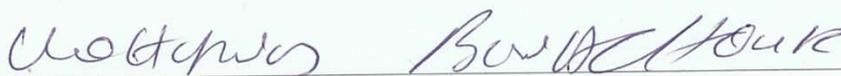
Departamento de Engenharia Química da UFPE

2005

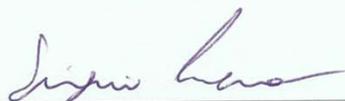
Dissertação de Mestrado apresentada e aprovada em 27 de Julho de 2005 pela
banca examinadora constituída pelos professores:



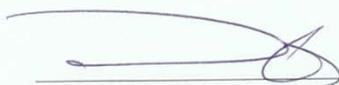
Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Departamento de Engenharia Química – UFPE



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



Prof. Dr. Sérgio Lucena
Departamento de Engenharia Química – UFPE



Prof. Dr. Fernando Gazelli Sales
Departamento de Engenharia Química – UFC

Dedico este trabalho a minha família e a todos os meus
amigos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos amigos da turma de mestrado, desta turma: Sidney, Fábio, Sara, Suzana, Ângela, Lysandreyra, Suênia, Jean e Felipe, e da turma anterior: Tatiana, Félix, Nielson, Arnóbio, Maria e Carol pelos momentos lúdicos e companheirismo.

Ao Prof.º César Abreu pela confiança e autonomia depositadas

Aos Profs.º Benachour e Augusto pela prestatividade e discussões teóricas.

Ao Prof.º Nelson pelo empenho na garantia da bolsa da CAPES quando da minha saída da ANP.

Ao Prof.º Henrique Baudel pela consideração e estímulos, mesmo anteriores a este trabalho.

Volto a agradecer ao Sidney pela presença e ajuda computacional.

Ao Marcos pela ajuda nas análises cromatográficas. Ao mecânico e filósofo Manoel, durante a fase de montagem experimental, e também ao Bira. Também presto meus agradecimentos ao Carlos pela montagem elétrica. A Dona Dora, pela posse e difícil (mas engraçada) concessão das chaves e pelo café e chá de capim-santo. Ao Flávio da secretaria pelos tramites financeiros. Ao Gilvan da hialotecnia pelo conserto dos reatores e pelas esferas cerâmicas.

Ao Jornandes, pelas dicas de modelagem.

A Prof.ª Sandra, pelas críticas e opiniões.

A Laisse por sua atenção na disponibilização de equipamentos.

Ao Prof. Jaime Boaventura e ao Marcos da UFBA pelas caracterizações dos catalisadores.

Ao Laboratório de carvão ativado da UFPB, na pessoa de Luciana Medeiros, pelas análises de BET.

A ANP – Agencia Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, pelos recursos financeiros iniciais e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela concessão da bolsa.

SUMÁRIO

SUMÁRIO.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABELAS.....	xiv
NOMENCLATURA.....	xvii
RESUMO.....	xx
ABSTRACT.....	xxi
INTRODUÇÃO.....	01
1. REVISÃO DA LITERATURA.....	04
1.1. PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS PARA O APROVEITAMENTO DO GÁS NATURAL NO BRASIL.....	04
1.2. OS PROCESSOS DE CONVERSÃO DO GÁS NATURAL E A IMPORTÂNCIA DO GÁS DE SÍNTESE.....	05
1.2.1. REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO.....	06
1.2.2. REFORMA A VAPOR DO METANO.....	07
1.2.3. OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO.....	07
1.2.4. REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO.....	08
1.2.5. REFORMA COMBINADA.....	08
1.3. FONTES E USOS POTENCIAIS DO DIÓXIDO DE CARBONO.....	08
1.4. A TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM CO ₂	13
1.5. A INFLUÊNCIA DAS PRESSÕES PARCIAIS DOS REAGENTES.....	14

1.6. SUPORTES E CATALISADORES UTILIZADOS NA REFORMA SECA DO METANO	16
1.7. DEPOSIÇÃO DE CARBONO NA REFORMA SECA DO METANO	20
1.8. O PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO	22
1.8.1. O MODELO CINÉTICO DA REAÇÃO DE REFORMA DO CH ₄ COM CO ₂	22
1.8.2. A MODELAGEM DO PROCESSO EM REATOR DE LEITO FIXO	24
2. MATERIAIS E MÉTODOS	29
2.1. MATERIAIS	29
2.1.1. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR	29
2.1.2. REATOR DE LEITO FIXO	30
2.2. MÉTODOS.....	31
2.2.1. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Ni(5%)/ γ -Al ₂ O ₃	31
2.2.1.a. PRÉ-TRATAMENTO DA ALUMINA	31
2.2.1.b. IMPREGNAÇÃO DO SUPORTE.....	32
2.2.1.c. CALCINAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO	32
2.2.1.d. DISPOSITIVO REATOR DE LEITO FIXO.....	33
2.2.1.e. OPERAÇÃO DO SISTEMA DE REFORMA CATALÍTICA.....	34
2.2.1.f. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA – DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES E PRODUTOS.....	37

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
3.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR.....	41
3.1.1. DETERMINAÇÃO DE DIÂMETRO DE POROS E ÁREA SUPERFICIAL DE BET	41
3.1.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NÍQUEL INCORPORADO AO CATALISADOR	42
3.1.3. ANÁLISES DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)	42
3.1.4. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	45
3.1.5. ANÁLISES DE TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESSORÇÃO (TPD) DE CO	47
3.2. COMPOSIÇÕES DOS MEIOS REACIONAIS.....	47
3.3. RESULTADOS DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA EM REATOR DE LEITO FIXO	48
3.4. CONVERSÕES E RENDIMENTOS NO PROCESSO DE REFORMA EM REATOR DE LEITO FIXO	56
3.5. MODELAGEM DO PROCESSO DE REFORMA SECA EM REATOR DE LEITO FIXO.....	62
3.5.1. VALORES DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO AXIAL	63
3.5.2. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO	63
3.5.3. VISCOSIDADE DA MISTURA E DIFUSIVIDADES EFETIVAS DOS COMPONENTES	64
3.5.4. AVALIAÇÃO PELO CRITÉRIO DE MEARS	65
3.5.5. AVALIAÇÃO DOS FATORES DE EFETIVIDADE	66

3.5.5.a. PERFIS DE CONCENTRAÇÃO NO INTERIOR DA PARTÍCULA DE CATALISADOR.....	67
3.5.5.b. AVALIAÇÃO DOS FATORES DE EFETIVIDADE	69
3.5.6. A DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DO MODELO E A VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL	71
4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84
ANEXO I – DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DA REFORMA DO CH ₄ COM CO ₂ EM REATOR DE LEITO FIXO	88
ANEXO II – CÁLCULO DA VISCOSIDADE DE UM GÁS PURO À BAIXA PRESSÃO (MÉTODO DE CHUNG).....	99
ANEXO III – CÁLCULO DA VISCOSIDADE DA MISTURA GASOSA (MÉTODO DE WILKE & LEE)	101
ANEXO IV – CÁLCULO DAS DIFUSIDADES MOLECULARES DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA (MÉTODO DE WILKE & LEE).....	102
ANEXO V – CÁLCULO DAS DIFUSIDADES EFETIVAS DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA.....	104
ANEXO VI – PERFIS DO MODELO PARA REAGENTES E PRODUTOS E AS CONCENTRAÇÕES EXPERIMENTAIS NA SAÍDA DO REATOR PARA AS VAZÕES ESTUDADAS	106

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – Evolução da relação entre o consumo final de combustíveis fósseis e o PIB total no Brasil.....	09
FIGURA 2 – Evolução da relação entre as emissões de CO ₂ e o PIB total no Brasil	10
FIGURA 3 – Conceitos de sistemas de armazenagem e transporte de energia pelo aproveitamento da energia solar e uso da reforma do CH ₄ com CO ₂ (Termochemical Heat Pipe, TCHP).....	13
FIGURA 4 – Taxa de reação de reforma do metano em função da pressão parcial de CH ₄ para diferentes temperaturas.....	15
FIGURA 5 – Taxa de reação de reforma do metano em função da pressão parcial de CO ₂ para diferentes temperaturas.....	15
FIGURA 6 – Medidas das taxas de formação de carbono com o tempo através de análises de TGA	16
FIGURA 7 – Seqüência de desidratação de hidratos de alumina	19
FIGURA 8 – A formação de coque a partir da reação de decomposição do metano e sua gasificação pela reação reversa de Boudouard, (a) 550°C, (b) 650°C	21
FIGURA 9 – Gráfico para determinação da dispersão axial	26
FIGURA 10 – O significado do fator de efetividade ilustrando as regiões onde ocorre reação, para os sistemas em regime químico e difusivo	27
FIGURA 11 – Seqüência e resultados obtidos das etapas de impregnação e calcinação	33
FIGURA 12 – Disposição estrutural do reator de leito fixo de processamento da reforma seca do metano.....	34
FIGURA 13 – Fluxograma da unidade de processamento da reforma seca do metano em reator de leito fixo.....	35
FIGURA 14 – Vista do forno com o reator de leito fixo e do sistema de alimentação com os controladores de vazão de gás.....	36
FIGURA 15 – Análise de raios-X para a alumina <i>in natura</i>	43
FIGURA 16 – Análise de raios-X para a alumina pré-tratada.....	43
FIGURA 17 – Análise de raios-X para o catalisador reduzido a 1023,15K.....	44

FIGURA 18 – Análise de raios-X para o catalisador após reação a 1023,15K.....	44
FIGURA 19 – Análise de raios-X para o catalisador após reação a 1073,15K.....	45
FIGURA 20 – Análise de raios-X para o catalisador após reação a 1123,15K.....	45
FIGURA 21 – Micrografias eletrônicas do catalisador reduzido a 1023,15 K, (a), e após reação a 1023,15 K, (b).....	46
FIGURA 22 – Micrografias eletrônicas do catalisador após reação a 1073,15 K, (a), e após reação a 1123,15 K, (b).....	46
FIGURA 23 – Análises de temperatura programada de dessorção (tpd) de co.....	47
FIGURA 24 – Resultado de análise cromatográfica de mistura gasosa efluente do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Condições de reação: T = 1023,15 K, P = 1atm, Catalisador = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃	48
FIGURA 25 – Perfis de concentração de reagentes e produtos na temperatura de 1023,15K.....	50
FIGURA 26 – Perfis de concentração de reagentes e produtos na temperatura de 1073,15K.....	51
FIGURA 27 – Perfis de concentração de reagentes e produtos na temperatura de 1123,15K.....	51
FIGURA 28 – Perfis de concentração de CO e CO ₂ . Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Catalisador = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃	53
FIGURA 29 – Perfis de concentração de H ₂ e CO ₂ . Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃	54
FIGURA 30 – Perfis de concentração de H ₂ e CO ₂ . Condições de reação: T = 1123,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃	55
FIGURA 31 – Perfis de concentração de CO e CO ₂ . Condições de reação: T = 1123,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃	56
FIGURA 32 – Conversão do metano e do CO ₂ em função do tempo de residência. Condições de reação: T = 1023,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃	57
FIGURA 33 – Conversão do metano e do CO ₂ em função do tempo de residência. Condições de reação: T = 1073,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃	58
FIGURA 34 – Conversão do metano e do CO ₂ em função do tempo de residência. Condições de reação: T = 1123,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al ₂ O ₃	58

- FIGURA 35** – Conversão do CH₄ . Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.....59
- FIGURA 36** – Conversão do CO₂ . Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.....59
- FIGURA 37** – Rendimento em CO. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃..... 60
- FIGURA 38** – Rendimento em H₂. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.....61
- FIGURA 39** – Rendimento em gás de síntese. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.....61
- FIGURA 40** – Relação H₂/CO. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.....62
- FIGURA 41** – Simulação dos perfis de concentração de reagentes e de produtos ao longo do raio da partícula na temperatura de 1023,15K.....68
- FIGURA 42** – Simulação dos perfis de concentração de reagentes e de produtos ao longo do raio da partícula na temperatura de 1073,15K.....69
- FIGURA 43** – Simulação dos perfis de concentração de reagentes e de produtos ao longo do raio da partícula na temperatura de 1123,15K.....69
- FIGURA 44** – Perfis do modelo para o CH₄ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 600 mL/min....73
- FIGURA 45** – Perfis do modelo para o CO₂ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 600 mL/min....73
- FIGURA 46** – Perfis do modelo para o H₂ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 600 mL/min.....74
- FIGURA 47** – Perfis do modelo para o CO nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 600 mL/min.....74
- FIGURA 48** – Perfis do modelo para o CH₄ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 2400 mL/min..75
- FIGURA 49** – Perfis do modelo para o CO₂ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 2400 mL/min..75
- FIGURA 50** – Perfis do modelo para o H₂ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 2400 mL/min.....76

FIGURA 51 – Perfis do modelo para o CO nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 2400 mL/min.....76

FIGURA 52 – Perfis de concentração experimental e do modelo para o CH₄ e CO₂. Condições de reação: T = 1023,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃77

FIGURA 53 – Perfis de concentração experimental e do modelo para o CH₄ e CO₂. Condições de reação: T = 1073,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃78

FIGURA 54 – Perfis de concentração experimental e do modelo para o CH₄ e CO₂. Condições de reação: T = 1123,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃78

FIGURAS DOS ANEXOS

FIGURA I.1 – Esquema do reator de leito fixo mostrando o elemento diferencial de comprimento 88

FIGURA I.2 – Esquema do grão de catalisador mostrando a camada limite de escoamento 97

FIGURA VI.1 – Perfis para CH₄ e CO₂ na vazão de 800 mL/min.....106

FIGURA VI.2 – Perfis para H₂ e CO na vazão de 800 mL/min.....106

FIGURA VI.3 – Perfis para CH₄ e CO₂ na vazão de 1000 mL/min.....107

FIGURA VI.4 – Perfis para H₂ e CO na vazão de 1000 mL/min.....107

FIGURA VI.5 – Perfis para CH₄ e CO₂ na vazão de 1200 mL/min.....107

FIGURA VI.6 – Perfis para H₂ e CO na vazão de 1200 mL/min.....108

FIGURA VI.7 – Perfis para CH₄ e CO₂ na vazão de 1400 mL/min.....108

FIGURA VI.8 – Perfis para H₂ e CO na vazão de 1400 mL/min.....108

FIGURA VI.9 – Perfis para CH₄ e CO₂ na vazão de 1600 mL/min.....109

FIGURA VI.10 – Perfis para H₂ e CO na vazão de 1600 mL/min.....109

FIGURA VI.11 – Perfis para CH₄ e CO₂ na vazão de 1800 mL/min.....109

FIGURA VI.12 – Perfis para H₂ e CO na vazão de 1800 mL/min.....110

FIGURA V.2 – Perfis para CH₄ e CO₂ na vazão de 2000 mL/min110

FIGURA V.3 – Perfis para H ₂ e CO na vazão de 2000 mL/min	110
FIGURA V.4 – Perfis para CH ₄ e CO ₂ na vazão de 2200 mL/min	111
FIGURA V.5 – Perfis para H ₂ e CO na vazão de 2200 mL/min	111

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Rotas de obtenção de substâncias a partir do gás de síntese	06
TABELA 2 – Energia primária – Estrutura da oferta – 1998	09
TABELA 3 – Emissões de CO ₂ dos combustíveis fósseis por setor – 1998	11
TABELA 4 – Limites teóricos inferiores e superiores de temperatura para a ocorrência das reações em estudo	14
TABELA 5 – Conjunto de reações que compõem a reforma do metano com CO ₂	23
TABELA 6 – Conjunto de reações utilizado no modelo proposto por PACÍFICO (2004)	24
TABELA 7 – Características do suporte catalítico utilizado na preparação do catalisador	29
TABELA 8 – Materiais utilizados no pré-tratamento da alumina, na impregnação e na calcinação do precursor	30
TABELA 9 – Equipamentos utilizados na preparação do precursor catalítico	30
TABELA 10 – Especificações dos gases utilizados durante as etapas de redução do precursor, reação catalítica e calibração do sistema de análise	30
TABELA 11 – Especificações do reator de leito fixo.....	30
TABELA 12 – Especificações dos controladores de vazão.....	31
TABELA 13 – Especificações do sistema de aquecimento do reator (forno)	31
TABELA 14 – Especificações e parâmetros do sistema de análise (cromatógrafo)	31
TABELA 15 – Condições operacionais durante o pré-tratamento da alumina e a calcinação do precursor catalítico.....	33
TABELA 16 – Planejamento das diferentes vazões de gás para a realização dos testes catalíticos	37
TABELA 17 – Condições de temperatura e vazão na etapa de aquecimento do reator e redução do precursor catalítico	37
TABELA 18 – Concentrações dos gases na mistura padrão (White Martins).....	38
TABELA 19 – Fatores de calibração (F _c) para os gases do sistema.....	39

TABELA 20 – Concentrações dos reagentes na entrada do reator para diferentes temperaturas.....	39
TABELA 21 – Resultados da análise de BET e diâmetro de poros para as aluminas pré-tratada e in natura e para o catalisador reduzido.....	41
TABELA 22 – Concentração mássica total na alimentação do reator para diferentes temperaturas.....	48
TABELA 23 – Balanço material por unidade de volume em função do tempo de residência na temperatura de 1023,15 K.....	49
TABELA 24 – Balanço material por unidade de volume em função do tempo de residência na temperatura de 1073,15 K.....	49
TABELA 25 – Balanço material por unidade de volume na saída do reator em função do tempo de residência na temperatura de 1123,15 K.....	49
TABELA 26 – Coeficientes de dispersão do reator nas condições experimentais.	63
TABELA 27 – Viscosidade da mistura alimentada ao reator nas temperaturas estudadas	64
TABELA 28 – Difusividades moleculares dos componentes reacionais nas 03 temperaturas estudadas	65
TABELA 29 – Difusividades efetivas dos componentes reacionais nas 03 temperaturas estudadas.....	65
TABELA 30 – Critério de Mears para o CH ₄ em função do tempo de residência (<i>entrada do reator</i>).....	66
TABELA 31 – Critério de Mears para o CH ₄ em função do tempo de residência (<i>saída do reator</i>).....	66
TABELA 32 – Parâmetros do modelo cinético da reação de reforma do metano com CO ₂ (PACÍFICO (2004)).....	68
TABELA 33 – Valores das derivadas das concentrações para cada componente (superfície externa da partícula).....	70
TABELA 34 – Fatores de efetividade para as taxas de reação do metano e do CO ₂	70
TABELA 35 – Fatores de efetividade calculados para regime fortemente difusivo para a taxa de reação do CH ₄ (condições de entrada do reator)	70
TABELA 36 – Fatores de efetividade calculados para regime fortemente difusivo para a taxa de reação do CH ₄ (condições de saída do reator).....	71

TABELA I-1 – Parâmetros do modelo cinético da reação de reforma do metano com CO ₂ (PACÍFICO (2004)).....	90
--	----

SÍMBOLOS ALFABÉTICOS

Símbolo	Descrição	Unidade
C_i	Concentração molar da espécie i	mol/m ³
c_i	Concentração mássica da espécie i	g/m ³
$C_{i,b}$	Concentração do componente i do seio do gás	mol/m ³
$C_{i,s}$	Concentração do componente i na superfície externa da partícula	mol/m ³
D_{AB}	Difusividade molecular binária do componente i	cm ² /s
D_{ax}	Coeficiente de dispersão axial	cm ² /s
$D_{i-Ar, eff}$	Difusividade efetiva do componente i em Ar	cm ² /s
D_{Ki}	Difusividade de Knudsen do componente i	cm ² /s
d_p	Diâmetro da partícula de catalisador	m
k_1	Constante cinética da reação de decomposição do	mol/g _{cat} .s
k_2	Constante cinética da reação reversa de gás shift	(m ³) ² /g _{cat} .s.mol
k_3	Constante cinética da reação reversa de Boudouard	m ³ /g _{cat} .s
k_c	Coeficiente de transferência de massa	cm ² /s
K_{CH4}	Constante de equilíbrio de adsorção do metano	m ³ /mol
M_i	Massa molar do componente i	g/mol
Q	Vazão volumétrica	m ³ /s
r	Distância radial na partícula	m

Re	Número de Reynolds	-
$r_{i,ap}'$	Taxa de reação aparente do componente i	mol/g _{cat} s
r_i'	Taxa de reação do componente i	mol/g _{cat} s
r_p	Raio da partícula	m
S	Área da seção transversal do tubo	m ²
Sc	Número de Schmidt	-
Sh	Número de Sherwood	-
T	Temperatura	K
U	Velocidade intersticial	m/s
U_0	Velocidade superficial	m/s
W	Massa de catalisador	kg
X_i	Conversão da espécie i	-
Z	Distância axial no reator	m
ΔG°	Energia livre padrão	kJ/mol

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Descrição	Unidade
ρ_{cat}	Densidade do catalisador	g/cm^3
ρ_B	Densidade do leito catalítico	g/cm^3
α	Fase da alumina	=
γ	Fase da alumina	=
η	Fator de efetividade	=
μ	Viscosidade dinâmica	g/cm s
ε	Porosidade do leito	=
τ	Tempo de residência	kg s/m^3

RESUMO

Previsões de crescente disponibilidade de gás natural e de dióxido de carbono suscitam o interesse pela utilização desses gases. O gás natural tendo em sua composição elevado teor de metano indica possibilidade de processamento com dióxido de carbono via reforma catalítica para produções de hidrogênio e gás de síntese. Catalisadores de níquel ou de metais nobres suportados são indicados em termos de conversão e seletividade para gás de síntese nas reações de reforma do metano. Estudos precedentes (SANTOS,2003; PACÍFICO,2005) efetuaram processamentos em presença de catalisadores de níquel, seguidos de avaliações cinéticas. No presente trabalho, dando seqüência às pesquisas iniciadas, foram realizadas que incluíram operações do processo de reforma do metano em reator de leito fixo em presença de um catalisador de níquel, modelagem do processo e validação do modelo segundo simulações dos perfis de concentrações dos componentes do meio reacional. O desenvolvimento do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono envolveu experimentos de reforma em reator de leito fixo, na presença do catalisador de níquel ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), nas temperaturas de 1023,15K, 1073,15K e 1123,15K, sob pressão atmosférica. Formulou-se um catalisador com 6,41% em massa de níquel suportado em gama-alumina; colocou-se em operação de um reator catalítico piloto de leito fixo, processando-se a reforma do metano com dióxido de carbono com produções de monóxido de carbono, hidrogênio, água e carbono depositado sobre o catalisador. Nas três temperaturas de operação, procederam-se variações de vazão da fase gasosa (600 SmL/min a 2400 SmL/min), mantidas suas composições de alimentação ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 10:15:75$). Nas condições praticadas foram obtidas conversões de 40% a 90% do metano, 38% a 70% do dióxido de carbono, rendimentos de 43% a 73% em monóxido de carbono e 27% a 55% em hidrogênio. Um modelo pseudo-heterogêneo unidimensional do tipo dispersivo foi elaborado para a quantificação dos perfis de concentração dos componentes do processo de reforma do metano, tendo como base o mecanismo e a cinética de três etapas reacionais, incluindo a decomposição do metano e as reações reversas de Boudouard e *gás-shift*. As soluções numéricas das equações do modelo, em termos dos quatro principais componentes do processo, permitiram simulações dos perfis de concentração destes componentes. A validação do modelo foi desenvolvida comparando-se as concentrações obtidas experimentalmente com aquelas simuladas, recorrendo-se aos seguintes valores dos parâmetros: dispersão axial: $D_{ax} = 3,70$ a $7,90 \text{ cm}^2/\text{s}$; difusividade efetiva : $D_{i,ef} = 0,0019$ a $0,0069 \text{ cm}^2/\text{s}$, constantes cinéticas: $k_1 = 6,79 \cdot 10^{-2}$ a $8,61 \cdot 10^{-1} \text{ mol/gcat s}$, da reação de decomposição do metano; $k_2 = 9,89 \cdot 10^{-6}$ a $3,83 \cdot 10^{-4} (\text{m}^3)^2/\text{gcat s mol}$, da reação reversa de gás shift; $k_3 = 3,94 \cdot 10^{-4}$ a $1,32 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{gcat s}$, da reação reversa de Boudouard; $K_{\text{CH}_4} = 6,47 \cdot 10^{-3}$ a $1,12 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$, da decomposição do metano; $K_{eq} = 0,75$ a $1,07$, da reação reversa de *gás shift*.

Palavras chave: Reforma do gás natural, níquel, reator de leito fixo, modelagem.

ABSTRACT

The increasing natural gas availability due to new field findings and the disponibility of carbon dioxide has focused the attention of researchers on them. So, as natural gas has in its composition a high methane percentage, it may be reacted with carbon dioxide, via catalytic reforming, into hydrogen and syngas. Nickel or noble metal supported catalysts are usually employed to have a high conversion and selectivity. In syngas production. In earlier works (SANTOS, 2003; PACÍFICO, 2005) the reactions were performed in a differential reactor in the presence of Ni followed by kinetic evaluations. In the present work, the reactions were performed in a tubular fixed bed reactor in the presence of Ni supported catalysts. A model for the CO₂ reforming of methane process was proposed and it was then validated with the concentrations of the chemical species measured at the outlet of the reactor as a function of feed of the reagents. The dry reforming of methane experiments were performed in fixed bed catalytic (Ni/ γ -Al₂O₃) reactor at the temperatures of 1023.15K, 1073.15K and 1123.15K, under atmospheric pressure. The catalytic support had 6.41% of Ni in mass, the reform produced carbon monoxide, hydrogen, water and carbon deposited at the catalyst. At the operation temperatures the rates of gas feed was varied in the range of 600 SmL/min to 2400 SmL/min, the composition of the feed was maintained constant (CH₄:CO₂:Ar = 10:15:75). At the working conditions the conversion of methane was in the range of 40% to 90%, carbon dioxide in the range of 38% to 70% and the yields of carbon monoxide were in the range of 43% to 73% and of hydrogen in the range of 27% to 55%. To quantify the concentration profiles of the components of the process and having as a reference the following reaction network: decomposition of methane, and the reverse Boudouard and gas-shift reactions, a pseudo-heterogeneous one-dimensional dispersive model was proposed. From the numerical solutions of the equations of the model in terms of the four main species of the process simulations of their concentration profiles were obtained. The validation of the model was developed by comparing the concentrations obtained experimentally with the simulated, where the axial dispersion was in the range of $D_{ax} = 3.70$ to 7.90 cm²/s, effective diffusivity in the range of $D_{i,ef} = 0.0019$ to 0.0069 cm²/s, kinetic constants of methane decomposition reaction in the range of: $k_1 = 6.79 \times 10^{-2}$ to 8.61×10^{-1} mol/gcat s, kinetic constant of the reverse water gas-shift reaction in the range of $k_2 = 9.89 \times 10^{-6}$ to $8,61 \times 10^{-1}$ (m³)²/gcat s mol, kinetic constant of the reverse Boudouard reaction in the range of $k_3 = 3.94 \times 10^{-4}$ to 1.32×10^{-3} m³/gcat s, adsorption kinetic constant of the methane decomposition in the range of $K_{CH_4} = 6.47 \times 10^{-3}$ to 1.12×10^{-3} m³/mol, equilibrium constant of the reverse gas shift reaction in the range of $K_{eq} = 0.75$ to 1.07

Key words: natural gas reforming, nickel catalyst, fixed bed reactor, modeling.

INTRODUÇÃO

Inserido no contexto das transformações químicas do gás natural, tendo em vista produções de compostos intermediários ou finais, que agreguem valor a esta matéria prima, pesquisas têm optado pela via da reforma catalítica (TSIPOURIARI et al., 2001; ARMOR & MARTENAK, 2001; ROSTRUP-NIELSEN, 2002; SHAMSI & JOHNSON, 2003). Dentre os processos de reforma do gás natural, que incluem reformas a vapor, parcial e combinada, a reforma com dióxido de carbono, compondo esta última, faz objeto de iniciativas tomadas no Laboratório de Processos Catalíticos da UFPE, visando produções de gás de síntese e/ou hidrogênio (Projeto PREFGAS).

Previsões de crescente disponibilidade de gás natural associada à evolução quantitativa de fontes de emissões de dióxido de carbono suscitam o interesse pela utilização desses gases. A maior fonte de emissão de CO₂ na atmosfera é devido aos combustíveis fósseis com 73% distribuídos em carvão (41%), óleo (43%) e gás natural (16%). As principais fontes de emissão fósseis são a exaustão automotiva e as estações termoelétricas.

O uso industrial do dióxido de carbono prescinde de fontes localizadas deste composto. Devido a alta dispersão do CO₂ das fontes automotivas é difícil imaginar algum sistema prático para a reciclagem do CO₂. Por outro lado, vários processos estão evoluindo com a reciclagem dos gases provenientes das estações termoelétricas que além de serem fontes estacionárias fornecem gases a altas temperaturas. Fonte adicional e de caráter localizada destaca-se o CO₂ como co-produto da fermentação alcoólica nas destilarias autônomas e anexas às usinas. O gás natural tendo em sua composição elevado teor de metano indica possibilidade de processá-lo com dióxido de carbono via reforma catalítica. Esta rota tem característica de valorização em termos de seus produtos hidrogênio e gás de síntese. A produção de hidrogênio tem encontrado crescente importância nos últimos anos devido ao

aumento da demanda tanto para processos de refino do petróleo, tais como hidrotreatamento e hidrocrackeamento como para a petroquímica na produção de metanol, produção de óleo sintético, entre outros.

Os processos mais usados para a reforma do gás natural são a oxidação parcial, a reforma por vapor d'água e a reforma seca. A reforma por oxidação parcial ($\text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$) é usada na produção das olefinas e amônia via processo Fischer-Tropsch. A reforma a vapor ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}_2$) aplica-se a produção de parafinas pelo processo Fischer-Tropsch e para a produção de metanol. A reforma seca ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2 \text{H}_2$) tem potencial para ter seus produtos aplicados na obtenção de ácidos, aldeído fórmico e oxoálcoois.

As reações de reforma ocorrem em presença de sólidos catalíticos, tendo sido investigadas com diversos catalisadores de metais. Os metais do Grupo VIII suportados em óxidos são ativos para estas transformações, apresentando altas atividades e estabilidades. Catalisadores de níquel ou de metais nobres suportados (Rh, Ru, Pd, Pt, Ir) têm apresentado bons desempenhos em termos de conversão e seletividade para gás de síntese nas reações de reforma do metano. Os catalisadores com metais nobres são menos sensíveis à formação de coque comparados aos catalisadores de níquel. Entretanto considerando o alto custo dos metais nobres é mais prático desenvolver catalisadores de níquel suportados que apresentam estabilidade operacional (WANG E LU, 1996).

A reforma seca do metano, com dióxido de carbono, vem recebendo um grande interesse por produzir o gás de síntese com uma razão H_2 / CO em torno de 1, adequado para processos de síntese específicos, tal como a produção de álcoois. A alternativa da reforma com o CO_2 pode fornecer um gás de síntese com alta eficiência por conversão em hidrocarbonetos. Adicionalmente por causa da alta endotermicidade da reação, ela pode ser usada na transferência de energia solar para energia química.

Referenciando-se ao metano, componente principal do gás natural, foram empreendidos estudos de caracterização de seus processamentos em presença de catalisadores de níquel (SANTOS, 2003), seguidos de avaliações cinéticas (PACÍFICO, 2005), as quais deram origem às simulações de comportamentos operacionais do processo de reforma em reatores de leito fixo e leito fluidizado.

Relativos a uma terceira etapa do projeto referido, se colocam os objetivos do presente trabalho, envolvendo operações do processo de reforma do metano em reator de leito fixo em presença de um catalisador de níquel, modelagem do processo e validação do modelo segundo simulações dos perfis de concentrações dos componentes do meio reacional.

A presente Dissertação de Mestrado apresenta resultados experimentais e discussão destes em forma de constatações, procedendo suas avaliações segundo modelos elaborados e validados, em decorrência de simulações das operações praticadas. O conjunto de métodos, técnicas e procedimentos experimentais está descrito neste texto, complementado por formulações de modelos descritivos dos comportamentos dos componentes químicos envolvidos no processo de reforma do metano com dióxido de carbono.

1. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo abrange a importância da produção do gás de síntese e os diversos processos de reforma do metano (gás natural), suas características técnicas e econômicas. No contexto da reforma com CO₂, a demanda atual e as fontes potenciais de dióxido de carbono são abordadas. Apresentam-se também estudos relativos à termodinâmica das reações que compõem o modelo cinético, suportes e catalisadores do processo, modelagem cinética e de reatores de leito fixo.

1.1. PRODUÇÃO E PERSPECTIVAS PARA O APROVEITAMENTO DO GÁS NATURAL NO BRASIL

Segundo o Ministério das Minas e Energia (1992), a expectativa é de que o gás natural tenha uma participação de 12% na matriz energética brasileira até o ano de 2010, atualmente ele representa cerca de 7,5%. Este planejamento é baseado nas reservas nacionais e na disponibilidade de gás de países vizinhos, como a Argentina e Bolívia. A demanda de gás natural deve provir principalmente da introdução deste como combustível industrial, da construção de plantas termoelétricas, da ampliação das aplicações domésticas deste produto e da sua utilização como combustível veicular (FERNANDES et al., 2005). No tocante a sua utilização para a produção de eletricidade em termoelétricas, é importante salientar os problemas de poluição ambiental potenciais que devem decorrer pela emissão de gases de efeito estufa, como o CO₂. Assim sendo, a implementação de tecnologias de aproveitamento de gases efluentes tornam-se importantes e os processos de reforma do gás natural que combinem a utilização do dióxido de carbono ganham mais importância.

1.2. OS PROCESSOS DE CONVERSÃO DO GÁS NATURAL E A IMPORTÂNCIA DO GÁS DE SÍNTESE

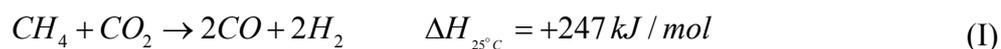
Os processos de conversão de gás natural podem ser divididos em dois tipos: processos de conversão direta e processos de conversão indireta. Os processos de conversão direta transformam o gás natural em substâncias de maior peso molecular. Entretanto, a alta estabilidade da molécula de metano leva a dificuldades de produção, e portanto a pesquisas com novos catalisadores e equipamentos, o que faz com que esta tecnologia ainda esteja em fase de amadurecimento. A rota direta tem o objetivo de produzir olefinas (etileno e acetileno), álcool (metanol) e aromáticos (benzeno, naftaleno e tolueno). Os processos de conversão indireta são aqueles que se propõem a produzir inicialmente o gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) que posteriormente será utilizado na produção de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch. FERREIRA et al. (2003) informam que o processo de produção do gás de síntese representa 50% do custo de uma planta GTL (“Gas To Liquids”). O metano pode ser convertido em gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) através da reforma a vapor, reforma com CO_2 , oxidação parcial ou uma combinação delas, como apresentados nos tópicos seguintes. O gás de síntese também pode ser utilizado na produção de metanol e oxo-álcoois e a partir destes, inúmeras outras substâncias, como ilustra a Tabela 1. A produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese gera combustíveis com índice zero de enxofre, baixa aromaticidade, o que torna o processo interessante pelo seu baixo potencial poluidor.

Tabela 1: Rotas de obtenção de substâncias a partir do gás de síntese.

1ª Geração	2ª Geração	3ª Geração	4ª Geração	5ª Geração
			Ácido monocloracético	CMC
		Ácido Acético	Acetato de vinila	2,4 Diclorofenol Poliacetato de Vinila Álcool polivinílico
Gás de Síntese	Metanol		Acetato de metila	Anidrido acético Acetato de celulose Ácido acetil-salicílico
			Ácido glicólico	Etilenoglicol
		Formaldeído	Pentaeritritol	
			Propionato de metila	Metacrilato de metila
		Formiato de metila	Ácido Fórmico	
		Eteno		
		Cloreto de metila		
	Álcoois OXO	Ésteres	Plastificantes	
		Ácido cianídrico	Acrilonitrila	Metacrilato de metila
		Ácido nítrico	Ácido oxálico	
			Nitrato de amônia	
Hidrogênio	Amônia	Anilina		
		Carbamato de amônia	Uréia	Ácido ciânico
		Etanolaminas		Melamina
	Ciclohexano	Ácido adípico	Adiponitrila	
			Caprolactama	

1.2.1. REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

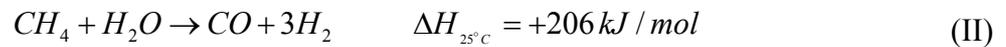
Este processo começou a ser pesquisado nos anos 20 e foi primeiramente proposto por Fischer & Tropsch. A reforma do metano com CO₂ pode ser representada por uma equação geral, como segue.



A produção de gás de síntese pela reação acima traz a vantagem de permitir uma relação teórica CO/H₂ = 1, sendo esta razão importante na produção de oxo-álcoois. Claramente percebe-se que este processo é altamente endotérmico, requerendo grandes quantidades de energia.

1.2.2. REFORMA A VAPOR DO METANO

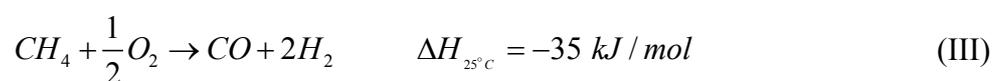
Constitui-se de uma tecnologia já amadurecida e é largamente utilizada na produção de gás de síntese. Pode ser representada pela seguinte equação química:



É um processo que requer, tal qual a reforma com CO_2 , elevadas temperaturas e, adicionalmente, é necessário gerar vapor d'água a altas pressões no sentido de favorecer H_2 e CO no equilíbrio. Ademais, aqui há o problema de uma elevada razão H_2/CO e uma baixa seletividade para o monóxido de carbono.

1.2.3. OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

É um processo de reforma não catalítica que opera na faixa de temperatura de $1200-1500^\circ C$ e a altas pressões ($+140\text{bar}$). A exotermicidade deste processo é aparentemente uma vantagem sobre os outros, no entanto traz as dificuldades em se trabalhar com misturas CH_4/O_2 em altas temperaturas, além da necessidade de uma unidade de separação do oxigênio do ar. *O custo da planta de separação do oxigênio do ar representa 30 % do custo da unidade de reforma* (FERREIRA et al., 2003). Por outro lado, é uma rota de produção de gás de síntese que mitiga o carbono depositado sobre a superfície do catalisador. Este processo traz uma vantagem adicional sobre a reforma a vapor pelo fato de produzir gás de síntese com uma relação teórica de $H_2/CO = 2$, sendo esta a ideal para a produção de hidrocarbonetos líquidos na síntese de Fischer-Tropsch. Geralmente pode ser representado pela equação a seguir.



1.2.4. REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO

É um processo de reforma catalítica do metano que utiliza vapor e oxigênio para produzir gás de síntese. VOSLOO (2001) especifica que a razão carbono para vapor, normalmente conhecida pela sigla S/C (*Steam to Carbon ratio*) utilizada neste processo é geralmente maior que 1.3, o que acarreta uma razão H₂/CO em torno de 2.5, a qual é superior aquela requerida para a síntese de Fischer-Tropsch (H₂/CO = 2). Apesar de razões S/C menores que 1.3 não serem comercialmente utilizadas, empresas como a SASOL e a Haldor Topsoe tem realizado testes com menores S/C.

1.2.5. REFORMA COMBINADA

Este processo combina a reforma a vapor e a autotérmica no sentido de obter-se uma maior eficiência energética comparada a qualquer destes processos operados individualmente. *Embora possua um projeto mais econômico que o da reforma a vapor, é mais oneroso que a reforma autotérmica e neste caso a escolha dependerá do preço do gás natural* (VOSLOO (2001)).

1.3. FONTES E USOS POTENCIAIS DO DIÓXIDO DE CARBONO

Através da análise da Tabela 2, percebe-se que em 1998 os combustíveis fósseis, ou seja, o petróleo, o gás natural e o carvão, respondiam por cerca de 60% das fontes de energia primária na matriz energética brasileira. Provavelmente, pelo crescente aumento da utilização de gás natural no país, este percentual tenha aumentado nos últimos anos. Este fato repercute claramente nas emissões de CO₂ e na possibilidade de desenvolver tecnologias de aproveitamento deste gás.

Tabela 2: Energia primária – Estrutura da oferta – 1998. Fonte: Baseado no Balanço Energético Nacional – 1999; adaptado no INEE, 2000.

Setor Energético Primário	10 ⁶ tep*	Participação (%)
Fósseis	102983	59,3
Petróleo	84016	48,4
Gás Natural	6645	3,8
Carvão	12322	7,1
Lenha comercial/outra biomassa	16707	9,6
Cana-de-açúcar	25063	14,4
Hidrelétrica	27500	15,8
Nuclear	1494	0,9
Total	173747	100,0

* Instituto Nacional de Eficiência Energética.

* tonelada equivalente de petróleo (1 tep = 10,8 Gcal).

Uma forma de se avaliar a eficiência energética, particularmente no setor de combustíveis fósseis, é comparar o crescimento do consumo de energia com a evolução do Produto Interno Bruto (PIB). A Figura 1 mostra a evolução da relação entre o consumo final de combustíveis fósseis (por setor) e o PIB, percebe-se um franco crescimento a partir de meados dos anos 90.

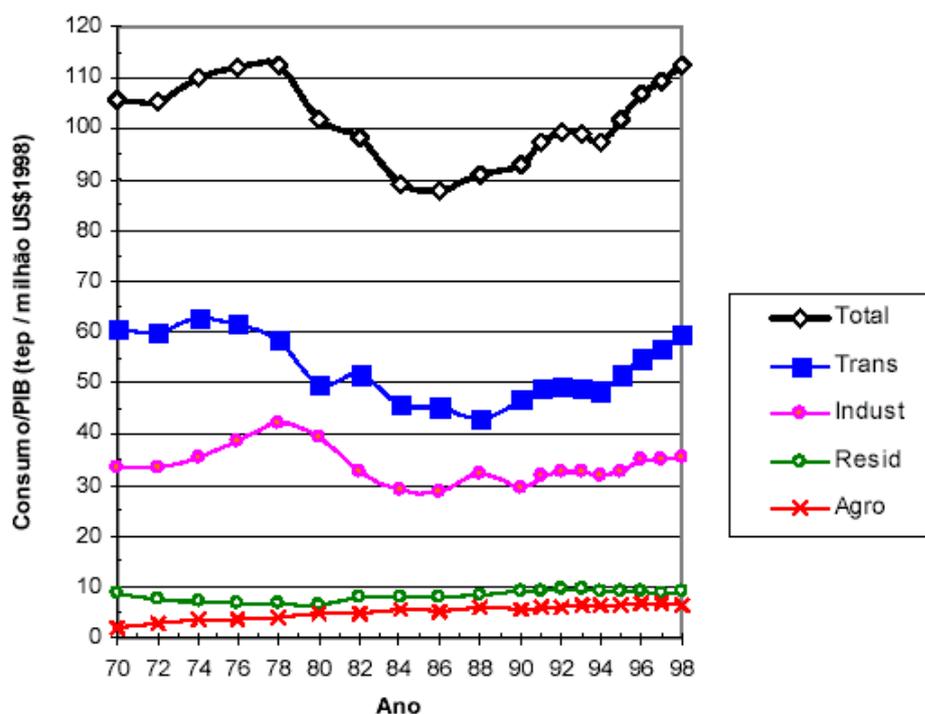


Figura 1: Evolução da relação entre o consumo final de combustíveis fósseis e o PIB total no Brasil. Fonte: Baseado no Balanço Energético Nacional – 1999; adaptado no INEE, 2000.

O reflexo deste crescimento no consumo de energia fóssil é sugerido pela Figura 2, que representa a relação entre a geração de carbono, proveniente do CO₂ e o PIB, ou seja, C/PIB, de 1970 até 1998.

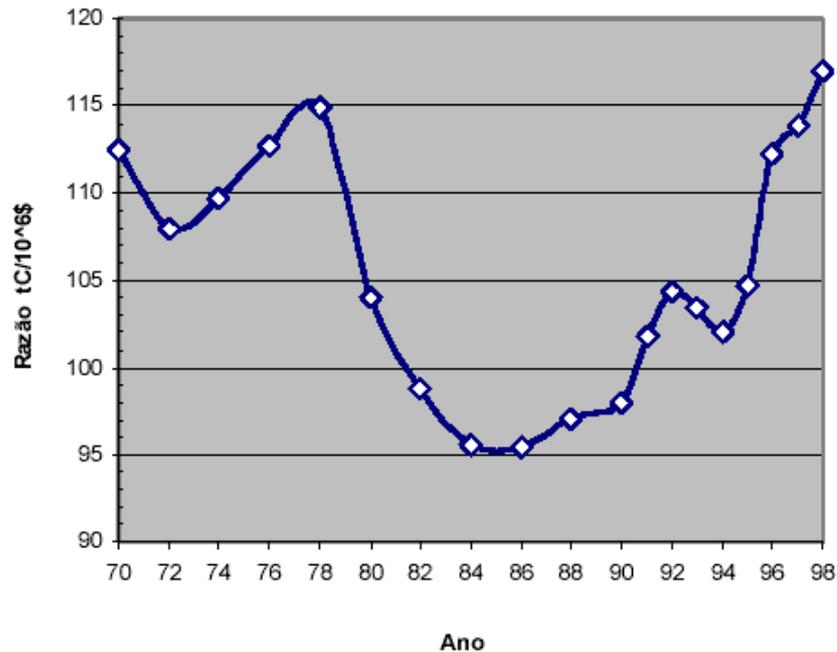


Figura 2: Evolução da relação entre as emissões de CO₂ e o PIB total no Brasil. Fonte: Baseado no Balanço Energético Nacional – 1999; adaptado no INEE, 2000.

No cenário das emissões de CO₂ pela queima de combustíveis fósseis, a Tabela 3 indica uma participação de 87,4% das emissões causadas pelo consumo final de combustíveis, e deste montante 29% devido aos processos industriais. Percebe-se que uma diminuição das emissões de CO₂ na atmosfera deve advir da utilização de tecnologias alternativas, principalmente no setor de transportes e industrial. No setor industrial, os processos de reforma já citados surgem como importantes processos que podem ser integrados às plantas convencionais de produção.

Tabela 3: Emissões de CO₂ dos combustíveis fósseis por setor – 1998. Fonte: Baseado no Balanço Energético Nacional – 1999; adaptado no INEE, 2000.

Setor	Emissões (10 ⁶ ton C)	Participação (%)
Residencial	5,28	6,7
Comercial	0,53	0,7
Público	0,52	0,7
Agropecuário	3,83	4,9
Transportes	35,45	45,2
Indústria	22,85	29,2
Consumo Final de Combustíveis	68,45	87,4
Geração elétrica	3,16	4,0
Outras transformações e perdas	6,74	8,6
Consumo Energético Bruto	78,35	100,0

Certamente, o consumo mundial de CO₂ é muito menor que a sua geração, representando uma pequena proporção das emissões. Dessa forma, o consumo atual não representa impacto sobre a diminuição das emissões de gases de efeito estufa. O dióxido de carbono tem, entre outras, as seguintes aplicações:

- (i) produção de uréia na indústria de fertilizantes;
- (ii) produção de metanol;
- (iii) carbonatação de bebidas;
- (iv) preservação de alimentos através do processo de sublimação do “gelo seco”;
- (v) aditivo para o oxigênio medicinal, com o objetivo de estimular a respiração;
- (vi) usado em mistura com óxido de etileno em processos de esterilização para diminuir riscos de explosão;
- (vii) na indústria metalúrgica para gerar atmosferas inertes.

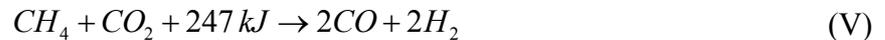
É provável que os combustíveis fósseis podem continuar sendo uma proeminente fonte de energia no século 21. No sentido da diminuição das emissões haverá um crescente interesse no uso do CO₂ pela indústria. Encontrar aplicações para o

aproveitamento do CO₂ excedente é uma tarefa essencial sob os pontos de vista econômico e ecológico. EDWARDS (1995) destaca 03 reações como usos potenciais do dióxido de carbono:

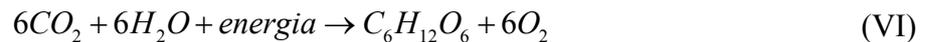
Gasificação do carbono:



Reforma do metano:



Fotossíntese:



Como se pode observar pelas reações anteriores, são processos que requerem uma grande quantidade de energia para serem mantidos. Então se a fonte supridora de energia para qualquer destes processos é a queima de um combustível fóssil, haverá formação de CO₂ de qualquer forma, e esta quantidade precisa ser levada em consideração no balanço de massa global para o CO₂.

Ainda do ponto de vista energético, é necessário considerar a energia requerida para iniciar os processos de aproveitamento de CO₂, ou seja, se ela é oriunda de um combustível fóssil então é necessário saber se há realmente uma viabilidade energética do processo geral. O uso de uma fonte de energia renovável, como a energia de biomassa, solar ou nuclear, poderia representar uma alternativa mas requer ainda grandes desenvolvimentos em processos e catalisadores específicos, como destaca novamente EDWARDS (1995). Já são bem conhecidas as propostas de sistemas de armazenagem e transporte de energia que poderiam utilizar a energia solar para iniciar o processo de reforma do metano, gerar

energia por uma posterior reação exotérmica e realimentar o processo com os gases iniciais, como mostrado na Figura 3.

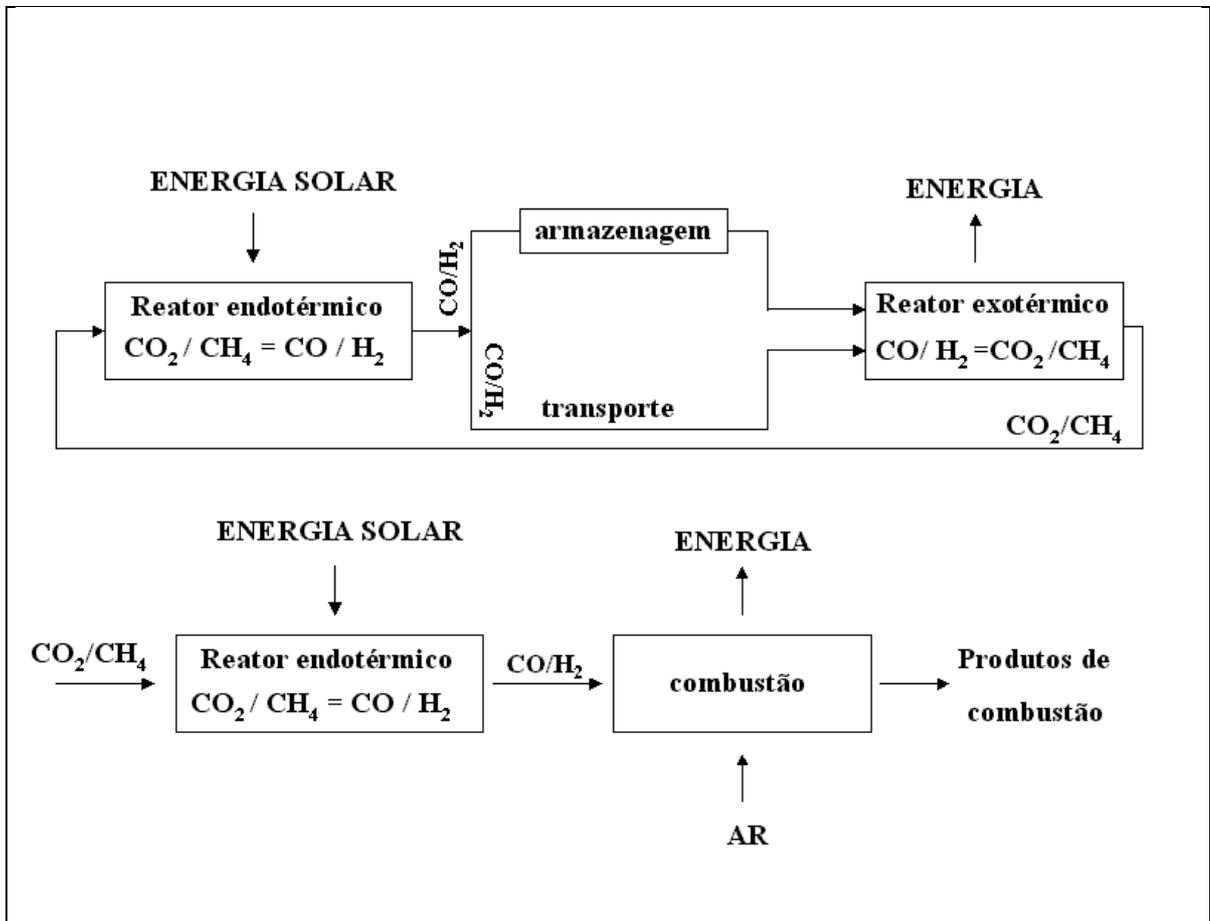
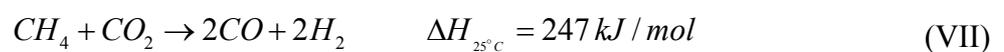


Figura 3: Conceitos de sistemas de armazenamento e transporte de energia pelo aproveitamento da energia solar e uso da reforma do CH₄ com CO₂ (Termochemical Heat Pipe, TCHP).

1.4. A TERMODINÂMICA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM CO₂

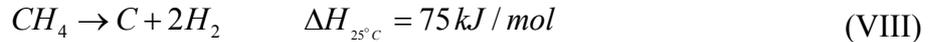
A termodinâmica da reação teórica global de reforma do metano com CO₂ prevê que esta reação seja endotérmica, ou seja:



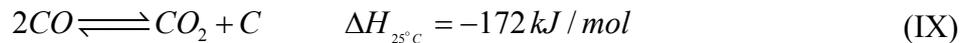
A espontaneidade desta reação segue a seguinte expressão da energia livre de Gibbs:

$$\Delta G^0 (J/mol) = 61770 - 67,32T$$

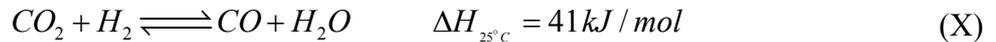
Sendo que para as reações de decomposição do metano, de Boudouard e reversa de água-gás-shift (WANG et al., 1996), têm-se as seguintes entalpias e energias livres de Gibbs:



$$\Delta G^0 (J/mol) = 21960 - 26,45T \quad (1)$$



$$\Delta G^0 (J/mol) = -39810 + 40,87T \quad (2)$$



$$\Delta G^0 (J/mol) = -8545 + 7,84T \quad (3)$$

Ainda segundo WANG & LU (1996), calculando as temperaturas limite para a ocorrência das reações citadas, ou seja, considerando $\Delta G^0=0$, concluíram a Tabela 4.

Tabela 4: Limites teóricos inferiores e superiores de temperatura para a ocorrência das reações em estudo.

	Reações			
	VII ^a	VIII ^a	IX ^b	X ^b
Temperatura (°C)	640	557	700	820

^alimite inferior ^blimite superior

Com base na tabela anterior, percebe-se que acima de 820°C as reações de Boudouard e reversa de gás shift não poderão ocorrer, enquanto que entre 557°C e 700°C a deposição de carbono ocorrerá tanto pela decomposição do metano como pela reação de Boudouard.

1.5. A INFLUÊNCIA DAS PRESSÕES PARCIAIS DOS REAGENTES

TSIPOURIARI et al. (2001), trabalhando com o catalisador Ni/La₂O₃ estudaram os efeitos das pressões parciais de CH₄ e CO₂ na alimentação do reator e deduziram que a taxa de reação é fortemente afetada pela variação da pressão parcial de CH₄ (Figura 4). Em

contrapartida, variando a pressão parcial de CO_2 há um forte aumento da taxa de reação no intervalo de 0-10 kPa da pressão de CO_2 , mantendo-se praticamente constante em seguida (Figura 5). Conclui-se que a taxa de reação é mais sensível à variação da pressão parcial do metano.

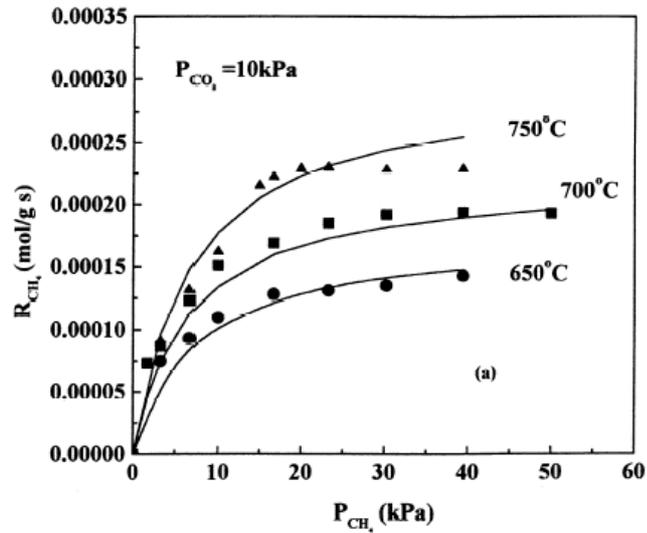


Figura 4: Taxa de reação de reforma do metano em função da pressão parcial de CH_4 para diferentes temperaturas.

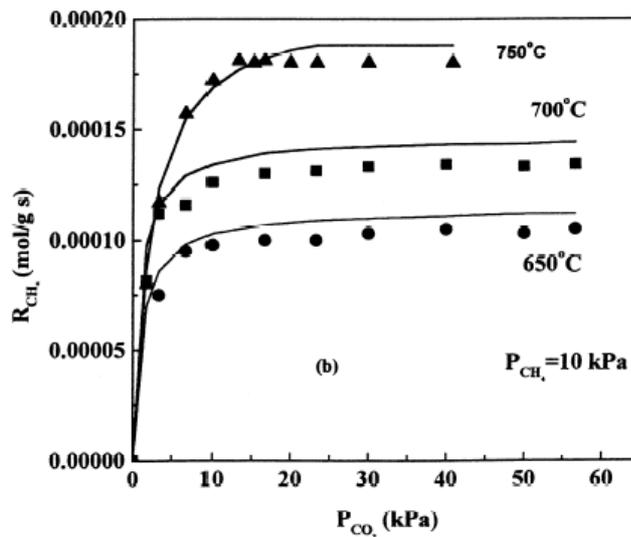


Figura 5: Taxa de reação de reforma do metano em função da pressão parcial de CO_2 para diferentes temperaturas.

Ainda dos resultados obtidos por SHAMSI & JOHNSON (2003) foi concluído que a água praticamente desaparece em temperaturas acima de 900°C. Altas concentrações de água produzem baixas relações H₂/CO.

1.6. SUPORTES E CATALISADORES UTILIZADOS NA REFORMA SECA DO METANO

A área de pesquisa em catalisadores para a reação de reforma seca do metano vem sendo bastante estudada no sentido de desenvolver catalisadores com elevada atividade e resistência a desativação. Neste contexto, são importantes as escolhas do método de preparação do catalisador, do teor do metal incorporado e do suporte catalítico.

Em testes realizados com vários tipos de metais, ROSTRUP-NIELSEN & HANSEN (1993) observaram a não formação de filamentos de carbono nos catalisadores de metais nobres. Ao contrário o catalisador a base de Ni apresentou alta suscetibilidade à deposição de carbono, como pode ser observado na Figura 6.

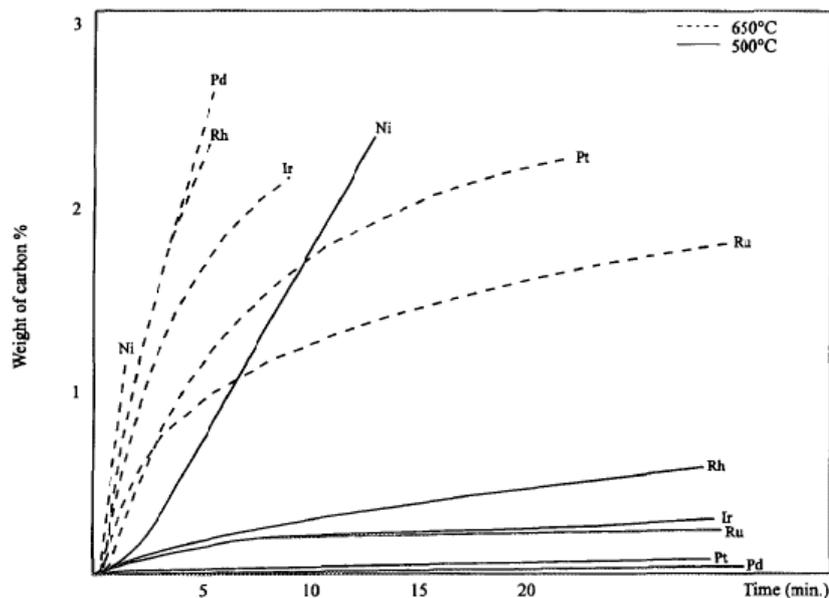


Figura 6: Medidas das taxas de formação de carbono com o tempo através de análises de TGA.

Em um estudo mais completo, FERREIRA-APARICIO et al. (1998), estudaram diferentes tipos de metais suportados em SiO_2 e $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Entre os metais Co, Ni, Ru, Rh, Ir e Pt, aqueles que demonstraram uma maior atividade foram Rh e Ni suportados em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação na temperatura de 450°C até 750°C . Entre todos os catalisadores testados, Ni, Co e Rh aparecem como os mais resistentes à desativação na faixa de temperatura de 400°C até 750°C .

Neste sentido, HALLICHE et al. (1996), trabalhando com catalisadores de Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificados por Fe, Co, Cu e Ce demonstraram que a atividade do catalisador depende da natureza do metal adicionado e da razão CH_4/CO_2 . A ordem de atividade encontrada foi Ni, Ni-Co, Ni-Ce > Ni-Cu >> Ni-Fe. O efeito do aditivo é atribuído a sua interação com o níquel suportado.

Catalisadores promovidos com terras raras vêm sendo estudados, com o objetivo de minimizar a deposição de carbono. TOMISHIGE et al. (1998) testando 03 tipos de catalisadores promovidos com Mg e MgO: 3% Ni/MgO, NiO- Al_2O_3 (3% mol Ni) e $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$. Este último não mostrou deposição de carbono na reação de reforma do metano e apresentou o mais baixo nível tanto na reação de decomposição do metano quanto no desproporcionamento do CO na temperatura de 500°C e tempo de reação de 120 min, sendo o maior coqueamento encontrado no caso da decomposição do metano, como também constatado por WANG & LU (1998) a partir de testes reativos envolvendo estas duas reações de formação de carbono. É importante ressaltar ainda nos resultados de TOMISHIGE et al. (1998), que o nível de coqueamento atinge um patamar em torno de 30 min e mantém-se praticamente constante ao longo do tempo no caso da reação desenvolvida com o catalisador $\text{Ni}_{0,03}\text{Mg}_{0,97}\text{O}$ para a reação de desproporcionamento do CO. Este fato pode ser atribuído à reversibilidade desta reação (WANG & LU, 1998). Os

testes também revelaram que a habilidade do CO₂ de inibir o coqueamento é tanto maior quanto maior for a basicidade do suporte e a dispersão do Ni na superfície do catalisador.

O suporte catalítico desempenha um importante papel na deposição de carbono. TAKENAKA et al. (2001) estudaram o efeito da natureza do suporte sobre a resistência de catalisadores de Ni ao coqueamento durante a reação de decomposição do metano na temperatura de 500°C. Os resultados demonstraram que há uma forte dependência da natureza do suporte na deposição de carbono. O trabalho resultou na seguinte seqüência de suportes na resistência à deposição:



Entre as diferentes fases cristalinas que a alumina pode assumir, a gama-alumina é aquela que desperta um maior interesse no campo da preparação de catalisadores, devido a sua elevada área superficial, comparativamente a forma alfa. Desta forma, estudos no sentido de determinar as condições de transição das fases alfa-gama têm sido estimulados (CASTRO, 2005). A matéria-prima para a produção da alumina é a bauxita (óxido de alumínio hidratado). O beneficiamento da bauxita é baseado no processo Bayer, primordialmente desenvolvido para a produção de alumínio. Neste processo, o hidróxido de alumínio formado pela adição de soda cáustica ao minério é separado das impurezas (Fe₂O₃, TiO₂, SiO₂) e aquecido a 1200°C para a formação da α-alumina. Durante o aquecimento, o hidrato pode passar por uma seqüência de transições de fase, dependendo do seu grau de hidratação. Segundo STUMPF et al. (1949) esta seqüência seria a mostrada na Figura 7, onde aparecem as possíveis fases formadas em função da temperatura. CASTRO (2003) especifica ainda que as temperaturas de transformação de fase são

dependentes da taxa de aquecimento, atmosfera, tamanho e pureza das partículas do hidrato.

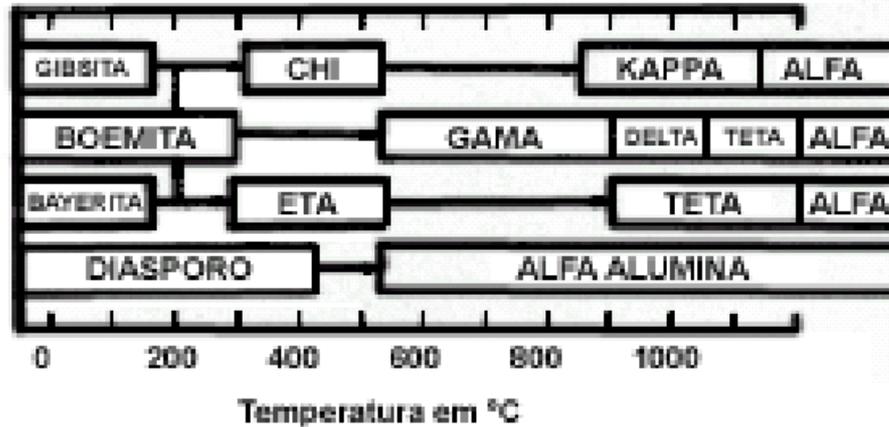


Figura 7: Seqüência de desidratação de hidratos de alumina. Fonte: STUMPF et al. (1949).

São muitas as referências acerca da influência do teor de metal incorporado sobre a suscetibilidade a desativação por deposição. RUCKENSTEIN & WANG (2002) utilizaram o catalisador $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sob diferentes condições de calcinação e teor de metal incorporado. Neste trabalho foi encontrado que a desativação do catalisador é fortemente dependente da temperatura de calcinação e do teor de metal impregnado. Notou-se que para elevados teores do metal (>12%) a desativação foi bastante pronunciada. Entretanto, para 2% de Co houve forte desativação nas temperaturas de calcinação de 500°C (devido ao coqueamento), e 1000°C (supostamente devido à oxidação dos sítios ativos). A influência do teor de Ni sobre a deposição de carbono em catalisadores de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi estudada por WANG & LU (1998) em testes de termogravimetria (TGA), e constatou-se uma deposição de 10% sobre a massa total para o catalisador de $\text{Ni}(2\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, na temperatura de 700°C durante 2h de reação, enquanto para o catalisador $\text{Ni}(12\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ houve um aumento de 140% sobre a massa total nas mesmas condições.

1.7. DEPOSIÇÃO DE CARBONO NA REFORMA SECA DO METANO

Como foi visto, a deposição de carbono na superfície do catalisador tem origem nas reações de Boudouard e de decomposição do metano. Em contrapartida, há indícios de que em determinadas condições, a reação reversa de Boudouard pode ser importante na remoção de depósitos carbonáceos da superfície catalítica.

Em estudo experimental, KROLL et al. (1997) desenvolveram o mecanismo da reforma do metano com CO_2 sobre catalisador Ni/SiO_2 e verificaram o consumo de carbono depositado na superfície catalítica pela reação reversa de Boudouard.

WANG & LU (1998), utilizando catalisadores de Ni suportado em gama-alumina evidenciam que uma das razões para a desativação deste tipo de catalisador é uma menor energia de ativação para a reação de deposição de carbono comparativamente aos catalisadores Ni/SiO_2 e Ni/MgO . Ainda neste trabalho, utilizando o catalisador $\text{Ni(5\%)/gama-alumina}$, estudou-se o comportamento, quanto a deposição de carbono, das reações de decomposição do metano e gasificação de carbono (reversa de Boudouard), na faixa de temperatura de 500-700°C. Verificou-se que tanto a deposição quanto a gasificação são dependentes da temperatura, apresentando o comportamento apresentado nas Figura 8, (a) e (b). Pela análise das figuras citadas, os autores sugerem que a reação de desproporcionamento do CO (reação de Boudouard), apresenta-se mais elevada na temperatura de 650°C, devido ao aumento da formação de coque a partir de 40 min. Em contrapartida, a gasificação é mais evidenciada na temperatura de 550°C. Em resumo, o estudo mostra que ambas as reações mostram-se importantes na deposição de carbono no intervalo de temperatura de 600-700°C.

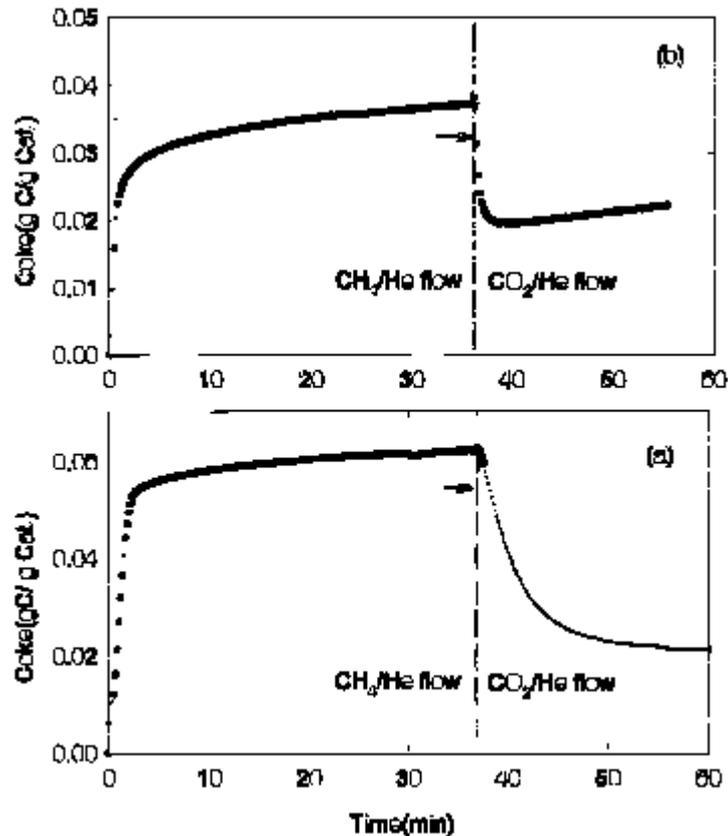


Figura 8: A formação de coque a partir da reação de decomposição do metano e sua gasificação pela reação reversa de Boudouard, (a) 550°C, (b) 650°C.

No mesmo trabalho WANG & LU (1998) mostraram que a deposição de carbono varia significativamente com a proporção dos reagentes na alimentação do reator. Os autores reportaram que enquanto a deposição de carbono é diretamente proporcional a concentração de metano na alimentação, o aumento da concentração de CO₂ tem um efeito positivo na estabilidade do catalisador.

CHEN et al. (2001) trabalharam com um catalisador industrial Ni (11%)/(CaO) α -Al₂O₃, e testaram a influência da pressão de reação na temperatura de 650°C nas pressões absolutas de 0,5 mPa e 0,1 mPa. Verificou-se uma dependência da deposição de carbono com a pressão de reação.

ARMOR & MARTENAK (2001) comprovaram a partir de seus experimentos de micro-balanços de massa que a pressão de reação afeta substancialmente a deposição de

carbono na superfície do catalisador. A formação de carbono é rapidamente acelerada pelo aumento da pressão do reator até 100 psig.

Ainda SHAMSI & JOHNSON (2003) estudaram o efeito da pressão e temperatura de reação na deposição de carbono a partir de cálculos termodinâmicos envolvendo a reação de decomposição do metano e a reação de Boudouard. Os resultados demonstraram que a deposição oriunda da reação de decomposição do metano aumenta com a temperatura e diminui com o aumento da pressão do sistema. Ainda neste estudo verificaram um comportamento inverso para a reação reversa de Boudouard e que para temperaturas acima de 750 °C a 1 atm de pressão a deposição devida a esta reação cai rapidamente. Os mesmos autores, em estudo experimental com carbono radioativo, utilizando alimentação equimolar de CH₄/CO₂, constataram que em altas pressões as reações em questão contribuem igualmente na deposição e que a baixas pressões a deposição é comparativamente insignificante e oriunda principalmente da reação de Boudouard.

1.8. O PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

A reforma do metano com CO₂ foi pouco estudada em escala piloto. Referências de estudos de modelagem de reatores de leito fixo, bem como cálculos de fatores de efetividade para a partícula catalítica, são encontradas para outros tipos de reforma, como a oxidação parcial, a reforma a vapor e a reforma combinada. Felizmente, estes estudos de modelagem e operação de reatores podem ser estendidos para o processo de reforma seca.

1.8.1. O MODELO CINÉTICO DA REAÇÃO DE REFORMA DO CH₄ COM CO₂

A reação global da reforma do metano com CO₂ é representada como:



Segundo MARK et al. (1997) a reforma do metano consiste de uma complexa rede de reações, mostrada a seguir:

Tabela 5: Conjunto de reações que compõem a reforma do metano com CO₂.

Reação	Descrição	
$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	Reação reversa de água-gás-shift	(XII)
$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$	Metanação	(XIII)
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	Reforma a vapor do metano	(XIV)
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	Reação reversa de Boudouard	(XV)
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	Decomposição do metano	(XVI)
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	Gasificação do carbono	(XVII)

Os mesmos consideram dois grupos de reações estequiometricamente independentes a partir das reações acima, a saber: (XI), (XII) e (XVII) ou (XII), (XV) e (XVI). A partir deste trabalho, PACÍFICO (2004) modelou a cinética da reação de reforma do metano com CO₂ utilizando as reações (XII), (XV) e (XVI), determinando os parâmetros cinéticos e de adsorção a partir de uma otimização com dados experimentais de um reator de leito diferencial. PACÍFICO (2004) utilizou um modelo de Langmuir-Hinshelwood para representar a taxa de reação do metano. Além disso, considerou que nas suas condições de reação, a reação reversa de Boudouard é praticamente irreversível e, adicionalmente, que a reação reversa de água-gás-shift é homogênea, ou seja, que o CO₂ não adsorve na superfície metálica do catalisador. As reações do modelo podem ser representadas como na Tabela 6.

Tabela 6: Conjunto de reações utilizado no modelo proposto por PACÍFICO (2004).

Reação	Característica	
$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	Homogênea	(XVIII)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Heterogênea não catalítica	XIX
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	Catalítica	XX

Desta forma, as taxas de reação do metano e do CO_2 , na reação reversa de Boudouard e na reversa de água-gás-shift foram usadas, respectivamente, na seguinte forma:

$$r_{CH_4}' = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (4)$$

$$r_{CO_2}' = k_3 C_{CO_2} \quad (5)$$

$$r_{CO_2}' = k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (6)$$

A partir da otimização foram calculadas as constantes cinéticas e a constante de adsorção do metano.

1.8.2. A MODELAGEM DO PROCESSO EM REATOR DE LEITO FIXO

A modelagem de um reator de leito fixo deve prever com a precisão necessária os efeitos de perturbações que venham a ocorrer durante a operação do equipamento. Estas perturbações podem ser mudanças de temperatura, de vazão, ou pressão do sistema, ou até mesmo do diâmetro de partícula que está sendo utilizado. Em relação aos modelos, geralmente pode-se escolher entre duas formas de abordagem: o modelo pseudo-homogeneo e o heterogêneo. *O primeiro não leva em consideração explicitamente a presença da partícula catalítica* (FROMENT & BISCHOFF, 1990), e utiliza um fator de correção para o efeito transferência de massa interna, o fator de efetividade. O modelo

heterogêneo é formado por equações de balanço de massa distintas para o fluido e para a partícula.

FROMENT & BISCHOFF (1990) e FOGLER (1999) sugerem um modelo unidimensional pseudo-heterogêneo e dispersivo para reações catalíticas em reatores de leito fixo em estado estacionário, mostrado a seguir.

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_i}{dZ^2} - U_i \frac{dC_i}{dZ} - r_{i,ap} = 0 \quad (7)$$

Sendo D_{ax} o coeficiente de dispersão axial para um dado componente da mistura reacional. FROMENT & BISCHOFF (1990) reportam ainda que o efeito da dispersão axial é negligenciável quando o comprimento do leito excede 50 vezes o diâmetro da partícula.

Para o cálculo do coeficiente de dispersão axial, RUTHVEN (1984) traz a seguinte expressão:

$$D_{ax} = \gamma_1 D_m + 2\gamma_2 r_p U_i \quad (8)$$

Sendo D_m o coeficiente de difusão molecular do componente, r_p o raio da partícula e U_i a velocidade intersticial. O termo de tortuosidade do leito, γ_1 , pode ser dado por:

$$\gamma_1 = 0,45 + 0,55\varepsilon \quad (9)$$

Sendo ε é a porosidade do leito.

Uma determinação gráfica da dispersão axial é apresentada por FOGLER (1999), como pode ser visto na Figura 9.

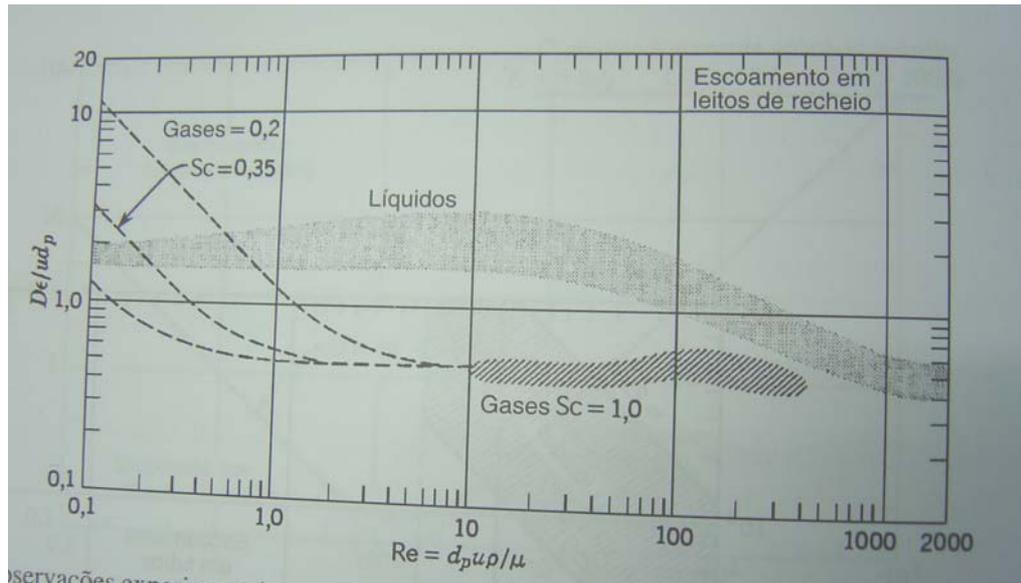


Figura 9: Gráfico para determinação da dispersão axial.

No sentido de quantificar os efeitos de difusão interna nos poros da partícula, a determinação teórica do fator de efetividade para uma reação que resulta de um conjunto de reações paralelas pode ser realizado a partir da seguinte definição:

$$\eta_i = \frac{6D_{e,i} \left(\frac{dC_i}{dr} \right)_{r=R}}{d_p r_{i,s} \rho_{cat}} \quad (10)$$

O significado físico para o fator de efetividade é ilustrado na Figura 10. Se os efeitos de difusão são muito fortes, ou seja, se o fator de efetividade tende a zero, a tendência é a reação ocorrer numa pequena camada do grão catalítico. Pelo contrário, se ocorre regime químico, praticamente toda a área superficial do catalisador é aproveitada.

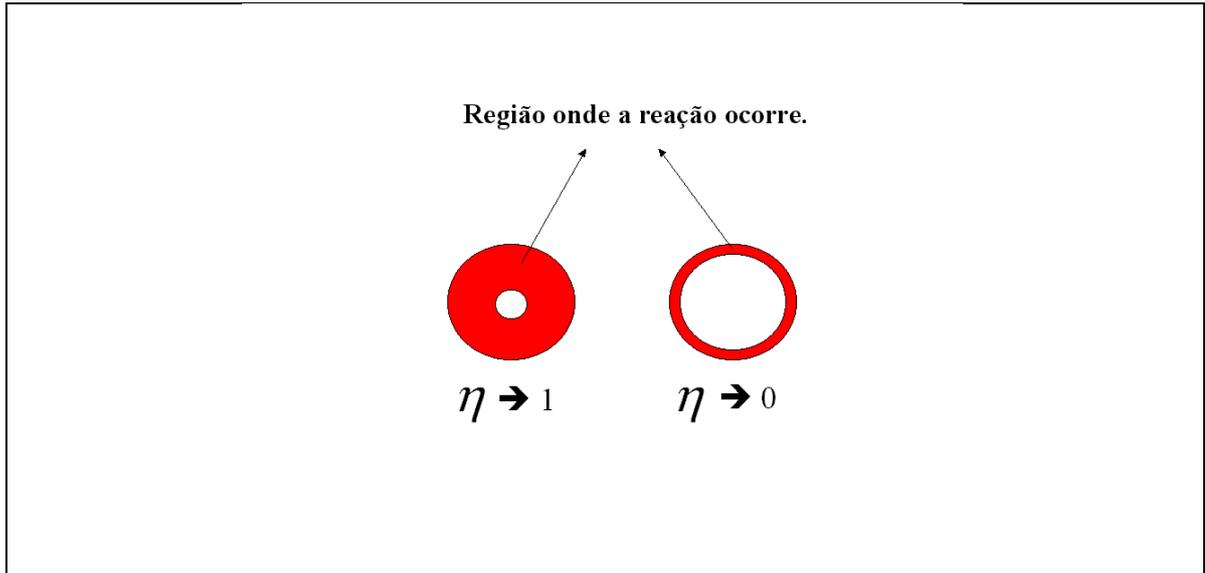


Figura 10: O significado do fator de efetividade ilustrando as regiões onde ocorre reação, para os sistemas em regime químico e difusivo.

KEEGAN et al. (2003) e KIM & LEE (2004) trabalharam com a definição acima na construção de métodos generalizados de cálculo de fatores de efetividade. Esta definição requer o conhecimento dos perfis de concentração na partícula e, desta forma, um bom modelo cinético precisa estar estabelecido. XU & CHUANG (1997) calcularam o fator de efetividade para a reação de esterificação do ácido acético determinando inicialmente os perfis de concentração na partícula a partir do modelo cinético e do balanço diferencial de massa no grão catalítico, como segue:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{i,ef} \frac{dC_i}{dr} \right) = R_i \quad (11)$$

FROMENT (2000) seguiu o mesmo caminho para a determinação do fator de efetividade para a modelagem da reforma do metano com CO₂ e vapor d'água. Propondo um modelo envolvendo 03 reações catalíticas, entre elas a reação de água gás shift, como segue:





Para as taxas de formação de CO e CO₂, os cálculos teóricos revelam fatores de efetividade da ordem de 0,03 para partículas de 1,1 mm de diâmetro.

Ainda LEE et al. (2004) sugerem o cálculo do fator de efetividade para a reação de reforma do metanol pelo método dos perfis de concentração.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Material e metodologia empregados, incluindo o procedimento experimental adotado na execução da presente pesquisa, abrangem, desde a preparação dos catalisadores até a realização de operações em reator de leito fixo. Os experimentos e métodos aqui descritos foram desenvolvidos no Laboratório de Processos Catalíticos da Universidade Federal de Pernambuco.

2.1. MATERIAIS

2.1.1. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

A preparação do catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ envolve as etapas de pré-tratamento térmico da alumina, impregnação e calcinação do precursor catalítico. Neste trabalho utilizou-se a alumina do tipo gama como suporte, cujas características são apresentadas na Tabela 7. Os materiais e os equipamentos utilizados na etapa de impregnação e de calcinação do precursor estão descritos respectivamente nas Tabelas 8 e 9.

Tabela 7: Características do suporte catalítico utilizado na preparação do catalisador.

Especificação	Degussa – alumina 221
Tipo	γ -alumina
Forma	~ esférica
Diâmetro da partícula (mm)	2,0
Densidade (g/cm ³)	2,3
Área BET (m ² /g)	247
Diâmetro de poros (Å)	79

Tabela 8: Materiais utilizados no pré-tratamento da alumina, na impregnação e na calcinação do precursor.

Material	Especificação
Nitrato de Níquel hexa hidratado, [Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O] ar sintético	Vetec P.A. White Martins (pureza 99,99%)

Tabela 9: Equipamentos utilizados na preparação do precursor catalítico.

Equipamentos	Modelo
Rotaevaporador	Laborota
Reator encamisado	-----

2.1.2. REATOR DE LEITO FIXO

Os materiais e equipamentos utilizados na reação de reforma do metano com CO₂ estão listados nas Tabelas 10 a 14. As faixas de vazão dos controladores referem-se às condições padrão de temperatura e de pressão (T=25°C, P=1atm).

Tabela 10: Especificações dos gases utilizados durante as etapas de redução do precursor, reação catalítica e calibração do sistema de análise.

Gás	Pureza (%)	Umidade (ppm)*
Metano (CH ₄)	99,995	< 5
Dióxido de carbono (CO ₂)	99,995	< 5
Argônio (Ar)	99,998	< 3
Hidrogênio (H ₂)	99,995	<3
Mistura padrão	----	----

* Dados fornecidos pela Distribuidora White Martins.

Tabela 11: Especificações do reator de leito fixo.

Comprimento de leito útil (cm)	78
Diâmetro interno (cm)	2,2
Tipo de aço	316 S

Tabela 12: Especificações dos controladores de vazão.

	CH₄	CO₂	Ar
Modelo	AALBORG GFC 171	AALBORG DFC 2600	AALBORG DFC 2600
Faixa de vazão (SmL/min)	0-500	0-500	0-2000

Tabela 13: Especificações do sistema de aquecimento do reator (forno).

Modelo	Potência (kW)
Lindberg/Blue M	3,8

Tabela 14: Especificações e parâmetros do sistema de análise (cromatógrafo).

Cromatógrafo	Detector	Coluna	T_{coluna} (°C)	T_{detector} (°C)
Varian CP 3800	TCD	PORAPAK Q	70	150

2.2. MÉTODOS

2.2.1. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR Ni(5%)/ γ -Al₂O₃

2.2.1.a. PRÉ-TRATAMENTO DA ALUMINA

A alumina (Al₂O₃) pode se apresentar sob diferentes fases, tais como a gama, alfa e a teta-alumina. Cada uma destas formas possui propriedades, como diâmetro de poros e a área superficial, características. No sentido de evitar possíveis mudanças estruturais da alumina durante a etapa de reação, submeteu-se o material a um tratamento térmico a 900 °C por 1 hora em presença de ar sintético. As condições operacionais desta etapa estão descritas na Tabela 15.

2.2.1.b. IMPREGNAÇÃO DO SUPORTE

A impregnação do nitrato de níquel hexa-hidratado, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, foi realizada por via úmida com excesso de solvente. Para a preparação de 100,00g de catalisador foram pesados 27,24 g (10% em excesso) do sal, que logo em seguida foram dissolvidos para um litro de água destilada. À solução obtida (solução-mãe) foi adicionado uma massa de 95 g de alumina (“pellets”), corrigindo-se o pH da dispersão de 5,6 para em torno de 7,0, com o auxílio de uma solução de hidróxido de amônio 2,0 M. A solução-mãe com $pH = 7,0$ foi dividida em dois volumes iguais e conservou-se toda a alumina em uma delas. A impregnação, para o primeiro volume da dispersão, foi realizada em rotaevaporador na temperatura de 80 °C durante 6 horas com velocidade de 30 rpm. Na seqüência, foi realizada a evaporação da água da dispersão, até a secura, à temperatura de 80°C e sob vácuo. Repetiu-se o procedimento para o segundo volume da solução.

2.2.1.c. CALCINAÇÃO DO PRECURSOR CATALÍTICO

Tendo-se impregnado o nitrato de níquel no suporte alumina procedeu-se sua calcinação, a qual foi processada termicamente, em atmosfera de argônio, segundo a reação química assim equacionada:



Os processos de pré-tratamento e calcinação foram realizados em um reator de aço encamisado com um tubo de cerâmica, como mostrado na Figura 11. As seguintes condições operacionais praticadas estão relacionadas na Tabela 15. Ainda na Figura 11 está apresentada a seqüência de resultados obtidos das etapas de impregnação e calcinação

Tabela 15: Condições operacionais durante o pré-tratamento da alumina e a calcinação do precursor catalítico.

Etapa	Rampa °C/min)	T(°C)	Duração (h)	Vazão mL/min)
Pré-tratamento	5	900	5	240
Calcinação	3	500	5	120

**1****2****3****4**

Figura 11: Seqüência e resultados obtidos das etapas de impregnação e calcinação. 1: impregnação em rotaevaporador; 2: o suporte impregnado; 3: reator utilizado na calcinação do precursor e tratamento térmico do suporte; 4: precursor catalítico calcinado.

2.2.1.d. DISPOSITIVO REATOR DE LEITO FIXO

O reator de leito fixo utilizado para o processamento do processo de reforma seca operou sob estruturação composta de 03 zonas de recheio: a primeira, constituída de esferas cerâmicas, foi identificada como zona de pré-aquecimento e distribuição da mistura gasosa; a segunda compôs o leito catalítico propriamente dito e finalmente, a terceira zona,

composta de um outro leito de esferas cerâmicas, tinha a função de suporte do leito catalítico. Um esquema do reator com as diferentes zonas está apresentado na Figura 12.

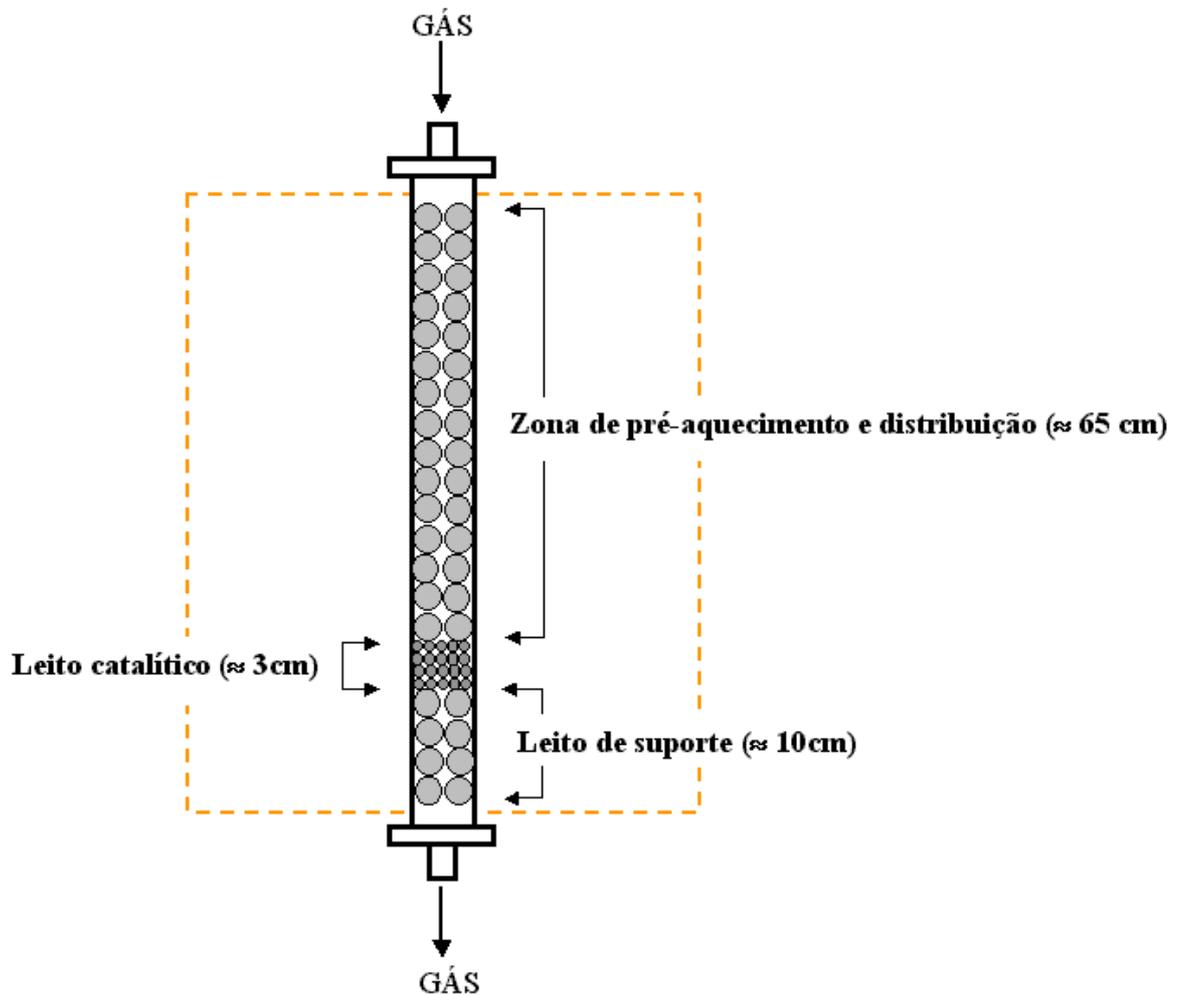


Figura 12: Disposição estrutural do reator de leito fixo de processamento da reforma seca do metano.

2.2.1.e. OPERAÇÃO DO SISTEMA DE REFORMA CATALÍTICA

O processo de reforma do metano com CO_2 em reator de leito fixo foi realizado utilizando-se o dispositivo mostrada no fluxograma da Figura 13. Inicialmente os gases da mistura reacional ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \text{Ar}$) passam por controladores de vazão (C1, C2 e C3), e em seguida ocorre uma homogeneização no misturador (MI), este equipamento consiste de tubos concêntricos cujo objetivo é de uniformizar as velocidades dos gases, facilitando a mistura. Os gases entram no reator por fluxo descendente. O fluxo que sai do aparelho é

conduzido para fora da sala pela linha de descarga de gás (LDG). Através das válvulas de regulação (7) e (8) foi possível enviar uma pequena fração dos gases para análise por cromatografia, tendo-se o cuidado de sempre manter a pressão desta corrente constante, utilizando o manômetro em “U” de água (MA). A partir deste ponto o fluxo segue por uma tubulação coberta por uma manta térmica (MT) até o cromatógrafo (AD).

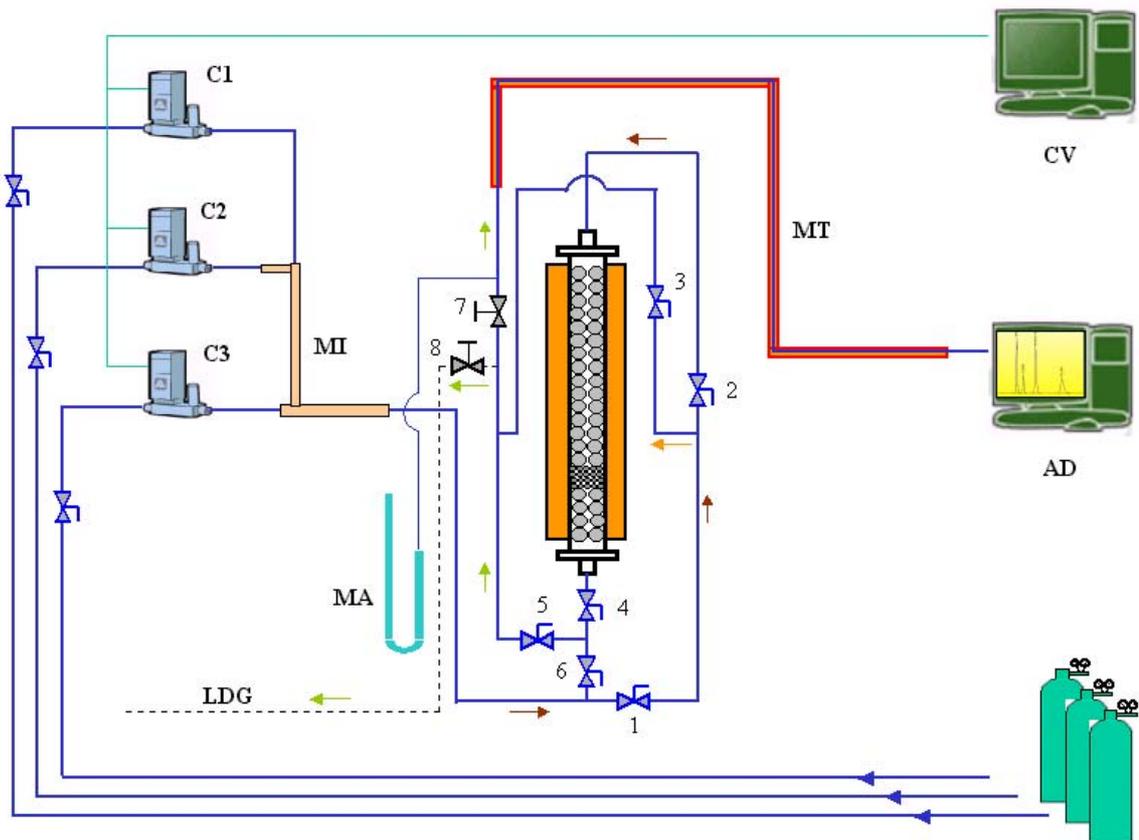


Figura 13: Fluxograma da unidade de processamento da reforma seca do metano em reator de leito fixo.

As operações de pré-tratamento do catalisador *in situ* e do processamento da reforma seca do metano obedecem aos seguintes procedimentos:

- o aquecimento do reator, contendo a carga de catalisador impregnado e seco, à temperatura de reação, é realizado de forma gradual. Inicialmente, a temperatura é elevada a 120°C com corrente de argônio com uma rampa de aquecimento de 3°C/min,

permanecendo nestas condições por 60 min. Em seguida, sob uma rampa de 5°C/min e sob corrente de argônio, o sistema é levado à temperatura de redução e reação;

- a partir destas condições, a redução (*in situ*) do precursor catalítico é feita através de uma corrente de H₂ na vazão de 200 mL/min durante 2h. Finalizada a redução, uma nova corrente de argônio é estabelecida para a retirada de qualquer traço de hidrogênio do sistema (faz-se um acompanhamento pelo cromatógrafo);

- após isto, é feita a introdução da mistura reacional na proporção volumétrica de Ar:CH₄:CO₂ = 75:10:15, alimentando o reator conforme o planejamento apresentado na Tabela 16.



Figura 14: Vista do forno com o reator de leito fixo e do sistema de alimentação com os controladores de vazão de gás.

Tabela 16: Planejamento das diferentes vazões de gás para a realização dos testes catalíticos.

$Q_{\text{total}}(\text{mL}/\text{min})$	$Q_{\text{Argônio}}$	Q_{CH_4}	Q_{CO_2}
2400	1800	240	360
2200	1650	220	330
2000	1500	200	300
1800	1350	180	270
1600	1200	160	240
1400	1050	140	210
1200	900	120	180
1000	750	100	150
800	600	80	120
600	450	60	90

As condições de temperatura e vazão de gás na etapa de aquecimento do reator e redução do precursor estão resumidas na Tabela 17.

Tabela 17: Condições de temperatura e vazão na etapa de aquecimento do reator e redução do precursor catalítico.

Gás	Rampa (°C/min)	T_{inicial} (°C)	T_{final} (°C)	Tempo total (min)	Q (mL/min)
Argônio	3	25	120	60	100
	5	120	$T_{\text{reação}}$	----	100
H ₂	----	----	$T_{\text{reação}}$	120	200
Argônio	----	----	$T_{\text{reação}}$	(*)	100

* O necessário (aproximadamente 10 min)

2.2.1.f. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA – DETERMINAÇÃO DAS CONCENTRAÇÕES DE REAGENTES E PRODUTOS

As determinações das concentrações dos reagentes alimentados e dos produtos efluentes do reator de leito fixo, operando o processo de reforma do metano com dióxido de carbono, foram realizadas por cromatografia gasosa. Quantificações foram possíveis via misturas gasosas padrões (White Martins), contendo os componentes presentes no sistema reacional. Desta forma uma mistura padrão foi previamente analisada nas condições de

análise *on-line* do processo. Na Tabela 18, estão relacionados os teores e concentrações molares da mistura padrão analisada.

Tabela 18: Concentrações dos gases na mistura padrão (White Martins).

Gás	% mol	C_i (mol/m ³)
Ar	90	25,9379
H ₂	1	0,2882
CO	1	0,2882
CH ₄	3	0,8646
CO ₂	5	1,4410

A relação entre a concentração do padrão e a área correspondente, fornecida pelo cromatograma, para um determinado componente, é expressa através do seu fator de calibração, F_c , que pode ser expresso por:

$$F_c = \frac{C_{i,detector}^{padr\tilde{a}o}}{S_{i,detector}^{padr\tilde{a}o}} \quad (12)$$

A determinação das concentrações no sistema gasoso estudado tomou como referência as concentrações nas condições de temperatura e pressão do interior do reator. Sendo assim, como as condições do detector são diferentes daquelas do reator, aplicou-se a equação dos gases ideais para as condições do reator e do detector, resultando :

$$P_i^{reator} = C_i^{reator} RT_{reator} \quad (13)$$

$$P_i^{detector} = C_i^{detector} RT_{detector} \quad (14)$$

Considerando pressões iguais nos dois sistemas tem-se:

$$C_i^{reator} = C_i^{detector} \frac{T_{detector}}{T_{reator}} \quad (15)$$

Assim a concentração de uma espécie no detector pode ser dada por,

$$C_{detector} = F_c S_i \quad (16)$$

Finalmente, a concentração no reator resulta em:

$$C_i^{reator} = F_c \frac{T_{detector}}{T_{reator}} S_i \quad (17)$$

Após injeção da mistura padrão, os fatores de calibração para cada componente foram determinados e os seus valores estão listados na Tabela 19.

Tabela 19: Fatores de calibração (F_c) para os gases do sistema.

H ₂	CO	CH ₄	CO ₂
7,09E-06	8,68E-05	2,86E-05	9,47E-05

As concentrações dos reagentes na entrada do reator foram determinadas analisando-se a alimentação do reator por cromatografia e aplicando-se a Equação 17. Os resultados estão expressos na Tabela 20.

Tabela 20: Concentrações dos reagentes na entrada do reator para diferentes temperaturas.

Reagente	Concentrações (mol/m ³)		
	1023,15K	1073,15K	1123,15K
CH ₄	1,14	1,09	1,04
CO ₂	1,60	1,52	1,45

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Realizadas as preparações de catalisadores de níquel suportados em alumina formulados com base em teores do metal de 5% em peso procederam-se operações reativas de reforma em reator de leito fixo, na presença deste catalisador. Processaram-se correntes gasosas, com composições volumétricas em metano (10%), dióxido de carbono (15%) e argônio (75%), em dez diferentes vazões abrangendo a faixa de 600 SmL min^{-1} a $2400 \text{ SmL min}^{-1}$, nas condições de 1023,15 K, 1073,15 K, 1123,15 K e sob pressão atmosférica. Análises cromatográficas *on-line*, na alimentação e na descarga do reator, permitiram as identificações e quantificações, via detecção em condutividade térmica, dos reagentes e produtos do processo.

Projetando-se o estabelecimento de previsões do comportamento reacional estacionário do processo de reforma no reator de leito fixo formulou-se um modelo pseudo-heterogêneo unidimensional, elaborado em termos das concentrações dos principais componentes presentes no meio reacional do processo. As soluções das equações diferenciais do modelo permitiram a simulação dos perfis de concentração dos componentes nas três temperaturas de reação.

Validações do modelo foram conduzidas comparando-se os resultados das simulações, em termos das concentrações dos componentes, com aqueles obtidos experimentalmente na saída do reator.

O presente capítulo apresenta os resultados obtidos dos experimentos reacionais de reforma do metano, as caracterizações dos catalisadores de níquel, em amostras tomadas

antes e após a reação, a modelagem do reator de leito fixo, as simulações resultantes das soluções das equações do modelo e suas validações frente aos resultados experimentais.

3.1. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR

A caracterização dos catalisadores novos (reduzidos) envolveu técnicas de determinação do teor do metal incorporado, por espectrometria de absorção atômica e identificação das espécies químicas presentes no catalisador, por difratometria de raios-X (DRX), como o próprio níquel e aluminatos (NiAl_2O_4). Para os catalisadores usados (após a reação) foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Temperatura Programada de Dessorção (TPD).

3.1.1. DETERMINAÇÃO DE DIÂMETRO DE POROS E ÁREA SUPERFICIAL DE BET

As áreas superficiais das aluminas antes e após o tratamento térmico, e também do catalisador reduzido estão apresentadas na tabela abaixo:

Tabela 21: Resultados da análise de BET e diâmetro de poros para as aluminas pré-tratada e in natura e para o catalisador reduzido.

	Area BET (m^2/g)	Diâmetro de poros (Å)
Alumina <i>in natura</i>	279,50	61
Alumina pré-tratada	178,40	80
Catalisador reduzido (1023,15K)	173,03	79

Os resultados apresentados comprovam que o suporte catalítico utilizado possui área superficial relativamente elevada, e possivelmente trata-se de uma gama-alumina. Também é importante salientar que o tratamento térmico a 900°C reduziu a área superficial da gama-alumina, esta diminuição sugere uma mudança de fase da alumina que, de acordo

com STUMPF (1949), pode ter originado uma fase do tipo theta, delta ou kappa. De qualquer maneira, o novo material ainda apresentou uma área considerável, não comprometendo a continuidade do trabalho. Devido à incorporação do níquel na estrutura porosa do suporte, era esperada uma sensível diminuição da área superficial neste processo devido à obstrução de poros pelo metal impregnado. Em se tratando do diâmetro de poros, observa-se que houve um aumento durante o tratamento térmico, caracterizado pela mudança de fase do material e, em contrapartida, uma sensível diminuição no caso do catalisador reduzido, o que pode ser explicado pela presença dos cristais de Ni nas paredes dos poros.

3.1.2. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE NÍQUEL INCORPORADO AO CATALISADOR

O teor de Ni incorporado ao suporte catalítico foi determinado por espectrometria de absorção atômica e revelou uma carga equivalente a **6,41 %**.

3.1.3. ANÁLISES DE DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X para as aluminas antes e depois do tratamento térmico, mostrados nas Figuras 15 e 16, evidenciam que houve mudanças na estrutura do sólido. É possível que tenha ocorrido uma transição de fases levando a um tipo de alumina com uma considerável área superficial.

Como apresentado na Figura 17, o DRX para o catalisador reduzido diferencia-se daquele da alumina termicamente tratada, indicando a presença de outras estruturas químicas, podendo caracterizar tanto cristais de Ni como o espinélio aluminato (NiAl_2O_4).

No caso dos catalisadores após reação (Figuras 18, 19 e 20) ocorre que para as três temperaturas os difratogramas seguem um padrão que difere do catalisador reduzido, certamente confirmando a presença de carbetos de Ni ou simplesmente carbono depositado.

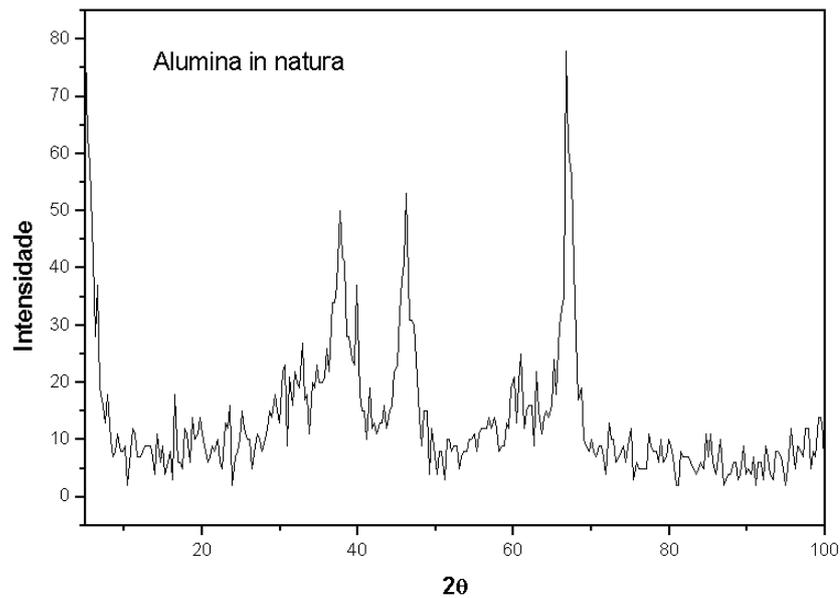


Figura 15: Análise de raios-X para a alumina *in natura*.

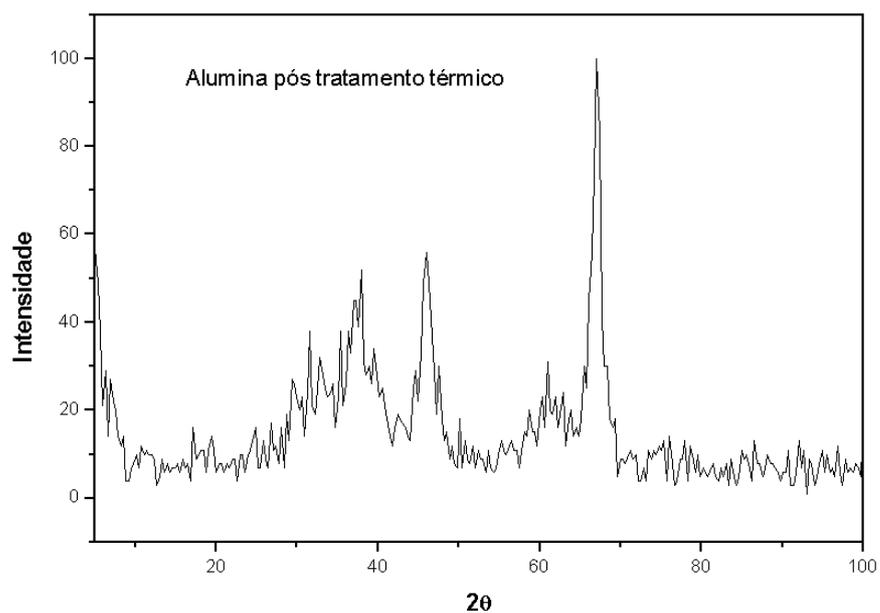


Figura 16: Análise de raios-X para a alumina pré-tratada.

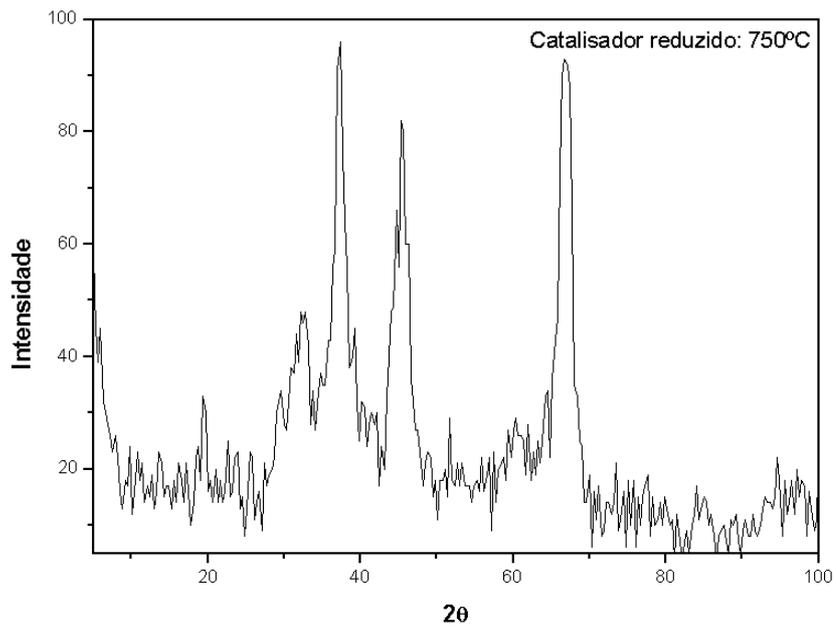


Figura 17: Análise de raios-X para o catalisador reduzido a 1023,15K.

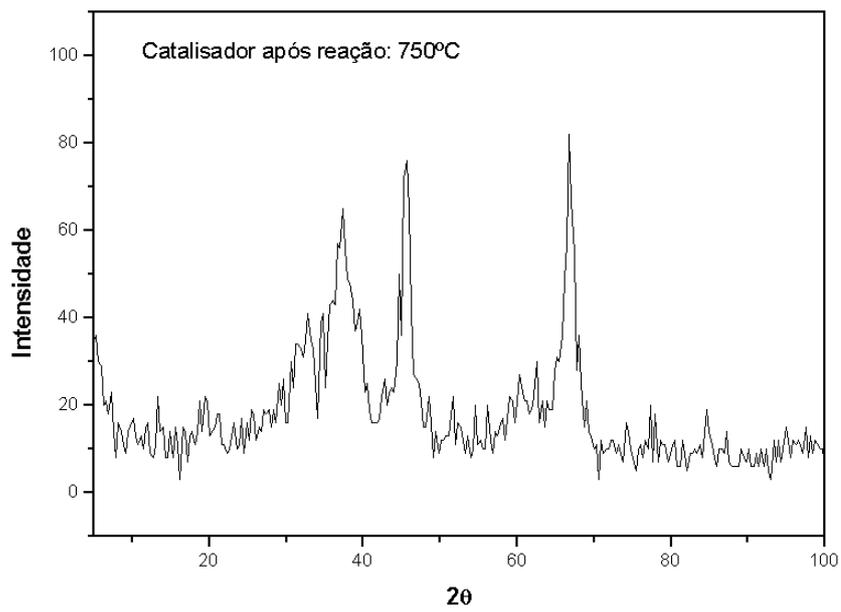


Figura 18: Análise de raios-X para o catalisador após reação a 1023,15K.

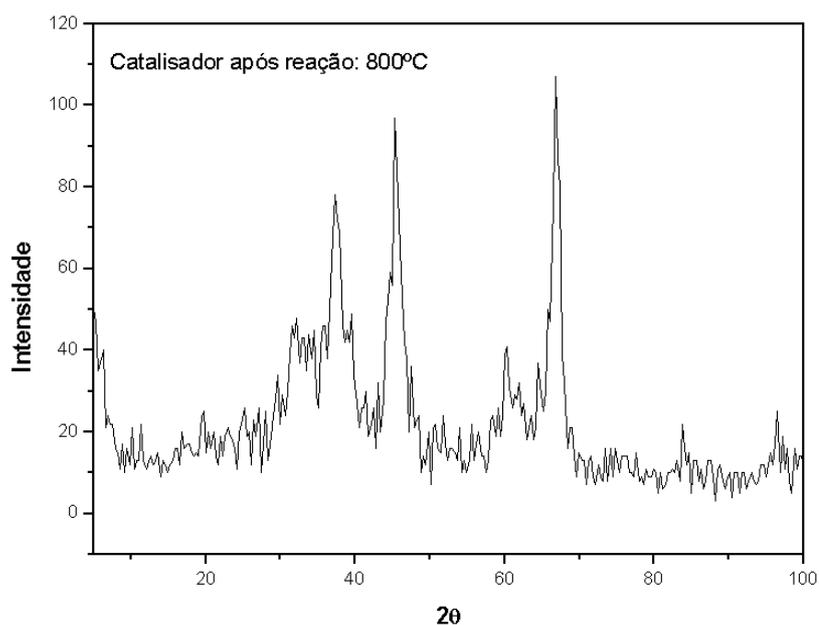


Figura 19: Análise de raios-X para o catalisador após reação a 1073,15K.

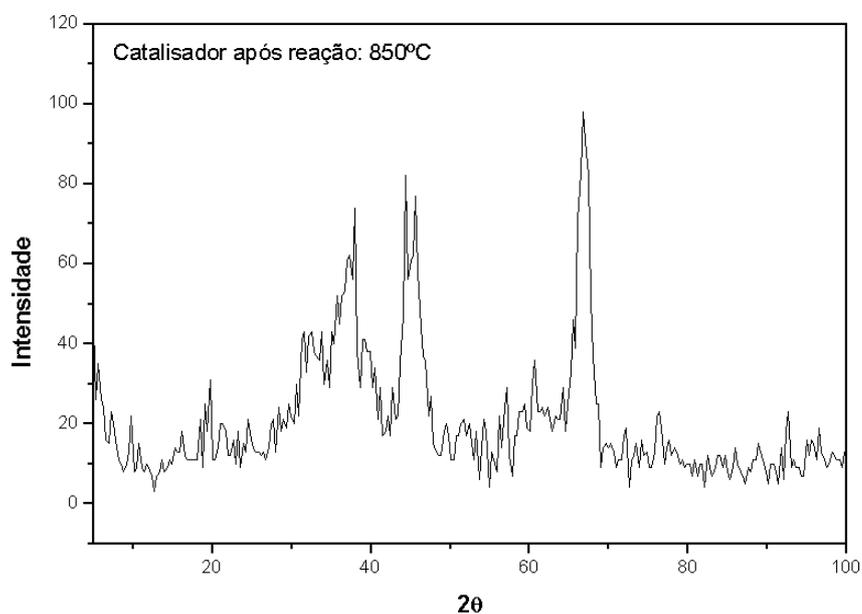


Figura 20: Análise de raios-X para o catalisador após reação a 1123,15K.

3.1.4. ANÁLISES DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As micrografias eletrônicas apresentadas nas Figuras 21 e 22 mostram a evolução da textura da superfície catalítica com a temperatura de reação. Tomando como referência

o catalisador reduzido (Figura 21 (a)), percebe-se que os catalisadores após reação apresentam uma granulação diferente que pode ser mais facilmente visualizada pela Figura 21 (b). Esta diferença de textura pode ser causada pela superposição de depósitos carbonáceos na superfície do catalisador. Apesar das evidências somente a partir dos perfis de TPD será possível constatar a presença de deposição.

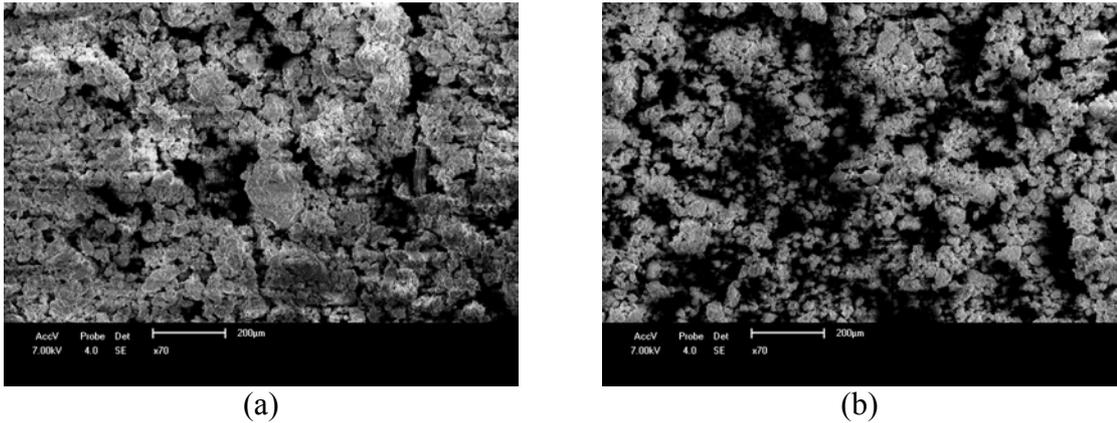


Figura 21: Micrografias eletrônicas do catalisador reduzido a 1023,15 K, (a), e após reação a 1023,15 K, (b).

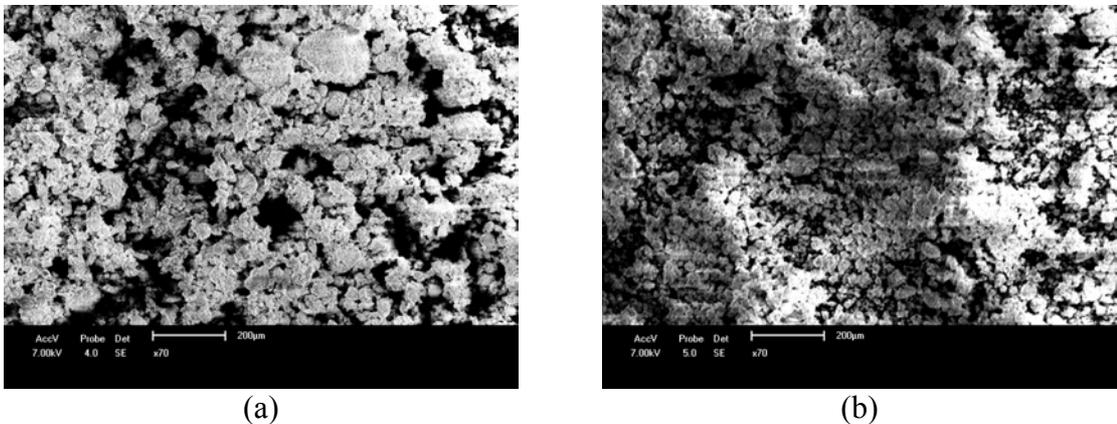


Figura 22: Micrografias eletrônicas do catalisador após reação a 1073,15 K, (a), e após reação a 1123,15 K, (b).

3.1.5. ANÁLISES DE TEMPERATURA PROGRAMADA DE DESSORÇÃO (TPD) DE CO

A temperatura programada de dessorção de CO pode indicar diferentes tipos de sítios metálicos através da detecção de CO dessorvido pela amostra ao longo de uma programação de temperatura. A Figura 23 sugere que possam existir 03 tipos de sítios metálicos presentes nos catalisadores após reação, como indicam os 03 picos visualizados na figura. Estes picos podem ser o níquel metálico, o aluminato de níquel e o carbeto de níquel, na ordem de aumento de temperatura. Os gráficos de TPD ainda sugerem que o catalisador após reação na temperatura de 750°C possui uma menor quantidade de carbeto de níquel, como se pode perceber pela pequena magnitude do terceiro pico para esta temperatura.

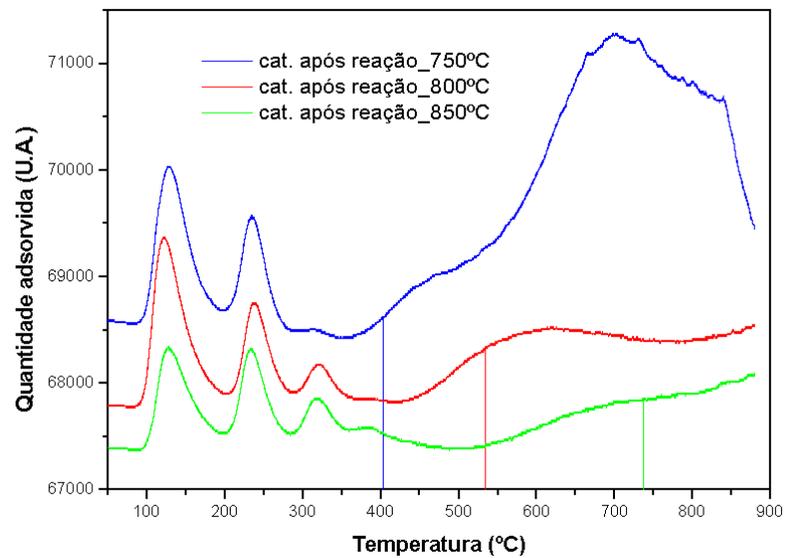


Figura 23: Análises de Temperatura Programada de Dessorção de CO para o catalisador após reação.

3.2. COMPOSIÇÕES DOS MEIOS REACIONAIS

Os meios reacionais afluentes e efluentes do reator de leito fixo, analisados por cromatografia gasosa, tiveram detectados em suas composições os seguintes componentes: metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio e água. Na Figura 24 está representado um cromatograma característico de uma das experiências realizadas.

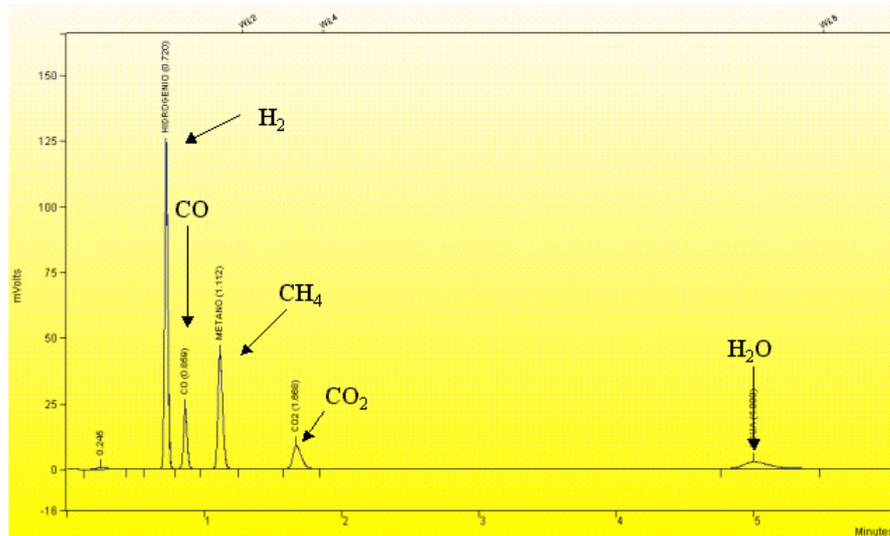


Figura 24: Resultado de análise cromatográfica de mistura gasosa efluente do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Condições de reação: $T = 1023,15 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, Catalisador = Ni (6,41% em peso)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.3. RESULTADOS DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA EM REATOR DE LEITO FIXO

A reforma catalítica do metano com CO_2 em presença do catalisador Ni (6,41%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, processada em reator de leito fixo (1023,15K, 1073,15K, 1123,15K, 1,0 atm), operou com diferentes vazões, que possibilitaram conversões de metano entre 40% e 90%. Nas Tabelas 23, 24 e 25 estão relacionadas as concentrações mássicas dos componentes reagentes e produtos, nas três temperaturas, para os diferentes tempos de residência praticados, proporcionando avaliações dos balanços de massa globais, comparativos entre a alimentação e a descarga do reator de reforma.

Tabela 22: Concentração mássica total na alimentação do reator para diferentes temperaturas.

	$T=750^\circ\text{C}$	$T=800^\circ\text{C}$	$T=850^\circ\text{C}$
$C_{\text{CH}_4} \text{ (g/m}^3\text{)}$	18,18	17,33	16,56
$C_{\text{CO}_2} \text{ (g/m}^3\text{)}$	70,25	66,98	63,99
C_{total}	88,43	84,31	80,56

Tabela 23: Balanço material por unidade de volume em função do tempo de residência na temperatura de 1023,15 K.

τ (kg s/m ³)	C _{H2} (g/m ³)	C _{CO} (g/m ³)	C _{CH4} (g/m ³)	C _{CO2} (g/m ³)	Soma	Diferença (%)
83	1,34	30,13	11,01	44,22	86,70	1,96
91	1,38	30,93	10,74	43,35	86,40	2,30
100	1,42	31,55	10,54	43,36	86,86	1,78
111	1,43	31,16	10,29	43,42	86,29	2,42
125	1,47	32,91	10,14	42,96	87,48	1,08
143	1,49	33,24	9,85	41,28	85,87	2,90
167	1,49	33,03	9,59	41,67	85,78	2,99
200	1,48	32,92	9,17	41,06	84,63	4,30
250	1,47	32,69	8,93	41,28	84,37	4,59
334	1,39	31,23	8,26	41,53	82,42	6,80

Tabela 24: Balanço material por unidade de volume em função do tempo de residência na temperatura de 1073,15 K.

τ (kg s/m ³)	C _{H2} (g/m ³)	C _{CO} (g/m ³)	C _{CH4} (g/m ³)	C _{CO2} (g/m ³)	Soma	Diferença (%)
83	1,97	40,41	7,00	31,22	80,60	4,40
91	2,01	41,91	6,84	30,76	81,52	3,31
100	2,07	43,03	6,50	30,56	82,17	2,54
111	2,11	43,31	6,20	30,18	81,80	2,98
125	2,16	43,20	5,78	29,80	80,93	4,01
143	2,20	45,18	5,57	27,88	80,83	4,13
167	2,22	45,03	5,07	27,18	79,50	5,71
200	2,23	46,22	4,79	26,53	79,77	5,39
250	2,22	45,39	4,24	26,56	78,41	7,00
334	2,15	43,97	3,69	26,88	76,68	9,06

Tabela 25: Balanço material por unidade de volume na saída do reator em função do tempo de residência na temperatura de 1123,15 K.

τ (kg s/m ³)	C _{H2} (g/m ³)	C _{CO} (g/m ³)	C _{CH4} (g/m ³)	C _{CO2} (g/m ³)	Soma	Diferença (%)
83	2,62	47,77	3,25	22,51	76,16	5,46
91	2,66	48,74	2,98	21,93	76,31	5,27
100	2,69	50,24	2,74	20,95	76,62	4,89
111	2,69	51,15	2,45	19,71	76,01	5,64
125	2,73	52,08	2,26	19,12	76,19	5,43
143	2,72	51,90	2,08	18,68	75,38	6,42
167	2,74	51,36	1,97	19,10	75,17	6,69
200	2,71	49,83	1,78	20,00	74,33	7,73
250	2,67	49,55	1,72	20,41	74,36	7,70
334	2,52	48,05	1,53	20,67	72,78	9,65

As diferenças dos balanços de massa, situadas entre 1,08% e 9,65%, significam teores de água e carbono, analisado e não contabilizado (água) ou não analisado em fase gasosa (carbono/coque). Estes valores, em média, crescem com a elevação do tempo de residência, e são maiores, sem ultrapassar 10%, para a temperatura de 1123,15 K. É possível que isto decorra da maior formação de carbono em maiores tempos de contato com temperaturas mais elevadas.

As Figuras 25, 26 e 27 mostram as evoluções das concentrações de reagentes e produtos em função do tempo de residência ($\tau = W/Q$) nas temperaturas de 1023,15 K, 1073,15 K e 1123,15 K.

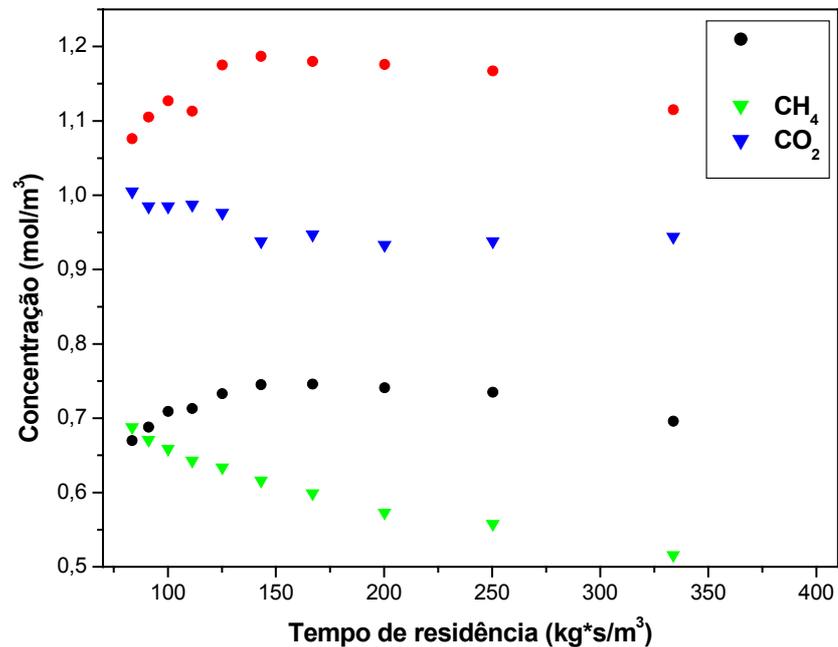


Figura 25: Perfis de concentração de reagentes e produtos na temperatura de 1023,15K.

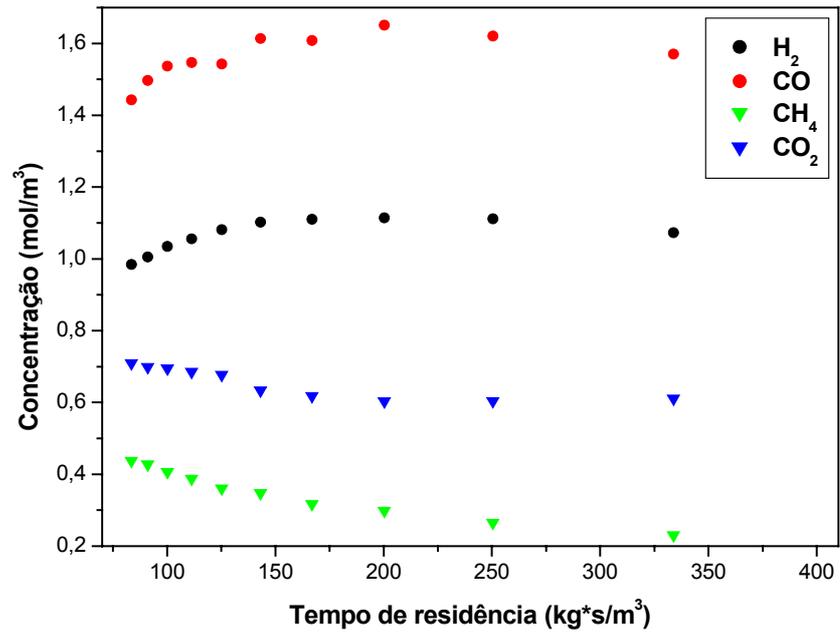


Figura 26: Perfis de concentração de reagentes e produtos na temperatura de 1073,15K.

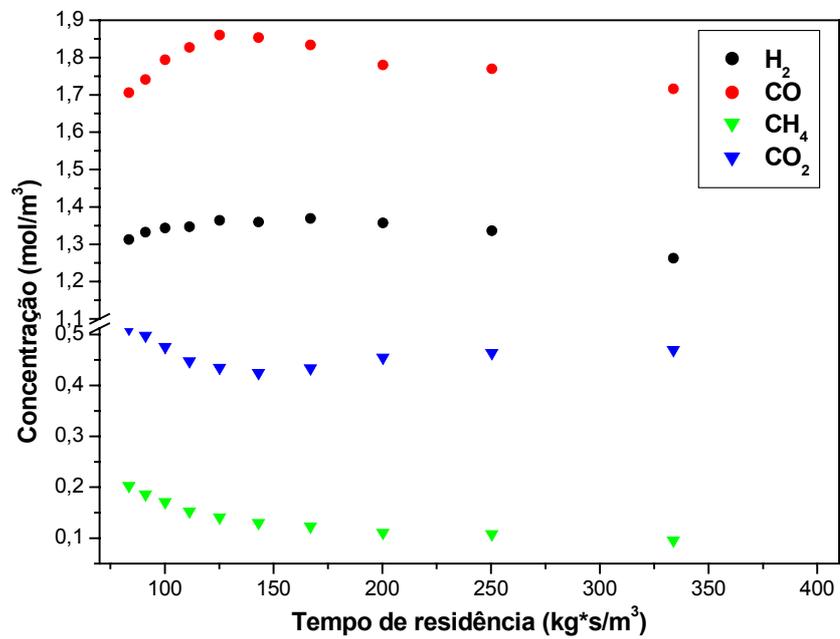


Figura 27: Perfis de concentração de reagentes e produtos na temperatura de 1123,15K.

Uma análise inicial dos comportamentos retratados nas figuras permite observar ocorrências de perfis decrescentes dos reagentes e crescentes dos produtos. Percebe-se ainda que após um tempo de residência em torno de 150 kg s m^3 as concentrações dos reagentes, CH_4 e CO_2 , e dos produtos, H_2 e CO , após atingirem valores mais baixos, nos casos dos primeiros, e mais elevados, para os segundos, tendem para patamares de concentração em níveis inferiores e superiores, respectivamente.

Procedendo-se uma análise dos perfis de concentração dos componentes do processo de reforma, buscam-se justificativas com base no mecanismo de reações, a seguir detalhado, composto pelas etapas de decomposição do metano (Etapa-XXV), reação reversa de Boudouard (Etapa-XXVI) e reação reversa de gás *shift* (Etapa-XXVII).



Considerando os efeitos evidenciados em termos dos reagentes (CO_2 , CH_4) e dos principais produtos (CO , H_2) do processo, baseando-se nas reações do mecanismo proposto, destacam-se as influências da temperatura, representando-se nas Figuras 28, 29, 30 e 31 os perfis de concentração obtidos a 1023,15K, 1073,15K e 1123,15K.

As formações de hidrogênio e depósitos de carbono, advindas da decomposição do metano, podem, em presença do dióxido de carbono alimentado em excesso, sofrer transformações que conduzem às produções de monóxido de carbono (reação reversa de Boudouard). Assim, este produto forma-se segundo os consumos de CO_2 via reação com o carbono depositado sobre o catalisador ou pela interação com o hidrogênio (reação reversa de gás *shift*). Nas três temperaturas praticadas estes efeitos podem ser observados, os quais se acentuam nos níveis térmicos mais elevados.

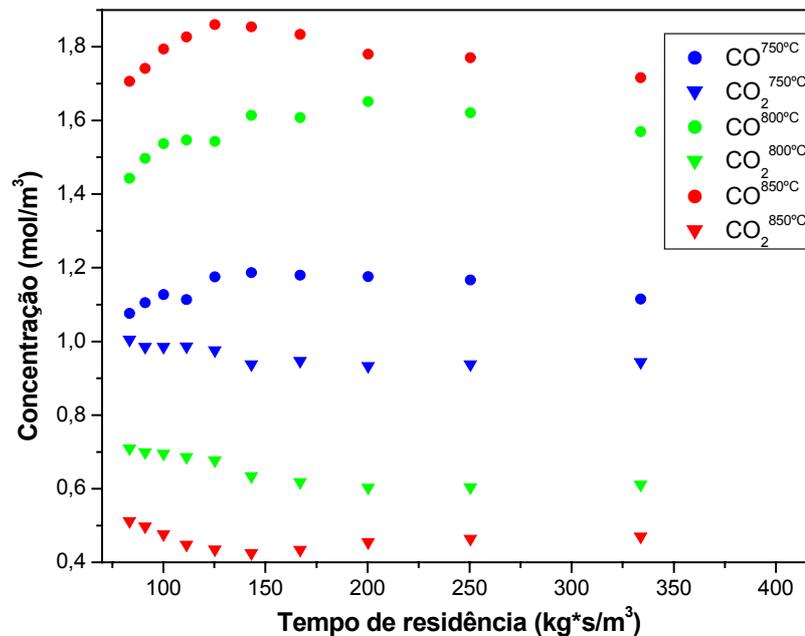


Figura 28: Perfis de concentração de CO e CO_2 . Influência da temperatura. Condições de reação: $P = 1\text{atm}$, Catalisador = Ni (6,41% em peso)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

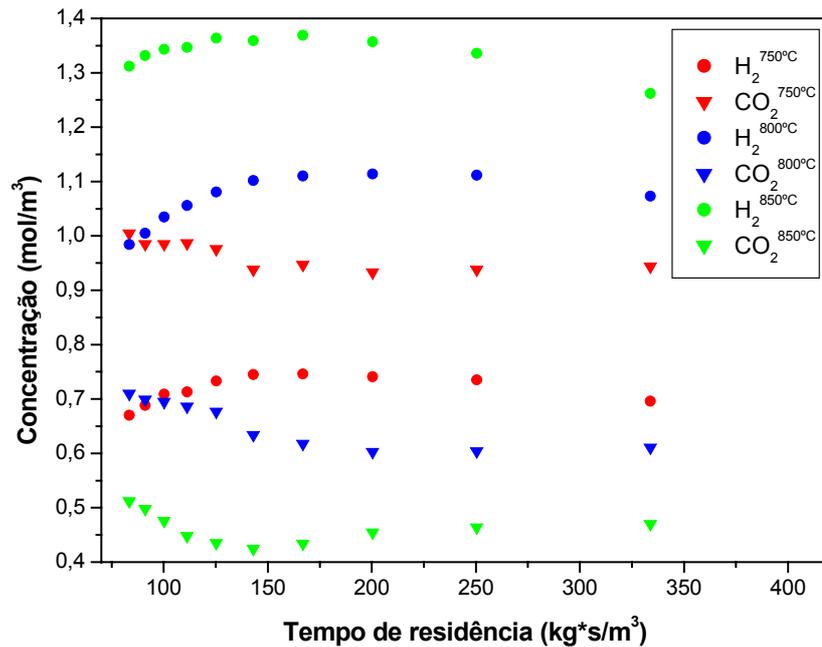


Figura 29: Perfis de concentração de H₂ e CO₂. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Catatizador = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

As produções de monóxido de carbono e hidrogênio são dependentes das interações do dióxido de carbono com os depósitos de carbono e com o hidrogênio presente no meio reacional, e atingem níveis mais elevados quando das operações a 1123,15K. Assim, estão destacados os efeitos pertinentes observados nas operações efetuadas na temperatura de operação mais alta. Na Figura 28, verifica-se que as produções de CO crescem com os correspondentes consumos de CO₂, em função do tempo de residência no reator, até um tempo de residência de aproximadamente 150 kg·s·m⁻³, além do qual os níveis se estabilizam com leve tendência a reduções. Na Figura 29, estão identificados consumos de CO₂ e produções de hidrogênio. Este por sua vez é formado pela decomposição do metano e consumido segundo a reação com o dióxido de carbono. Do mesmo modo que se observa no caso da Figura 30, o consumo de CO₂ se mantém para tempos de residência maiores

que $150 \text{ kg}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-3}$, enquanto aquelas produções relativas ao hidrogênio se conservam ou decrescem ligeiramente para maiores tempos de residência.

A rápida cinética de decomposição do metano permite que esta ocorra em operações com tempos de residência menores, elevando os níveis de produção do hidrogênio e de formação de coque. A disponibilidade destes componentes no meio reacional provoca interação com o dióxido de carbono, conduzindo ao seu consumo nos mesmos tempos de contato, implicando em produções crescentes de monóxido de carbono.

Nas operações com tempos de residência mais elevados os níveis de metano atingem patamares reduzidos, produzindo bastante coque e hidrogênio. Devido à presença do carbono depositado, ocorre uma crescente desativação do catalisador. Sendo a reação de craqueamento do metano, catalítica, a deposição de carbono tende a diminuir o rendimento de hidrogênio e, em consequência, também decresce a produção de monóxido pela reação reversa de água gás shift.

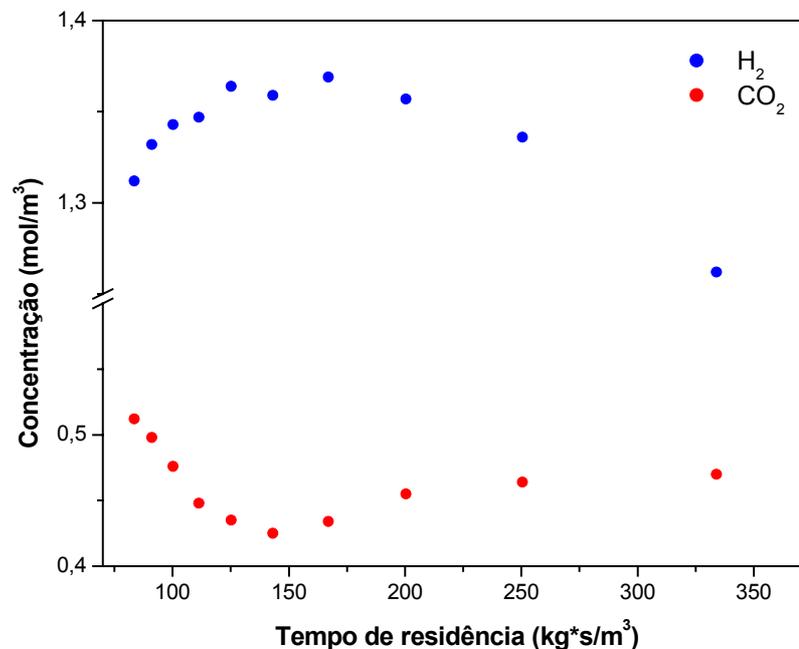


Figura 30: Perfis de concentração de H₂ e CO₂. Condições de reação: T = 1123,15K, P = 1 atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

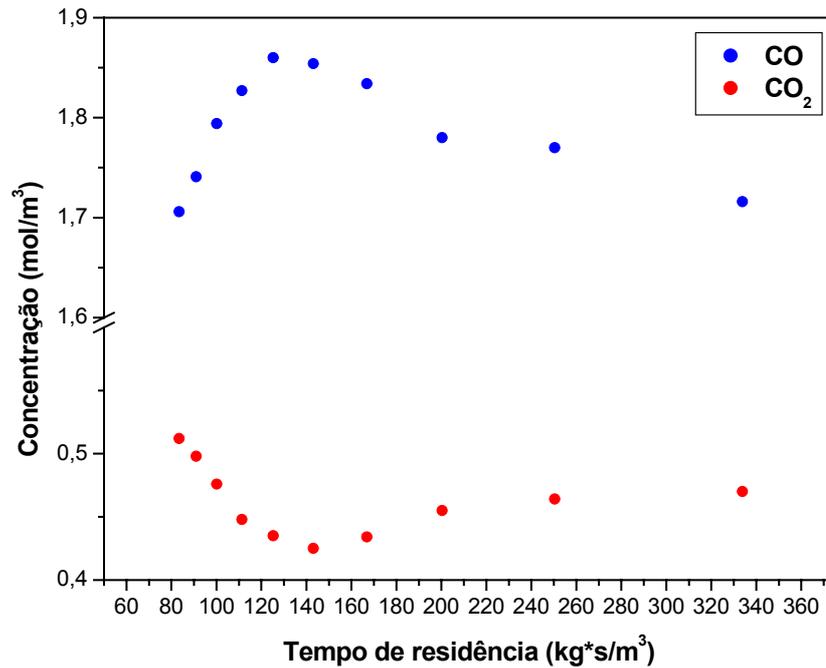


Figura 31: Perfis de concentração de CO e CO₂. Condições de reação: T = 1123,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

3.4. CONVERSÕES E RENDIMENTOS NO PROCESSO DE REFORMA EM REATOR DE LEITO FIXO

Os resultados experimentais obtidos em reator de leito fixo, composto de catalisador de níquel, permitem avaliar o desempenho do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, o qual pode ser expresso em termos das conversões dos reagentes e do rendimento em produtos.

Conversão e rendimento estimados para o processo de reforma estão assim definidos:

- conversão:

$$X_i = \frac{C_i^0 - C_i}{C_i^0} \times 100, \quad i = \text{CH}_4, \text{CO}_2 \quad (18)$$

- rendimento:

$$R_i = \frac{C_i}{C_{CH_4}^o + C_{CO_2}^o} \times 100, \quad i = H_2, CO, CO+H_2 \quad (19)$$

Nas Figuras 32, 33 e 34 estão representadas as conversões do metano e do dióxido de carbono em função do tempo de residência, para cada temperatura de operação. As conversões de cada reagente são comparadas nas três temperaturas, sob representação nas Figuras 35 e 36. Mostra-se que as conversões do metano tendem a atingir um patamar a partir de um dado tempo de residência, sendo isto mais evidente nas temperaturas de 800°C e 850°C. É possível que a manutenção destes níveis seja decorrente da desativação do catalisador por coqueamento, sendo esta mais pronunciada para temperaturas mais elevadas. Os resultados experimentais, segundo os balanços materiais apresentados nas Tabelas 23, 24 e 25, indicam que a deposição carbono aumenta com o tempo de residência e para temperaturas mais elevadas.

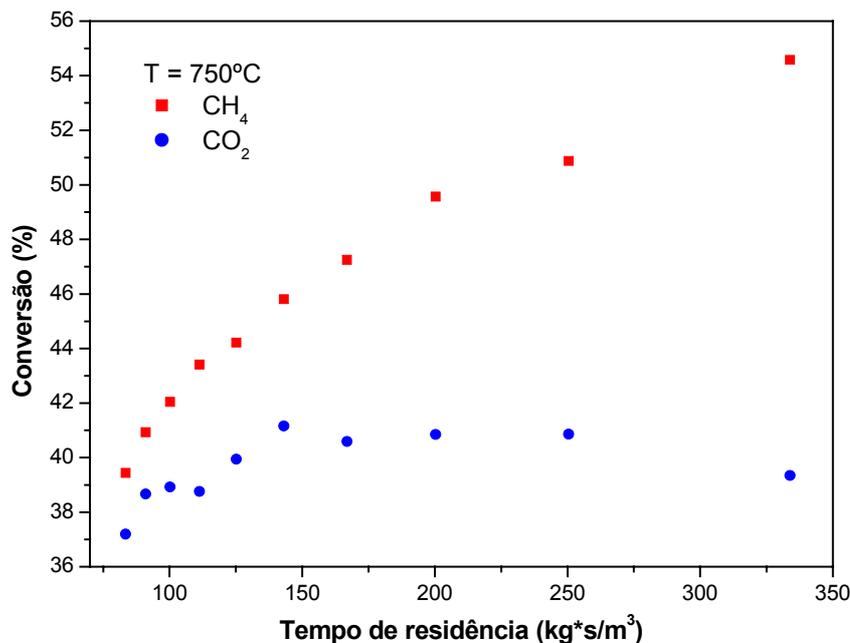


Figura 32: Conversão do metano e do CO₂ em função do tempo de residência. Condições de reação: T = 1023,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/γ-Al₂O₃.

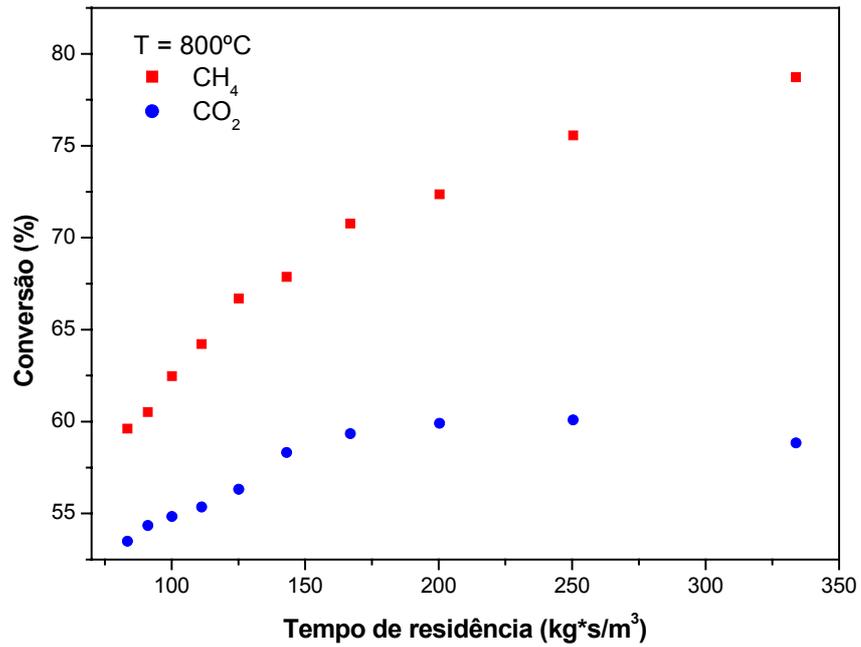


Figura 33: Conversão do metano e do CO₂ em função do tempo de residência. Condições de reação: T = 1073,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/γ-Al₂O₃.

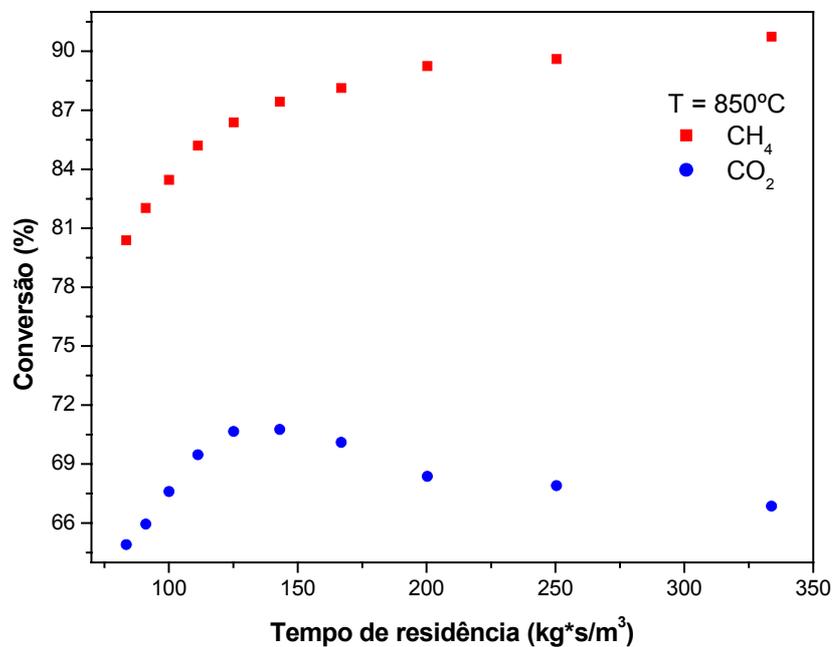


Figura 34: Conversão do metano e do CO₂ em função do tempo de residência. Condições de reação: T = 1123,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/γ-Al₂O₃.

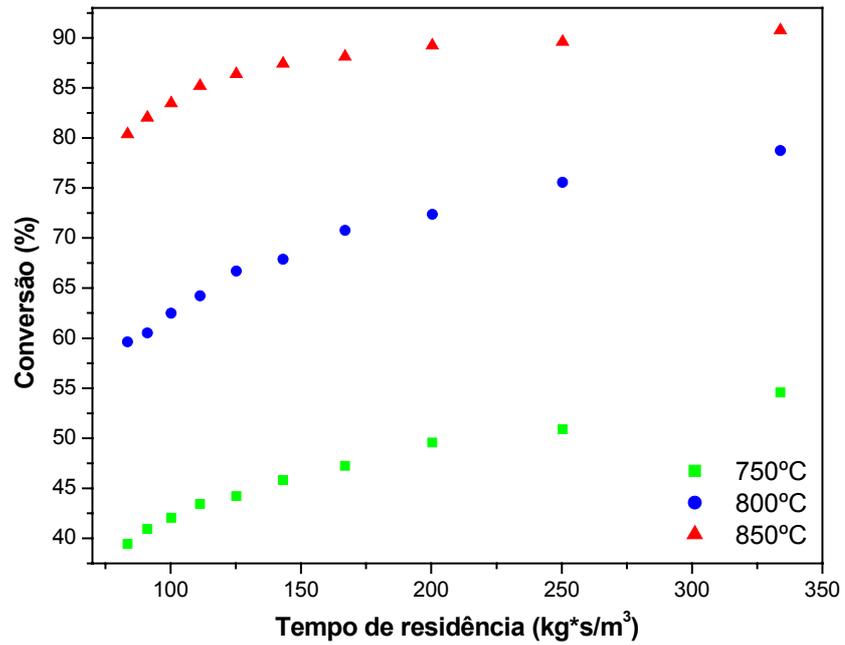


Figura 35: Conversão do CH₄. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1 atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

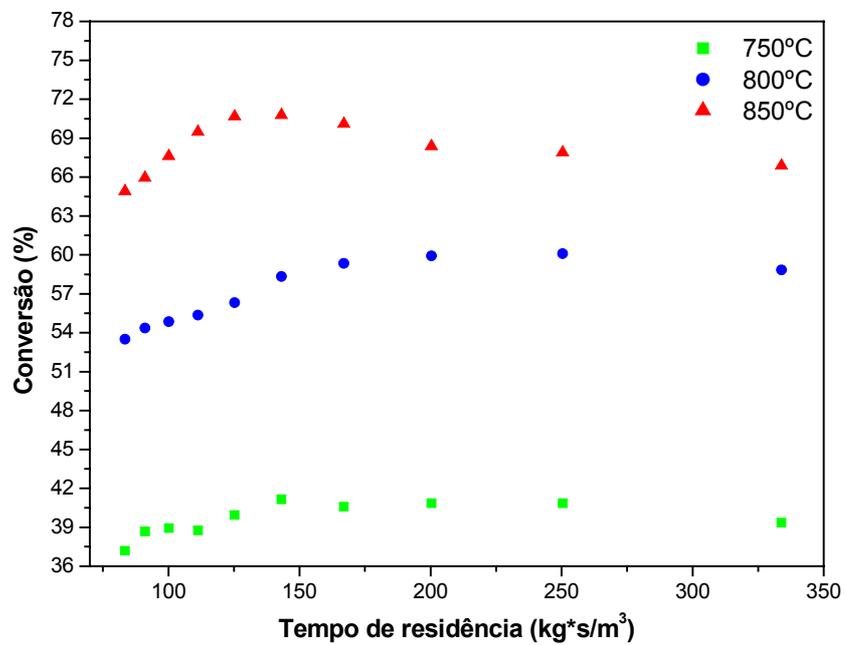


Figura 36: Conversão do CO₂. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1 atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

Em relação ao tempo de residência, os rendimentos dos produtos aumentam e passam a diminuir consideravelmente a partir de certo tempo, como mostrado nas Figuras 37, 38 e 39. O comportamento dos rendimentos dos produtos pode refletir tanto os efeitos cinéticos das reações envolvidas no processo (reações XXV, XXVI e XXVII), como também podem ser conseqüências de desativação do catalisador.

A principal fonte de H_2 no sistema reativo é a reação de decomposição do metano, que é fortemente influenciada pela temperatura, ocorreu portanto que a maior relação H_2/CO (Figura 40) foi obtida na temperatura de 1123,15K. Desta forma, nas temperaturas mais elevadas é esperada além de uma maior produção de H_2 , quanto uma maior formação de depósitos de carbono.

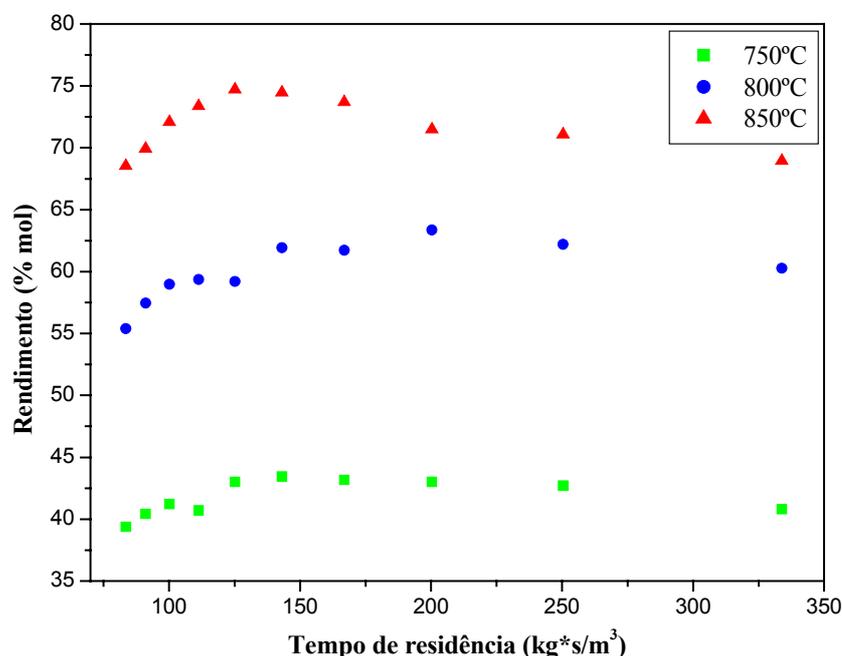


Figura 37: Rendimento em CO. Influência da temperatura. Condições de reação: $P = 1\text{atm}$, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

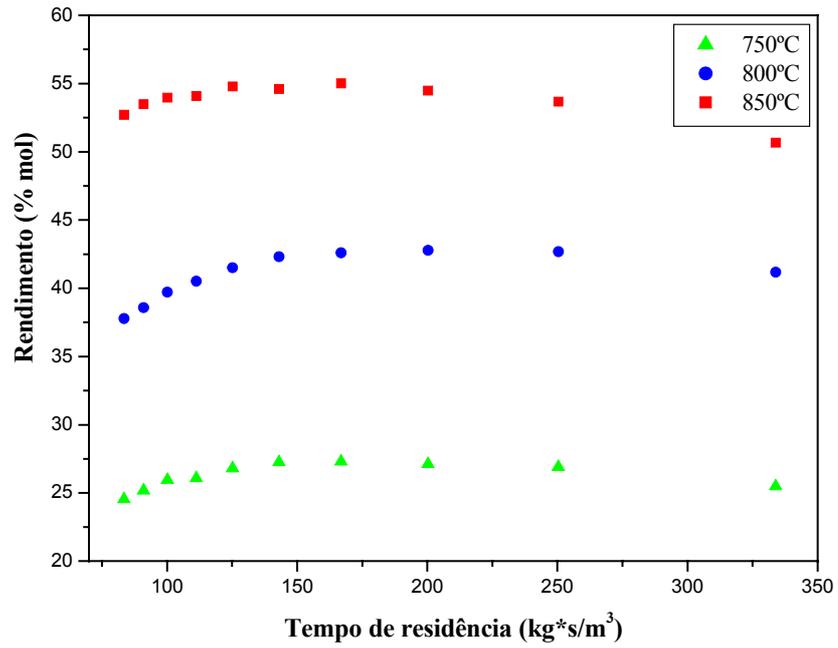


Figura 38: Rendimento em H₂. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

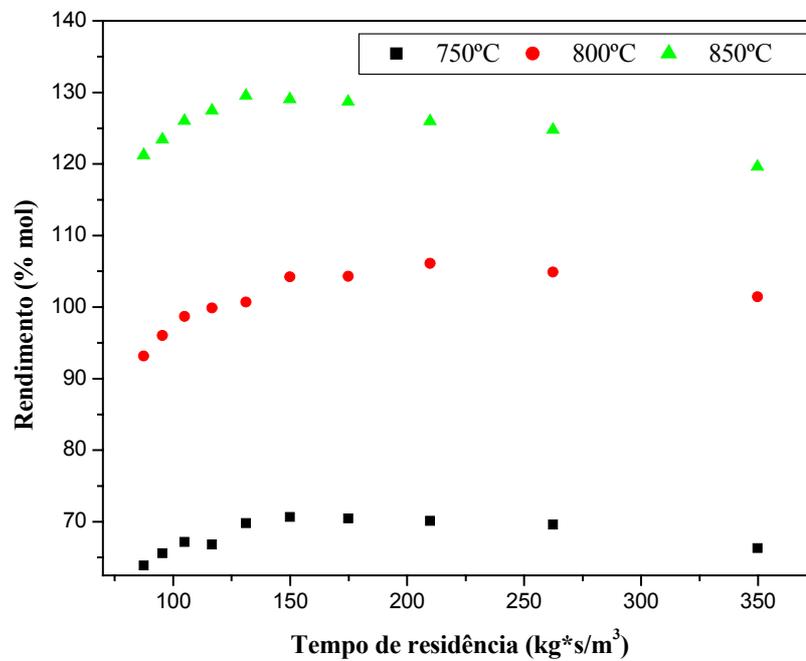


Figura 39: Rendimento em gás de síntese. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

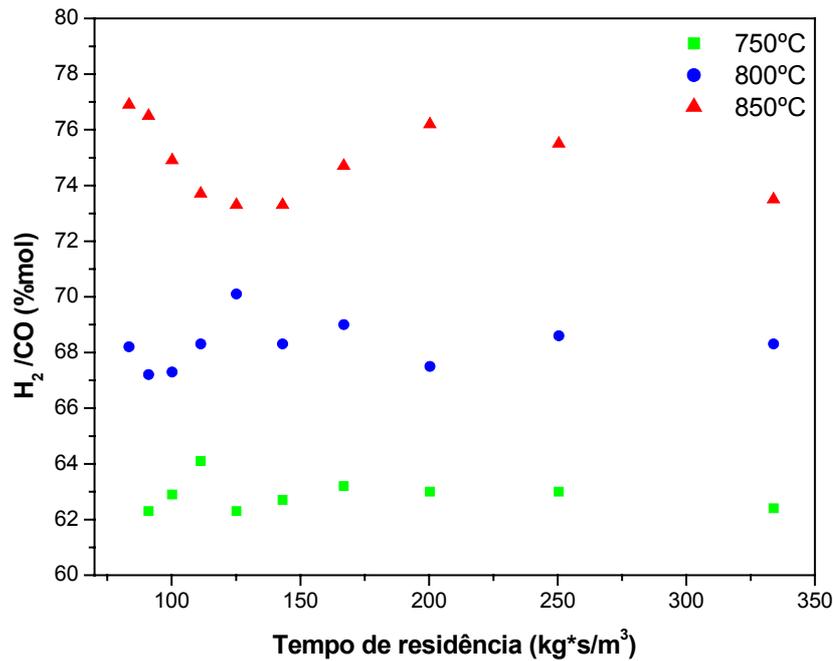


Figura 40: Relação H₂/CO. Influência da temperatura. Condições de reação: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

3.5. MODELAGEM DO PROCESSO DE REFORMA SECA EM REATOR DE LEITO FIXO

A modelagem do processo de reforma do metano com CO₂ em reator de leito fixo foi realizada considerando-se condições isotérmicas dentro do reator. Para a realização da modelagem é necessário antes fazer uma previsão dos possíveis efeitos de transferência de massa externa e interna. Neste sentido, foram estimados o Critério de Mears para quantificar a interferência dos efeitos de transferência de massa externa, juntamente com cálculos teóricos de difusividades efetivas e de viscosidade da mistura gasosa nas diferentes temperaturas. Visando a avaliação quantitativa dos efeitos de difusão intraparticulares foram estimadas as ordens de grandeza dos fatores de efetividade. Os parâmetros incluídos no modelo adotado foram igualmente estimados e têm seus valores relacionados na seqüência dos resultados apresentados.

3.5.1. VALORES DO COEFICIENTE DE DISPERSÃO AXIAL

O coeficiente de dispersão foi determinado pela expressão fornecida por RUTHVEN (1984), a saber:

$$D_{ax} = \gamma_1 D_m + 2\gamma_2 r_p U_i \quad (20)$$

Onde γ_1 é a tortuosidade do leito. A variação da dispersão com a temperatura foi desprezível, sendo sua dependência principalmente relativa à vazão. Os resultados estão expressos na Tabela 26.

Tabela 26: Coeficientes de dispersão do reator nas condições experimentais.

Q (SmL/min)	Dax (cm ² /s)
2400	7,87
2200	7,41
2000	6,94
1800	6,47
1600	6,01
1400	5,54
1200	5,08
1000	4,61
800	4,15
600	3,68

3.5.2. DETERMINAÇÃO DA POROSIDADE DO LEITO

A porosidade do leito foi determinada experimentalmente por um dispositivo bastante simples. Com o auxílio de uma proveta (com aproximadamente o mesmo diâmetro do reator) preenche-se com as partículas de catalisador até um volume conhecido e pesa-se o conjunto. Após isto se adiciona água para ocupar os volumes vazios do leito até a altura do sólido e toma-se a nova massa. A porosidade do leito é dada pela relação:

$$\varepsilon = \frac{\text{Volume de água}}{\text{Volume total}} \quad (21)$$

Onde o volume de água é dado pela diferença entre as massas. Do experimento, a porosidade calculada foi de **0,67**.

3.5.3. VISCOSIDADE DA MISTURA E DIFUSIVIDADES EFETIVAS DOS COMPONENTES

A viscosidade de uma mistura gasosa é função da temperatura e de sua composição. A composição da mistura reagente varia ao longo do reator, tornando o valor da viscosidade difícil de ser precisamente calculado. Como uma aproximação, a viscosidade da mistura foi determinada para a composição da alimentação do reator. Os resultados, obtidos pelo Método de Wilke & Lee (POLING et al. (2001)), mostrado na Equação 22 e discutido em detalhes no ANEXO III, estão mostrados na Tabela 27.

$$\eta_m = \frac{y_1 \eta_1}{y_1 + y_2 \phi_{12} + y_3 \phi_{13}} + \frac{y_2 \eta_2}{y_2 + y_1 \phi_{21} + y_3 \phi_{23}} + \frac{y_3 \eta_3}{y_3 + y_2 \phi_{32} + y_1 \phi_{31}} \quad (22)$$

Tabela 27: Viscosidade da mistura alimentada ao reator nas temperaturas estudadas.

μ (μpoises)		
1023,15K	1073,15K	1123,15K
499,4706	515,5560	531,3402

No cálculo das difusividades foi assumido que reagentes e produtos estão diluídos em argônio. Inicialmente foram determinadas as difusividades moleculares através do método de WILKE & LEE (POLING et al., 2001), mostrado pela Equação 23 e descrito mais amplamente no ANEXO IV. Os resultados estão listados na Tabela 28.

$$D_{AB} = \frac{(3.03 - (0.98 / M_{AB})) * 10^{-3} * T^{3/2}}{P * M_{AB} * \sigma_{AB}^2 * \Omega_D} \quad (23)$$

Tabela 28: Difusividades moleculares dos componentes reacionais nas 03 temperaturas estudadas.

<i>Componente</i>	$D_{i-Ar} (cm^2/s)$		
	1023,15K	1073,15K	1123,15K
CH ₄	1,8886	2,0452	2,2066
CO ₂	1,3774	1,4926	1,6114
H ₂	5,3041	5,7404	6,1902
CO	1,6706	1,8086	1,9508
H ₂ O	1,9793	2,1473	2,3205

Para o cálculo das difusividades efetivas foi usado um valor característico para a tortuosidade dos poros da alumina, considerou-se aqui um valor de **3,5** (FROMENT, 2000). As difusividades intraparticulares foram determinadas através das Equações 24 e 25, que descrevem a difusividade de Knudsen e a difusividade efetiva, apresentadas no ANEXO V, obtendo-se os seguintes resultados apresentados na Tabela 29.

$$D_{kA} = 9700r_p \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (cm^2/s) \quad (24)$$

$$D = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{\frac{1}{D_{kA}} + \frac{1}{D_{AB}}} \quad (25)$$

Tabela 29: Difusividades efetivas dos componentes reacionais nas 03 temperaturas estudadas.

<i>Componente</i>	$D_{i-Ar, \text{eff}} (cm^2/s)$		
	1023,15K	1073,15K	1123,15K
CH ₄	0,002458	0,002520	0,002580
CO ₂	0,001488	0,001525	0,001561
H ₂	0,006933	0,007107	0,007276
CO	0,001865	0,001911	0,001956
H ₂ O	0,002324	0,002382	0,002439

3.5.4. AVALIAÇÃO PELO CRITÉRIO DE MEARS

O Critério de Mears para a difusão externa, descrito no ANEXO I, aplicado para o CH₄, forneceu os dados das Tabelas 30 e 31:

$$\text{Critério de Mears} = \frac{-r_A' \rho_B r_p n}{k_c C_{A,b}} < 0,15 \quad (26)$$

Tabela 30: Critério de Mears para o CH₄ em função do tempo de residência (*entrada do reator*).

τ (kg s/m ³)	750°C	800°C	850°C
83	0,0096	0,0124	0,0184
91	0,0098	0,0127	0,0188
100	0,0100	0,0129	0,0192
111	0,0102	0,0132	0,0196
125	0,0105	0,0135	0,0200
143	0,0107	0,0138	0,0205
167	0,0110	0,0142	0,0211
200	0,0114	0,0147	0,0218
250	0,0118	0,0152	0,0225
334	0,0123	0,0159	0,0235

Tabela 31: Critério de Mears para o CH₄ em função do tempo de residência (*saída do reator*).

τ (kg s/m ³)	750°C	800°C	850°C
83	0,0097	0,0125	0,0185
91	0,0098	0,0127	0,0188
100	0,0100	0,0129	0,0192
111	0,0103	0,0132	0,0196
125	0,0105	0,0135	0,0200
143	0,0108	0,0139	0,0205
167	0,0111	0,0143	0,0211
200	0,0114	0,0147	0,0218
250	0,0118	0,0153	0,0226
334	0,0124	0,0159	0,0235

Percebe-se pelas Tabelas anteriores que o Critério de Mears para o CH₄ prevê resistência à transferência de massa externa desprezível para este reagente na faixa de tempos de residência estudada.

3.5.5. AVALIAÇÃO DOS FATORES DE EFETIVIDADE

Os fatores de efetividade para as reações de reação do metano e do CO₂ foram calculados de acordo com definição geral a Equação 35, ou seja:

$$\eta_i = \frac{6D_{e,i} \left(\frac{dC_i}{dr} \right)_{r=R}}{d_p r_{i,s} \rho_{cat}} \quad (27)$$

A derivada que aparece no numerador foi determinada a partir do ajuste de curvas dos perfis de concentração na partícula, calculadas a partir das equações de balanço aplicadas no interior da estrutura porosa do catalisador.

3.5.5.a. PERFIS DE CONCENTRAÇÃO NO INTERIOR DA PARTÍCULA DE CATALISADOR

Os balanços materiais para cada um dos componentes (CH₄, CO₂, H₂ e CO) da reação estão escritos compondo o sistema de equações diferenciais representado pelas Equações 28 a 32. Os perfis de concentração simulados de acordo com o desenvolvimento do ANEXO I, apresentam-se nas Figuras 41, 42 e 43.

$$D_{ef,CH_4} \frac{d^2 C_{CH_4}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CH_4} \frac{dC_{CH_4}}{dr} = \rho_{cat} \left(\frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \right) \quad (28)$$

$$D_{ef,CO_2} \frac{d^2 C_{CO_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CO_2} \frac{dC_{CO_2}}{dr} = \rho_{cat} \left(k_3 C_{CO_2} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right) \quad (29)$$

$$D_{ef,H_2} \frac{d^2 C_{H_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,H_2} \frac{dC_{H_2}}{dr} = \rho_{cat} \left(2 \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right) \quad (30)$$

$$D_{ef,CO} \frac{d^2 C_{CO}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CO} \frac{dC_{CO}}{dr} = \rho_{cat} \left(2k_3 C_{CO_2} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right) \quad (31)$$

$$D_{ef,H_2O} \frac{d^2 C_{H_2O}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,H_2O} \frac{dC_{H_2O}}{dr} = \rho_{cat} \left(k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right) \quad (32)$$

Sendo que para o sistema são apresentadas as seguintes condições de contorno:

$$C_i \Big|_{r=0} = C_i^0 \quad \text{Concentração conhecida na entrada do poro da partícula.} \quad (33)$$

$$\left. \frac{dC_i}{dr} \right|_{r=R} = 0 \quad \text{Concentração finita no centro da partícula.} \quad (34)$$

Os parâmetros cinéticos das reações que compõem o modelo foram determinados por PACÍFICO (2004) e mostrados na Tabela abaixo.

Tabela 32: Parâmetros do modelo cinético da reação de reforma do metano com CO₂ (PACÍFICO, 2004).

Parâmetros	Temperatura (°C)		
	750°C	800°C	850°C
k₁ (mol/g _{cat} .s)	(6,79 ± 0,20) .10 ⁻⁴	(2,51 ± 0,07) .10 ⁻³	(8,61 ± 0,26) .10 ⁻³
k₂ ((m ³) ² /g _{cat} .s.mol)	(9,89 ± 0,29) .10 ⁻⁶	(6,33 ± 0,18) .10 ⁻⁵	(3,83 ± 0,10) .10 ⁻⁴
k₃ (m ³ /g _{cat} .s)	(3,94 ± 0,11) .10 ⁻⁴	(7,58 ± 0,23) .10 ⁻⁴	(1,32 ± 0,04) .10 ⁻³
K_{CH4} (m ³ /mol)	(6,47 ± 0,19) .10 ⁻³	(2,42 ± 0,07) .10 ⁻³	(1,12 ± 0,03) .10 ⁻³
K_{eq}	0,75 ± 0,02	0,91 ± 0,03	1,07 ± 0,03

Vale salientar que os perfis a seguir consideram que a concentração na superfície externa da partícula é aquela do seio do gás, desconsiderando, desta forma, efeitos de resistência à transferência de massa externa.

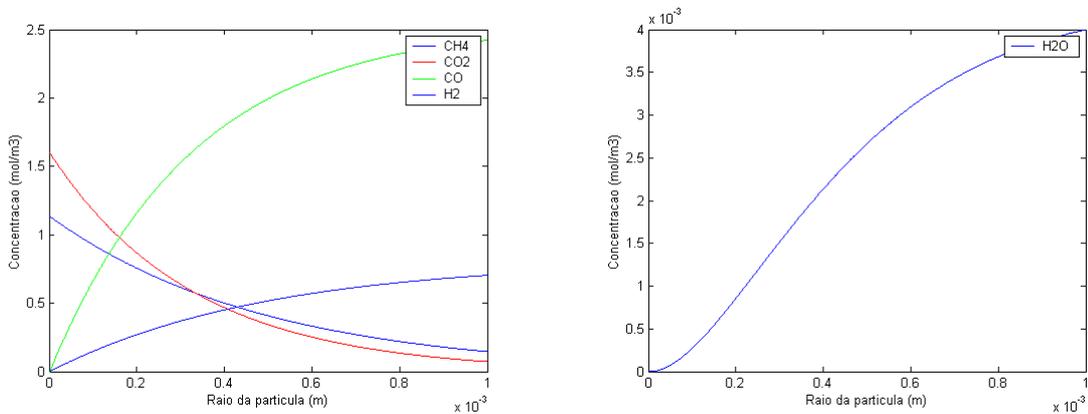


Figura 41: Simulação dos perfis de concentração de reagentes e de produtos ao longo do raio da partícula na temperatura de 1023,15K.

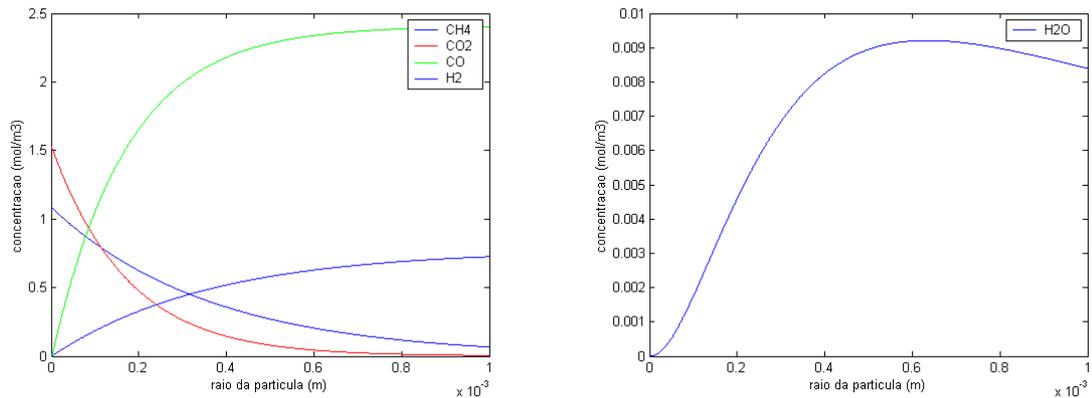


Figura 42: Simulação dos perfis de concentração de reagentes e de produtos ao longo do raio da partícula na temperatura de 1073,15K.

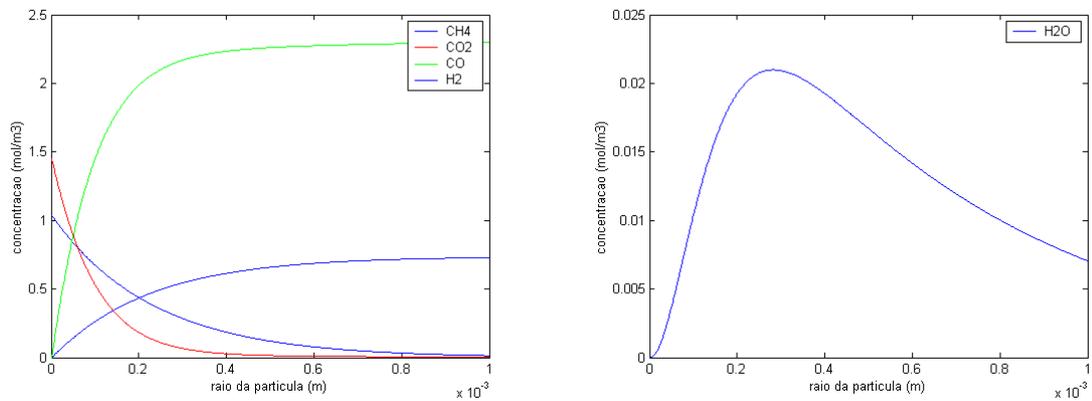


Figura 43: Simulação dos perfis de concentração de reagentes e de produtos ao longo do raio da partícula na temperatura de 1123,15K.

3.5.5.b. VALORES DOS FATORES DE EFETIVIDADE

A partir da definição do fator de efetividade recorre-se ao cálculo da derivada da concentração na entrada dos poros, a qual foi determinada a partir das curvas dos perfis de concentração na partícula, representados. Os valores destas derivadas são apresentados a seguir.

Tabela 33: Valores das derivadas das concentrações para cada componente (superfície externa da partícula).

	$\left. \frac{dC_i}{dr} \right\}_{r=R}$ (mol/m ³)/m		
Componente	1023,15K	1073,15K	1123,15K
CH ₄	-2200	-3000	-4400
CO ₂	-4800	-8500	-14000

Finalmente, os fatores de efetividade calculados estão listados na Tabela 34, caracterizando o processo como fortemente difusivo.

Tabela 34: Fatores de efetividade para as taxas de reação do metano e do CO₂.

	η		
Componente	T=1023,15K	T=1073,15K	T=1123,15K
CH ₄	0,001423	0,001502	0,001485
CO ₂	0,001481	0,001466	0,001485

Em processos que operam sob regime fortemente difusivo, o fator de efetividade pode ser descrito como sendo o inverso do módulo de Thiele, ou seja:

$$\eta = \frac{1}{\phi} = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{r_{CH_4} \rho_{cat}}{C_{CH_4,s} D_{CH_4,ef}}} \quad (35)$$

Para efeito de comparação, os fatores de efetividade para o metano foram determinados pela expressão acima, obtendo-se os valores apresentados nas seguintes tabelas.

Tabela 35: Fatores de efetividade calculados para regime fortemente difusivo para a taxa de reação do CH₄ (condições de entrada do reator).

	η		
Componente	1023,15K	1073,15K	1123,15K
CH ₄	0,0381	0,0327	0,0262

Tabela 36: Fatores de efetividade calculados para regime fortemente difusivo para a taxa de reação do CH₄ (condições de saída do reator).

Componente	η		
	T=1023,15K	T=1073,15K	T=1123,15K
CH ₄	0,0380	0,0327	0,0262

Observa-se que os fatores de efetividade do metano são praticamente os mesmos na entrada e saída do reator, não havendo, desta forma, variação deste parâmetro dentro do leito catalítico.

3.5.6. A DETERMINAÇÃO DOS PERFIS DO MODELO E A VALIDAÇÃO EXPERIMENTAL

Um modelo pseudo-heterogêneo estacionário de balanço de massa foi usado para representar as dados experimentais do processo isotérmico de reforma do metano com dióxido de carbono, em reator de leito fixo. As equações elaboradas (ANEXO I) estão descritas a seguir.

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CH_4}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CH_4}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \eta_{CH_4} \left(\frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \right) = 0 \quad (36)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CO_2}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CO_2}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \eta_{CO_2} \left(k_3 C_{CO_2} + k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = 0 \quad (37)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{H_2}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{H_2}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \left(2\eta_{CH_4} \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + k_2 \eta_{CO_2} (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = 0 \quad (38)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CO}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CO}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \eta_{CO_2} \left(2k_3 C_{CO_2} + k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = 0 \quad (39)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{H_2O}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{H_2O}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \eta_{CO_2} \left(k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = 0 \quad (40)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$\text{Para } Z=0 \quad C_i(0^-) = \frac{-D_{ax}}{U} \left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right) + C_i(0^+) \quad (41)$$

$$\text{Para } Z=L \quad \begin{cases} C_i(L^-) = C_i(L^+) \\ \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \end{cases} \quad (42)$$

A partir da discretização em diferenças finitas do sistema de equações diferenciais proposto, e resolução pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem (KREYSZIG,1999), foi possível obter os perfis de concentração mostrados nas Figuras 44 a 51.

Os perfis de concentração mostrados a seguir correspondem às vazões de 600 SmL/min e de 2400 SmL/min para todos os componentes nas temperaturas testadas. As curvas para as demais vazões encontram-se no ANEXO VI e seguem basicamente a mesma tendência.

Considerando os dados experimentais das operações do processo de reforma do metano que foram obtidos na saída do reator de leito fixo, foi possível identificar validações do modelo, comparando-se os níveis de concentração estimados para a posição de descarga do reator com aqueles medidos experimentalmente. Nas Figuras 44 a 51 os valores das concentrações experimentais estão destacados em pontos posicionados na saída do reator, onde se completam os perfis previstos pelo modelo.

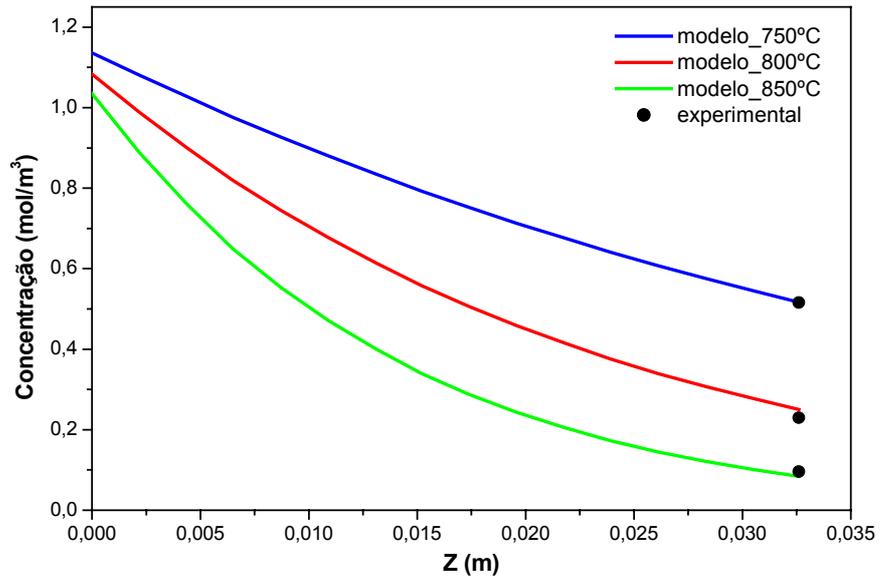


Figura 44: Perfis do modelo para o CH₄ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 600 mL/min.

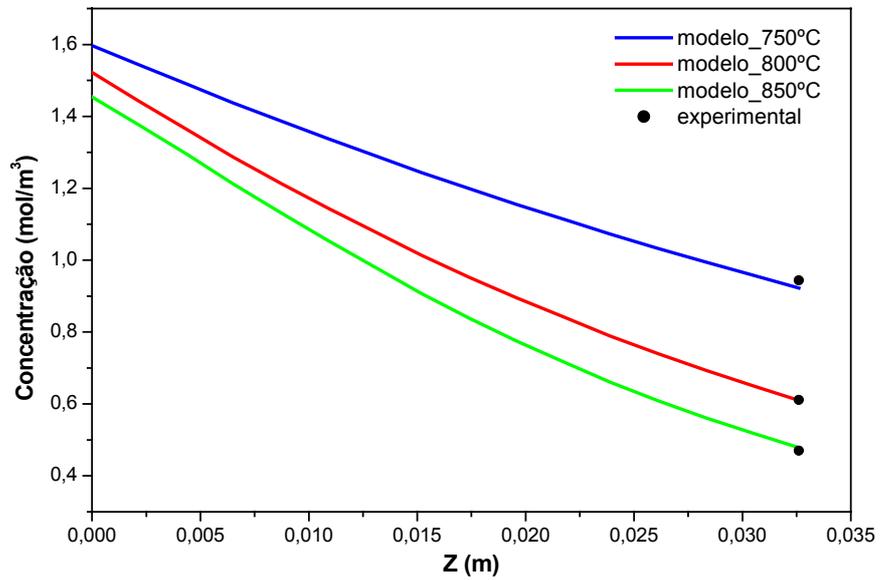


Figura 45: Perfis do modelo para o CO₂ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 600 mL/min.

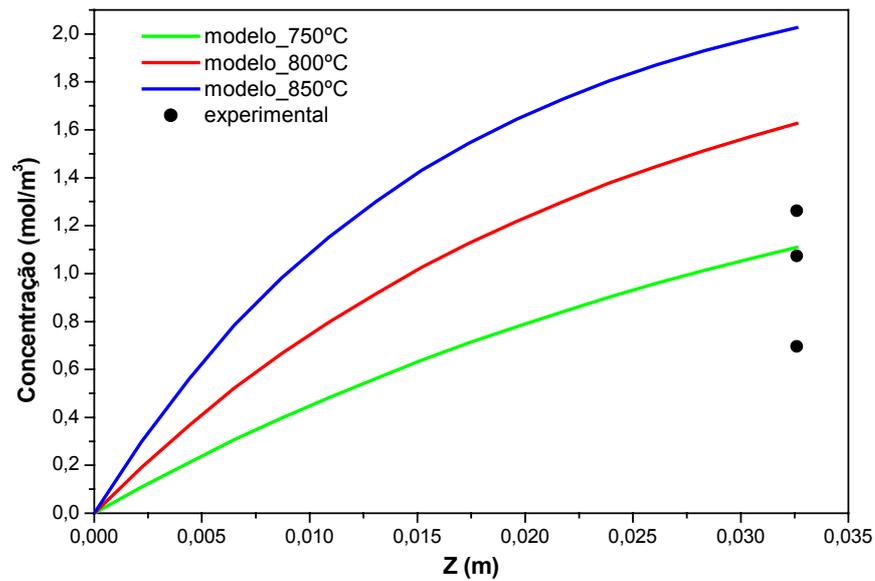


Figura 46: Perfis do modelo para o H₂ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 600 mL/min.

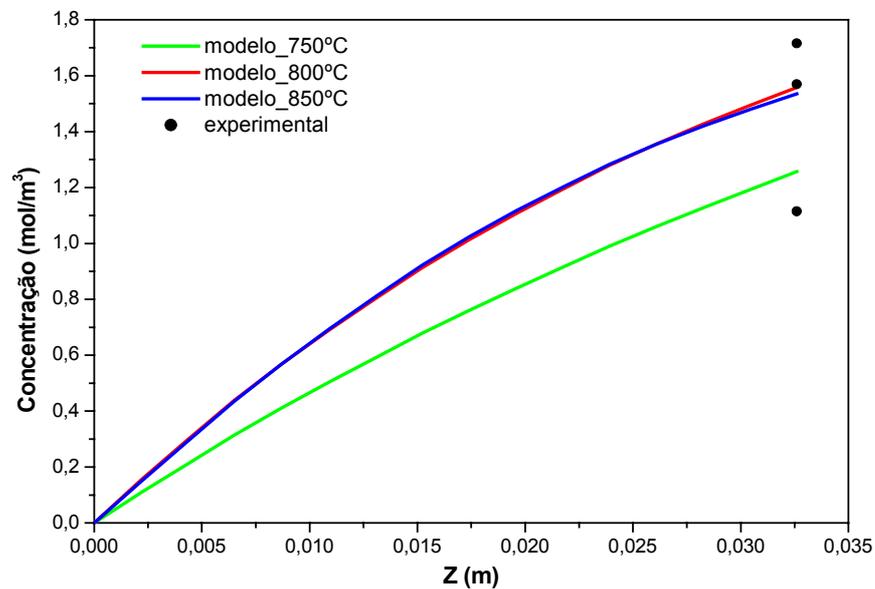


Figura 47: Perfis do modelo para o CO nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 600 mL/min.

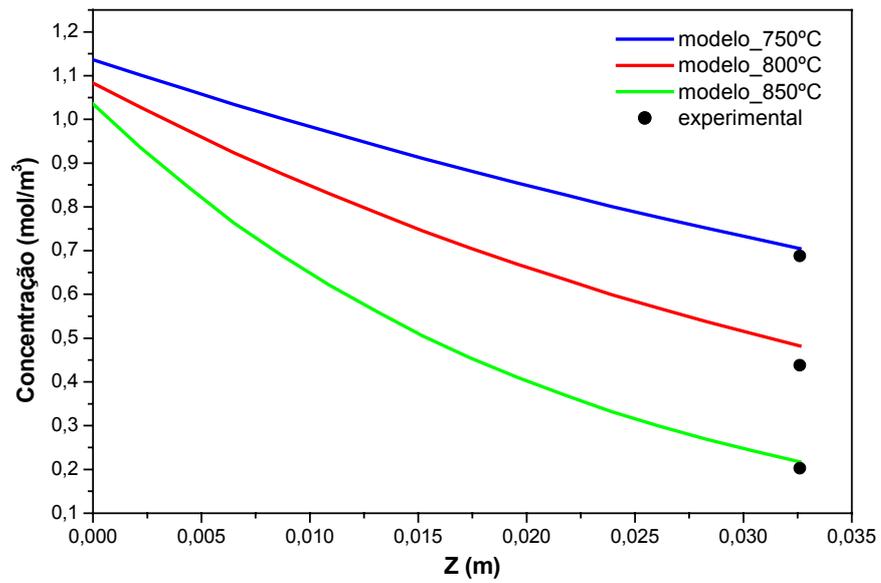


Figura 48: Perfis do modelo para o CH₄ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 2400 mL/min.

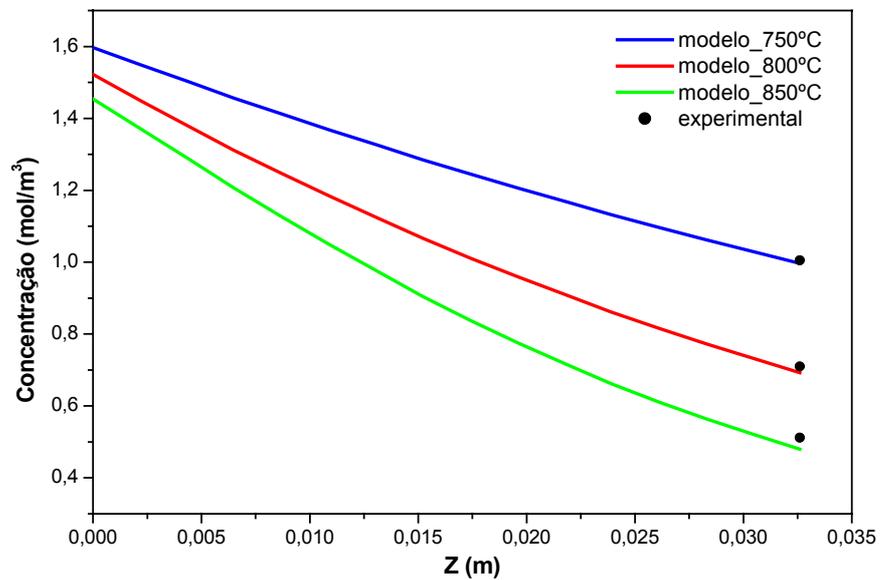


Figura 49: Perfis do modelo para o CO₂ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 2400 mL/min.

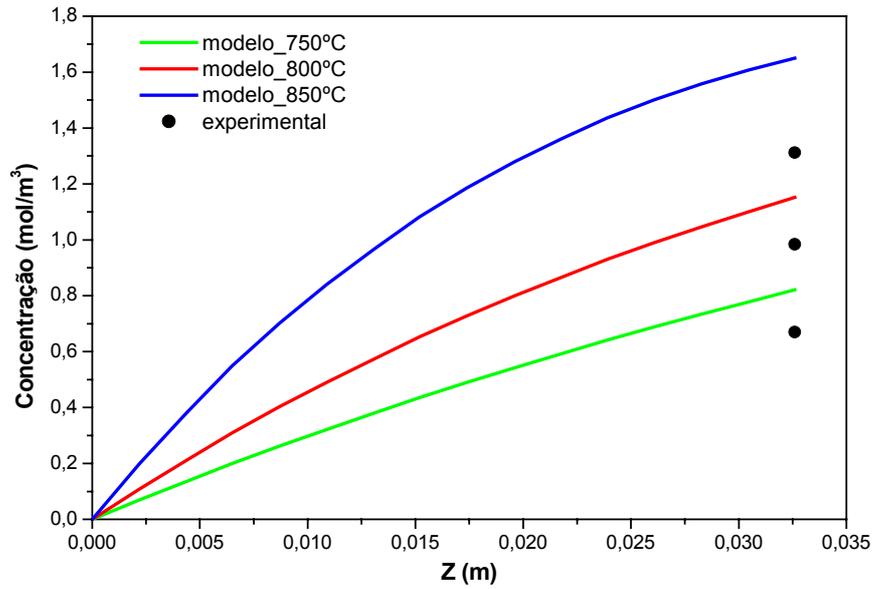


Figura 50: Perfis do modelo para o H₂ nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 2400 mL/min.

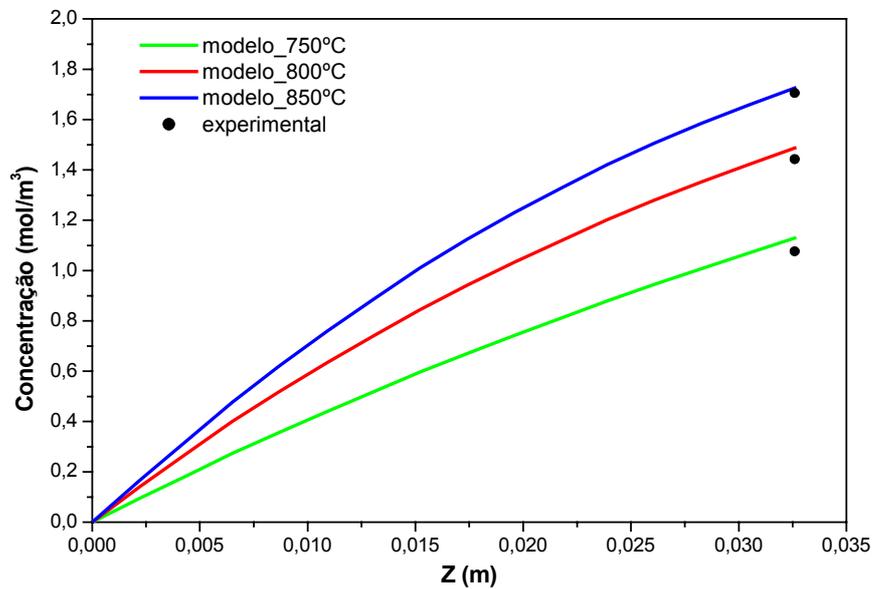


Figura 51: Perfis do modelo para o CO nas 03 temperaturas estudadas. Validação com as concentrações experimentais na saída do reator. Vazão total de 2400 mL/min.

O modelo estabelece previsões razoáveis para reagentes e produtos, exceto para o hidrogênio, o qual está, em geral, superestimado. Ampliando-se a demonstração da capacidade de previsão do modelo, representam-se as evoluções das concentrações na saída do reator, em função dos tempos de residência praticados. A seguir estão apresentados os perfis experimentais e do modelo, para o metano e dióxido de carbono, em função do tempo de residência no reator, em consequência de operações com diferentes vazões da fase gasosa.

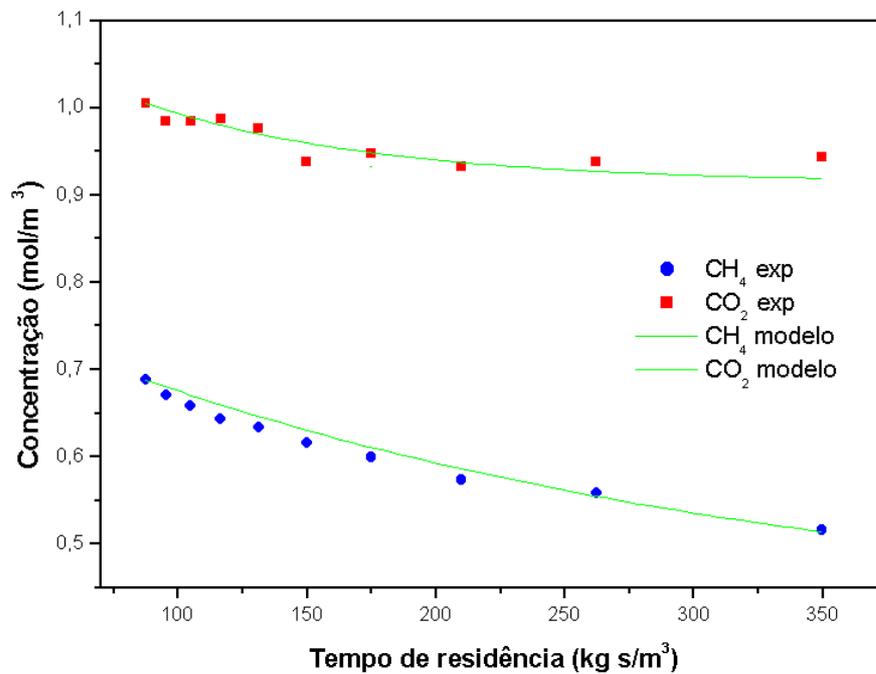


Figura 52: Perfis de concentração experimental e do modelo para o CH₄ e CO₂. Condições de reação: T = 1023,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃.

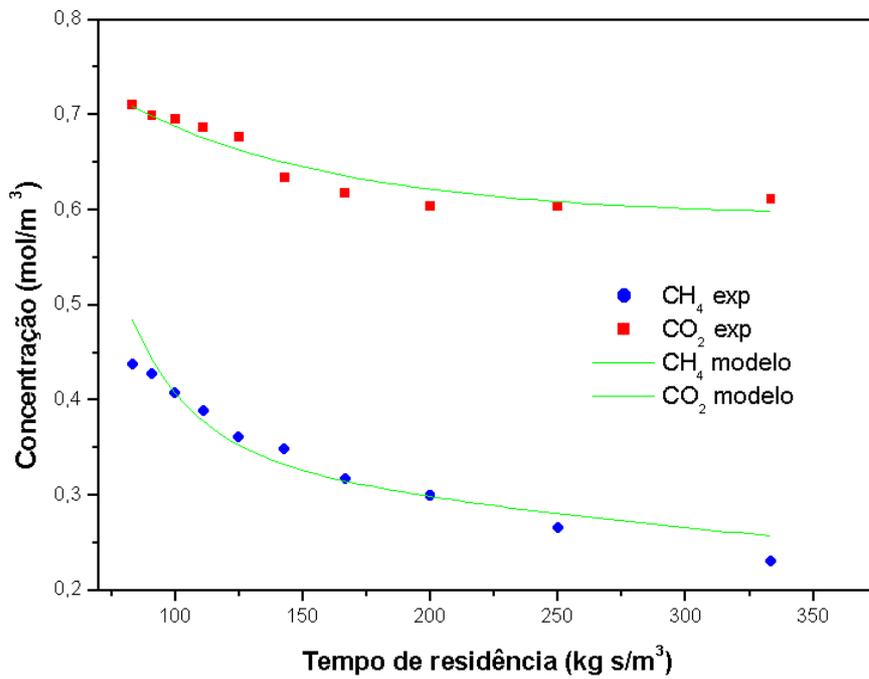


Figura 53: Perfis de concentração experimental e do modelo para o CH₄ e CO₂. Condições de reação: T = 1073,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃ .

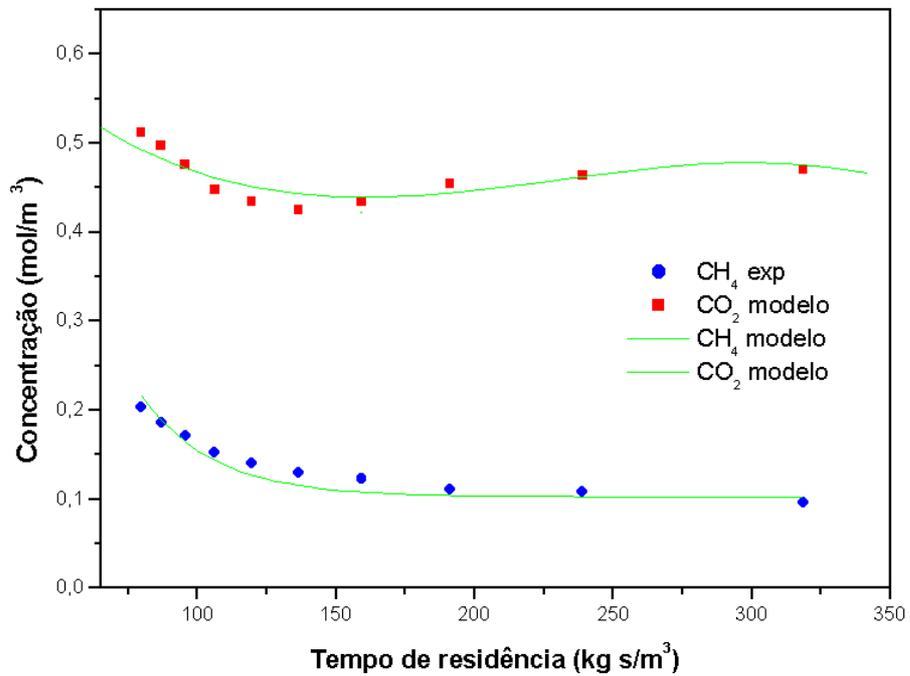


Figura 54: Perfis de concentração experimental e do modelo para o CH₄ e CO₂. Condições de reação: T = 1123,15K, P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃ .

Para as curvas do modelo no tempo de residência percebe-se mais uma vez um bom ajuste dos reagentes.

4. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Tendo-se empreendido a aplicação da metodologia da engenharia das reações químicas para o desenvolvimento do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono foram praticadas operações de reforma em reator de leito fixo, na presença do catalisador de níquel ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), nas temperaturas de 1023,15K, 1073,15K e 1123,15K, sob pressão atmosférica.

Constantes dos métodos aplicados foram realizadas as seguintes atividades experimentais:

- preparações e caracterizações de catalisadores de níquel suportados em alumina, formulando-se um catalisador com 6,41% em massa de níquel suportado em gama-alumina;
- projeto, instalação e operação de um reator catalítico piloto de leito fixo;
- processamento da reforma do metano com dióxido de carbono produzindo monóxido de carbono, hidrogênio, água e carbono depositado sobre o catalisador;
- nas três temperaturas de operação, procederam-se variações de vazão da fase gasosa (600 SmL/min a 2400 SmL/min), mantidas suas composições de alimentação ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{Ar} = 10:15:75$).

Sob as condições praticadas foram obtidas conversões de 40% a 90% do metano, 38% a 70% do dióxido de carbono, rendimentos de 43% a 73% em monóxido de carbono e 27% a 55% em hidrogênio.

Em tempos de residência mais baixos observam-se rápidas decomposições do metano permitindo elevados níveis de produção do hidrogênio e de formação de coque. As presenças destes componentes no meio reacional provocam produções crescentes de monóxido de carbono. Nas operações com tempos de residência mais elevados os níveis de

metano atingiram os menores teores, em consequência fazendo decrescer os níveis de hidrogênio e da produção do monóxido de carbono.

Um modelo pseudo-heterogêneo unidimensional do tipo dispersivo foi elaborado para a quantificação dos perfis de concentração dos componentes do processo de reforma do metano, tendo como base o mecanismo e a cinética propostos por PACÍFICO (2004), consistindo de três etapas reacionais, incluindo a decomposição do metano e as reações reversas de Boudouard e *gás-shift*. As soluções numéricas das equações do modelo, em termos dos quatro principais componentes do processo, permitiram simulações dos perfis de concentração destes componentes.

A validação do modelo foi desenvolvida comparando-se as concentrações obtidas experimentalmente com aquelas previstas pelo modelo, ambas avaliadas na saída do reator de leito fixo, nos diferentes tempos de residência estabelecidos na faixa de vazões aplicadas nas operações.

Os parâmetros do modelo incluindo dispersões axiais, constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de adsorção, e difusividades intraparticulares, assumiram os seguintes valores nas faixas de operação do processo, em termos de vazão da fase gasosa e temperatura:

- para a dispersão axial dos componentes no reator: $D_{ax} = 3,70$ a $7,90$ cm^2/s , segundo as vazões de operação;

- para a difusividade efetiva dos componentes: $D_{i,ef} = 0,0019$ a $0,0069$ cm^2/s , segundo as temperaturas de operação;

- para as constantes cinéticas:

$k_1 = 6,79 \cdot 10^{-2}$ a $8,61 \cdot 10^{-1}$ mol/gcat s, da reação de decomposição do metano, segundo as temperaturas de operação;

$k_2 = 9,89 \cdot 10^{-6}$ a $3,83 \cdot 10^{-4}$ (m³)²/gcat s mol, da reação reversa de gás shift, segundo as temperaturas de operação;

$k_3 = 3,94 \cdot 10^{-4}$ a $1,32 \cdot 10^{-3}$ m³/gcat s, da reação reversa de Boudouard, segundo as temperaturas de operação;

$K_{CH_4} = 6,47 \cdot 10^{-3}$ a $1,12 \cdot 10^{-3}$ m³/mol, da decomposição do metano, segundo as temperaturas de operação;

$K_{eq} = 0,75$ a $1,07$, da reação reversa de gás shift, segundo as temperaturas de operação.

O desenvolvimento do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo, em escala piloto, pode ser considerado como caracterizado para as produções de gás de síntese e/ou hidrogênio, nas condições experimentadas. O modelo formulado e validado está em condições de promover extrapolações, na direção de aumentos de produções dos gases formados.

Perspectivas de continuação das pesquisas conduzidas durante a execução do presente trabalho podem assim ser identificadas:

- extrapolação do processo para maiores produções com cargas de catalisador de 3 a 4 vezes superior àquela utilizada nas operações atuais;
- detalhamento do modelo aplicado, incluindo possíveis efeitos de desativação por formação de coque nas parcelas correspondentes às taxas de reação;

- execução de operações em reator de leito fluidizado, buscando a minimização de efeitos difusivos e desativações por formação de coque.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A EFICIÊNCIA ENERGÉTICA E O NOVO MODELO DO SETOR ENERGÉTICO.
Instituto Nacional de Eficiência Energética (INEE), 2001.

ARMOR, J. N.; MARTENAK, D. J. Studyng carbon formation at elevated pressure.
Applied Catalysis A: General 206 (2001) 231-236

CASTRO, R. H. R.; GOUVEIA D. Efeito do íon Mn como aditivo na transição de fase γ - α da alumina. *Cerâmica* 49 (2003) 55-60.

CHEN, D.; LODENG, R.; ANUNDSKAS, A.; OLSVIK, O.; HOLMEN, A. Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst: Microkinetic analysis. *Chemical Engineering Science* 56 (2001) 1371-1379

EDWARDS, J.H. Potencial sources of CO₂ and the options for its large-scale utilization now and in the future. *Catalysis Today* 23 (1995) 59-66.

FERNANDES, E.; FONSECA, M. V. A; ALONSO, P. S. Natural gás in Brazil's energy matrix: demand for 1995-2010 and usage factors. *Energy Policy* (2005) 365-386.

FERREIRA, R. L. P.; BOMTEMPO, J. V.; ALMEIDA, E. L. F. Estudo das inovações tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell. 2^o CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2003.

FERREIRA-APARÍCIO, P.; GUERREIRO –RUIZ A; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Comparative study at low and médium reaction temperatures of syngas production by methane reforming wih carbon dioxide over sílica and alumina supported catalysts. *Applied Catalysis A: General* 170 (1998) 177-187.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Fundação Calouste Gulbenkian/Lisboa, 1987.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas. Editora Livros Técnicos e Científicos (LTC), terceira edição (1999).

Froment, G. F. Production of synthesis gas by steam-and CO₂-reforming of natural gas. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 163 (2000) 147-156.

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

HALLICHE, D.; BOUARAB, R.; CHERIFI, O.; BETTAHAR, M. M. Carbon dioxide reforming of methane on modified Ni/ α -Al₂O₃ catalysts. *Catalysis Today* 29 (1996) 373-377.

KEEGAN, S. D.; MARIANI, N. J.; BRESSA, S. P.; MAZZA, G. D.; BARRETO, G. F. Approximation of the effectiveness factor in catalytic pellets. *Chemical Engineering Journal* 94 (2003) 107-112

KIM, D. H.; LEE, J. A robust iterative method of computing effectiveness factors in porous catalysts. *Chemical Engineering Science* 59 (2004) 2253-2263

KREYSZIG, E. *Advanced Engineering Mathematics*. John Wiley & Sons, 8th edition, 1999.

KROLL, V. C. H.; SWAAN, H. M.; LACOMBE, S.; MIRODATOS, C. Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst. A mechanistic study. *Journal of Catalysis* (1997) 387-398

LEE, J. K.; KO, J. B.; KIM, D. H. Methanol steam reforming over Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst: kinetics and effectiveness factor. *Applied Catalysis A: General* 278 (2004) 25-35.

MARK, M. F.; MARK F.; MAIER W. F. Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane. *Chem. Eng. Technology* 20 (1997) 361-370.

- PACÍFICO, J. A. Cinética do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado. Dissertação de Mestrado/UFPE, 2004.
- POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. MacGraw-Hill, 5th Edition, 2001.
- ROSS, J. H. R.; VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. *Catalysis Today* 30 (1996) 193-199.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Syngas in perspective. *Catalysis Today* 71 (2002) 243-247.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; BAK HANSEN, J-H. CO₂-reforming of methane over transition metals. *Journal of Catalysis* 144 (1993) 38-49
- RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ over Co/ γ -Al₂O₃ catalysts. *Journal of Catalysis* 205 (2002) 289-293.
- RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. John Wiley & Sons, 1984.
- SANTOS, D. A. Desenvolvimento e caracterização de um sistema catalítico Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ aplicado à reforma seca do metano. Dissertação de Mestrado/UFPE, 2003.
- SHAMSI, A.; JOHNSON, C. D. Effect of pressure on the carbon deposition route in CO₂ reforming of ¹³CH₄. *Catalysis Today* 84 (2003) 17-25
- STUMPF, H. F.; RUSSEL, A. S.; NEWSOME, J. W. Thermal transformations of alumina and alumina hydrates. *Industrial Engineering and Chemistry* 42 (1949) 1298-1403.
- TAKENAKA, S.; OGIHARA, H.; YAMANAKA, I.; OTSUKA, K. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime. *Applied Catalysis A: General* 217 (2001) 101-110

TOMISHIGE, K.; YAMAZAKI, O.; CHEN, Y.; YOKOYAMA, K.; LI, X.; FUJIMOTO, K. Development of ultra-stable Ni catalysts for CO₂ reforming of methane. *Catalysis Today* 45 (1998) 35-39

TSIPOURIARI, V. A.; VERYKIOS, X. E. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst. *Catalysis Today* 64 (2001) 83-90

VOSLOO, A. C. Fischer-Tropsch: a futuristic view. *Fuel Processing Technology* 71 (2001) 149-155.

WANG, S.; LU, G. Q. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal supported catalysts: state of the art. *Energy & Fuels* 10 (1996) 896-904

WANG, S.; LU, G. Q. Thermogravimetric analysis of carbon deposition over Ni/ γ -Al₂O₃ catalysts in carbon dioxide reforming of methane. *Energy & Fuels* 12 (1998) 1235-1240.

XU, Z. P.; CHUANG, K. T. Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid. *Chemical Engineering Science* 52 (1997) 3011-3017

ANEXO I- DESENVOLVIMENTO DA MODELAGEM DA REFORMA DO CH₄ COM CO₂ EM REATOR DE LEITO FIXO

I.1. BALANÇO MATERIAL NO REATOR DE LEITO FIXO

A modelagem do processo foi realizada através de um balanço de massa diferencial no leito catalítico, como mostrado na Figura I-1. O sistema é considerado com dispersão na direção axial.

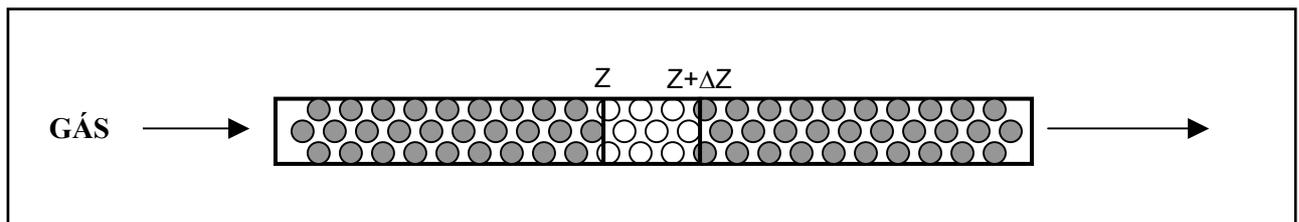


Figura I-1: Esquema do reator de leito fixo mostrando o elemento diferencial de comprimento.

Realizando o balanço material na direção Z , definem-se os fluxos molares na entrada do elemento de volume e na saída e o termo de geração:

- chegando em Z :
$$\left[\left(UC_i - \varepsilon D_{ax} \frac{dC_i}{dZ} \right) \pi R^2 \right]_Z$$

- termo de geração ou consumo: $r_{i,ap} \rho_B \pi R^2 \Delta Z$

- saindo em $Z+\Delta Z$:
$$\left[\left(UC_i - \varepsilon D_{ax} \frac{dC_i}{dZ} \right) \pi R^2 \right]_{Z+\Delta Z}$$

Desta forma, o balanço de massa para um reator de leito fixo em regime estacionário com dispersão axial pode ser escrito como:

$$\left[\left(UC_i - \varepsilon D_{ax} \frac{dC_i}{dZ} \right) \pi R^2 \right]_Z + r_{i,ap} ' \rho_B \pi R^2 \Delta Z = \left[\left(UC_i - \varepsilon D_{ax} \frac{dC_i}{dZ} \right) \pi R^2 \right]_{Z+\Delta Z} \quad (I-1)$$

Agrupando os termos, dividindo a equação anterior por ΔZ e tomando o limite para $\Delta Z \rightarrow 0$, obtém-se:

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_i}{dz^2} - U \frac{dC_i}{dz} + \rho_B r_{i,ap} ' = 0 \quad (I-2)$$

Dentro do leito catalítico ocorre um aumento da velocidade da mistura gasosa devido a uma diminuição da área de passagem. A equação de continuidade abaixo sugere uma correção para a velocidade usando a porosidade do leito.

$$U_0 S = \varepsilon U S \rightarrow U = \frac{U_0}{\varepsilon} \quad (I-3)$$

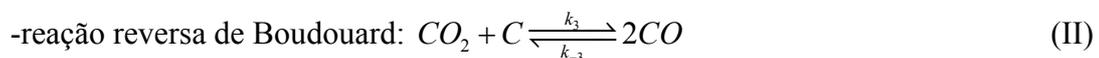
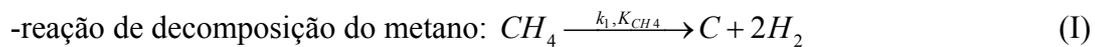
A densidade aparente do leito pode ser estimada conhecendo-se a densidade do catalisador e a porosidade do leito, como a seguir.

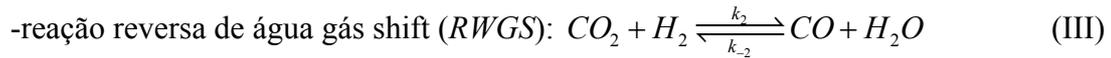
$$\rho_B = \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \quad (I-4)$$

Introduzindo as Equações I-3 e I-4 na Equação I-2:

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_i}{dz^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_i}{dz} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) r_{i,ap} ' = 0 \quad (I-5)$$

O modelo cinético empregado envolve as reações de decomposição do metano, reversa de Boudouard e reversa de água gás shift, como apresentado a seguir.





Neste modelo, considerou-se que a única reação catalítica é a de decomposição do metano. A reação reversa de Boudouard é considerada heterogênea não catalítica e a reação reversa de água gás shift como homogênea. Faz-se necessário explicar que a reação reversa de Boudouard foi considerada, nas condições experimentais, irreversível. Desta forma, baseado nas expressões das reações em estudo, definem-se as seguintes taxas de reação:

$$r'_{CH_4} = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (\text{I-6})$$

$$r''_{CO_2} = k_3 C_{CO_2} \quad (\text{I-7})$$

$$r'''_{CO_2} = k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (\text{I-8})$$

Os parâmetros cinéticos das taxas de reação foram determinados por PACÍFICO (2004) através do ajuste do modelo aos resultados experimentais da reação de reforma seca do metano em reator de leito diferencial, Tabela I-1.

Tabela I-1: Parâmetros do modelo cinético da reação de reforma do metano com CO₂ (PACÍFICO (2004)).

Parâmetros	Temperatura (°C)		
	750°C	800°C	850°C
k₁ (mol/g _{cat} .s)	(6,79 ± 0,20) .10 ⁻⁴	(2,51 ± 0,07) .10 ⁻³	(8,61 ± 0,26) .10 ⁻³
k₂ ((m ³) ² /g _{cat} .s.mol)	(9,89 ± 0,29) .10 ⁻⁶	(6,33 ± 0,18) .10 ⁻⁵	(3,83 ± 0,10) .10 ⁻⁴
k₃ (m ³ /g _{cat} .s)	(3,94 ± 0,11) .10 ⁻⁴	(7,58 ± 0,23) .10 ⁻⁴	(1,32 ± 0,04) .10 ⁻³
K_{CH4} (m ³ /mol)	(6,47 ± 0,19) .10 ⁻³	(2,42 ± 0,07) .10 ⁻³	(1,12 ± 0,03) .10 ⁻³
K_{eq}	0,75 ± 0,02	0,91 ± 0,03	1,07 ± 0,03

Para determinar as taxas de reação para cada componente é necessário seguir a estequiometria das reações I, II e III, desta forma resulta:

$$r'_{CH_4} = r'_{CH_4} \quad (\text{I-9})$$

$$r'_{CO_2} = r''_{CO_2} + r'''_{CO_2} \quad (\text{I-10})$$

$$r'_{H_2} = 2r'_{CH_4} + r'_{CO_2} \quad (I-11)$$

$$r'_{CO} = 2r'_{CO_2} + r'_{CO_2} \quad (I-12)$$

$$r'_{H_2O} = r'_{CO_2} \quad (I-13)$$

Assim, substituindo as Equações I-6 a I-8 nas Equações I-9 a I-13:

$$r'_{CH_4} = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (I-14)$$

$$r'_{CO_2} = k_3 C_{CO_2} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (I-15)$$

$$r'_{H_2} = 2 \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (I-16)$$

$$r'_{CO} = 2k_3 C_{CO_2} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (I-17)$$

$$r'_{H_2O} = k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (I-18)$$

De acordo com a Equação I-5, o balanço material no reator para cada componente é:

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CH_4}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CH_4}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) r'_{ap,CH_4} = 0 \quad (I-19)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CO_2}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CO_2}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) r'_{ap,CO_2} = 0 \quad (I-20)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{H_2}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{H_2}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) r'_{ap,H_2} = 0 \quad (I-21)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CO}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CO}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) r'_{ap,CO} = 0 \quad (I-22)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{H_2O}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{H_2O}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) r'_{ap,H_2O} = 0 \quad (I-23)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$\text{Para } Z=0 \quad C_i(0^-) = \frac{-D_{ax}}{U} \left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right) + C_i(0^+) \quad (I-24)$$

$$\text{Para } Z=L \quad \begin{cases} C_i(L^-) = C_i(L^+) \\ \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \end{cases} \quad (\text{I-25})$$

As taxas de reação que aparecem nas Equações I-19 a I-23 são aparentes, ou seja, levam em consideração efeitos de transferência de massa interna e externa. Para velocidades superficiais suficientemente elevadas, efeitos de transferência de massa externa podem ser desprezados. Um estudo da importância deste efeito, nas condições experimentais praticadas, é realizado através da aplicação do Critério de Mears, mais adiante, neste Anexo. Desta forma, resta considerar os efeitos da transferência de massa interna através da introdução de um fator que relaciona a taxa de reação aparente com a taxa de reação na superfície do grão catalítico.

I.3. EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA

No estudo de catalisadores suportados em sólidos porosos, é de suma importância levar em consideração os efeitos da transferência de massa interna sobre a velocidade de reação global. Devido à resistência difusional dos componentes reacionais dentro da estrutura porosa do catalisador, a taxa de reação resultante torna-se menor que a que ocorre na superfície. Desta forma, o fator de efetividade representa a razão entre a taxa de reação global, ou seja, considerando a resistência à difusão interna, e a taxa de reação considerando que a concentração em toda a superfície catalítica seja igual à concentração da superfície externa do grão de catalisador. Como mostrado anteriormente, pode ser assim definido:

$$\eta_j = \frac{r_{i,ap}}{r_{i,s}} \quad (\text{I-26})$$

Analisando a Equação I-26, anterior pode-se perceber que o fator de efetividade varia de zero a 1 (para reações endotérmicas). Pequenos valores do fator de efetividade representam regime difusivo, e regime químico quando este tende à unidade. A definição acima mostrada para o fator de efetividade exige o conhecimento da taxa de reação global (ou aparente) e da taxa de reação na superfície, sendo necessário uma determinação experimental destas taxas. Uma segunda definição que possibilita a avaliação teórica do parâmetro em análise é apresentada por FROMENT & BISCHOFF (1979), expressa por:

$$\eta_i = \frac{D_{e,i} \left(\frac{dC_i}{dy} \right)_{y=R}}{Lr_{i,s} \rho_{cat}} \quad (\text{I-27})$$

O perfil de concentração na partícula permite avaliar o termo do gradiente de concentração na superfície que aparece na Equação I-27, e conhecendo-se a taxa de reação é possível avaliar o fator de efetividade. XU et al. (1997) e FROMENT (2000) determinaram os fatores de efetividade para as reações de esterificação do ácido acético e reforma do CH₄ com CO₂ + vapor, respectivamente, seguindo esta definição.

Substituindo as taxas de reação do metano e do CO₂ na Equação 27, obtêm-se as seguintes expressões para os fatores de efetividade.

$$\eta_{CH_4} = \frac{6D_{CH_4,eff} \left(\frac{dC_{CH_4}}{dr} \right)_{r=R}}{\rho_{cat} d_p \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}}} \quad (\text{I-28})$$

$$\eta_{CO_2} = \frac{6D_{CO_2,eff} \left(\frac{dC_{CO_2}}{dr} \right)_{r=R}}{\rho_{cat} d_p (k_3 C_{CO_2} + k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}))} \quad (\text{I-29})$$

As taxas aparentes de reação para o CO₂ e para o CH₄ tornam-se:

$$r_{CH_4,ap}' = \eta_{CH_4} r_{CH_4}' = \eta_{CH_4} \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (I-30)$$

$$r_{CO_2,ap}' = \eta_{CO_2} r_{CO_2}' = \eta_{CO_2} (k_3 C_{CO_2} + k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}})) \quad (I-31)$$

Para o CO₂, a última equação pode ainda ser escrita da seguinte forma:

$$r_{CO_2,ap}' = \eta_{CO_2} r_{CO_2}' = \eta_{CO_2} k_3 C_{CO_2} + \eta_{CO_2} k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \quad (I-32)$$

Como as taxas de reação dos produtos são combinações das reações de decomposição do metano, reversa de Boudouard e reversa de gás shift, é razoável escrevê-las na seguinte forma:

$$r_{CO,ap}' = 2\eta_{CO_2} k_3 C_{CO_2} + \eta_{CO_2} k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \quad (I-33)$$

$$r_{H_2,ap}' = 2\eta_{CH_4} \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + \eta_{CO_2} k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \quad (I-34)$$

$$r_{H_2O,ap}' = \eta_{CO_2} k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \quad (I-35)$$

Substituindo as expressões das taxas, os balanços de massa das Equações I-19 a I-23 tornam-se:

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CH_4}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CH_4}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \eta_{CH_4} \left(\frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \right) = 0 \quad (I-36)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CO_2}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CO_2}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \eta_{CO_2} \left(k_3 C_{CO_2} + k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = 0 \quad (I-37)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{H_2}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{H_2}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \left(2\eta_{CH_4} \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + k_2 \eta_{CO_2} (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = 0 \quad (I-38)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{CO}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{CO}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \eta_{CO_2} \left(2k_3 C_{CO_2} + k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = 0 \quad (I-39)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{H_2O}}{dZ^2} - \frac{U_0}{\varepsilon} \frac{dC_{H_2O}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \eta_{CO_2} \left(k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = 0 \quad (I-40)$$

$$\text{Para } Z=0 \quad C_i(0^-) = \frac{-D_{ax}}{U} \left(\frac{dC_i}{dZ} \right) + C_i(0^+) \quad (I-41)$$

$$\text{Para } Z=L \quad \begin{cases} C_i(L^-) = C_i(L^+) \\ \frac{dC_i}{dZ} = 0 \end{cases} \quad (I-42)$$

No sentido de quantificar os fatores de efetividade, os gradientes de concentração na partícula para cada componente foram determinados através da resolução do sistema de equações para o balanço de massa na partícula em coordenadas esféricas, mostrado a seguir.

$$D_{ef,CH_4} \frac{d^2 C_{CH_4}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CH_4} \frac{dC_{CH_4}}{dr} = \rho_{cat} r'_{CH_4} \quad (I-43)$$

$$D_{ef,CO_2} \frac{d^2 C_{CO_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CO_2} \frac{dC_{CO_2}}{dr} = \rho_{cat} r'_{CO_2} \quad (I-44)$$

$$D_{ef,H_2} \frac{d^2 C_{H_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,H_2} \frac{dC_{H_2}}{dr} = \rho_{cat} r'_{H_2} \quad (I-45)$$

$$D_{ef,CO} \frac{d^2 C_{CO}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CO} \frac{dC_{CO}}{dr} = \rho_{cat} r'_{CO} \quad (I-46)$$

$$D_{ef,H_2O} \frac{d^2 C_{H_2O}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,H_2O} \frac{dC_{H_2O}}{dr} = \rho_{cat} r'_{H_2O} \quad (I-47)$$

Substituindo as taxas de reação, representadas pelas Equações I-14 a I-18, nas equações acima:

$$D_{ef,CH_4} \frac{d^2 C_{CH_4}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CH_4} \frac{dC_{CH_4}}{dr} = \rho_{cat} \left(\frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \right) \quad (I-48)$$

$$D_{ef,CO_2} \frac{d^2 C_{CO_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CO_2} \frac{dC_{CO_2}}{dr} = \rho_{cat} \left(k_3 C_{CO_2} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right) \quad (I-49)$$

$$D_{ef,H_2} \frac{d^2 C_{H_2}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,H_2} \frac{dC_{H_2}}{dr} = \rho_{cat} \left(2 \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right) \quad (I-50)$$

$$D_{ef,CO} \frac{d^2 C_{CO}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,CO} \frac{dC_{CO}}{dr} = \rho_{cat} \left(2k_3 C_{CO_2} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right) \quad (I-51)$$

$$D_{ef,H_2O} \frac{d^2 C_{H_2O}}{dr^2} + \frac{2}{r} D_{ef,H_2O} \frac{dC_{H_2O}}{dr} = \rho_{cat} \left(k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right) \quad (I-52)$$

As condições de contorno para qualquer componente do sistema acima são dadas por:

$$C_i \Big|_{r=R} = C_i^R \quad \text{Concentração conhecida na entrada do poro da partícula.} \quad (I-53)$$

$$\frac{dC_i}{dr} \Big|_{r=0} = 0 \quad \text{Concentração finita no centro da partícula.} \quad (I-54)$$

I.2. EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA

Ao tratarmos com balanços de massa em sistemas reativos catalisados por sólidos porosos, é importante avaliar possíveis efeitos das resistências à transferência de massa externa sobre a taxa global de reação. A Figura I-2 mostra um esquema representando a camada limite de escoamento.

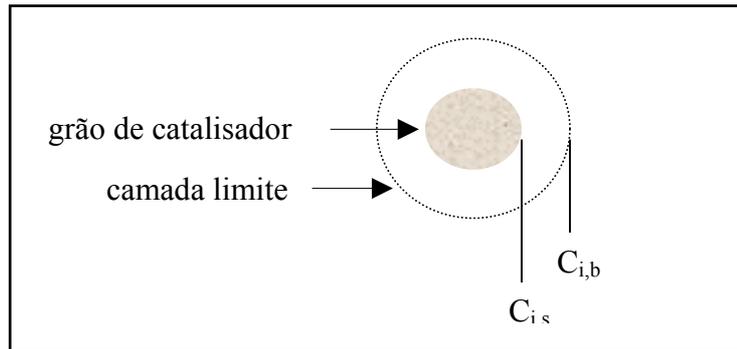


Figura I-2: Esquema do grão de catalisador mostrando a camada limite de escoamento.

A transferência de massa do seio da fase gasosa para a superfície do catalisador pode ser expressa pela Lei de Fick. Desta forma o fluxo mássico de um dado componente é dado por:

$$Q_i = k_{c,i}(C_{i,b} - C_{i,s}) \quad (\text{I-55})$$

O coeficiente de transferência de massa, $k_{c,i}$, pode ser determinado utilizando correlações específicas. Geralmente ele é calculado a partir de correlações envolvendo parâmetros de transferência de massa. O número de transferência de massa de Sherwood é dado por:

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} \quad (\text{I-56})$$

Uma correlação para cálculo deste parâmetro em leitos de recheio fornecida por *Frössling* (FOGLER, 1999) é dada por:

$$Sh = 2 + 0,6(\text{Re})^{1/2} Sc^{1/3} \quad (\text{I-57})$$

Os números de Reynolds e Schimidt que aparecem na Equação I-57 são assim definidos:

$$\text{Re} = \frac{\rho_g U d_p}{\mu} \quad (\text{I-58})$$

$$Sc = \frac{\nu}{D_{AB}} \quad (\text{I-59})$$

Sendo a transferência de massa externa um fator que pode limitar a taxa global de reação, torna-se importante a minimização deste efeito. Se forem mantidas constantes as propriedades do fluido durante a reação, o coeficiente de transferência de massa externo varia com a raiz quadrada da velocidade superficial, ou seja:

$$k_c \propto U^{1/2} \quad (\text{I-60})$$

Para avaliar a transferência de massa externa foi utilizado o Critério de Mears para difusão externa. Mears propôs a seguinte condição para considerar desprezíveis as limitações externas (FOGLER, 1999):

$$\frac{-r_A' \rho_B r_p n}{k_c C_{A,b}} < 0,15 \quad (\text{I-61})$$

Onde r_p é o raio da partícula, n a ordem da reação e $C_{A,b}$ é a concentração do componente no seio da fase gasosa.

ANEXO II - CÁLCULO DA VISCOSIDADE DE UM GÁS PURO À BAIXA PRESSÃO (MÉTODO DE CHUNG)

Para calcular a viscosidade da mistura foi necessário determinar inicialmente a viscosidade de cada componente da mistura nas condições de temperatura e pressão da reação. O Método de Chung (POLING et al., 2000), Equação II-1, foi utilizado para determinar as viscosidades do CH₄, CO₂ e Ar.

$$\eta = 40.785 \frac{F_c * (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} * \Omega_v} \quad (\text{II-1})$$

Onde F_c é uma função do momento de dipolo da molécula e do fator acêntrico (ω), M é a massa molar do gás, Ω_v representa a integral de colisão e V_c é o volume crítico do gás. A integral de colisão pode ser calculada pela relação:

$$\Omega_v = A * (T^*)^{-B} + C * \exp(-D * T^*) + E * \exp(-F * T^*) \quad (\text{II-2})$$

Onde A, B, C, D, E e F são constantes conhecidas. O parâmetro que leva em consideração a polaridade é mostrado na Equação II-3.

$$F_c = 1 - 0.2756 * \omega + 0.059035 * \mu_r^4 \quad (\text{II-3})$$

As demais equações necessárias ao cálculo da viscosidade são mostradas a seguir:

$$T^* = 1.2593 * T_r \quad (\text{II-4})$$

$$\mu_r = 131.3 \frac{\mu}{(V_c * T_c)^{1/2}} \quad (\text{II-5})$$

$$\omega = - \frac{\ln(P_c / 1.01325) + f^{(0)}(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})} \quad (\text{II-6})$$

$$f^{(0)} = \frac{-5.97616 * \tau + 1.29874 * \tau^{1.5} - 0.60394 * \tau^{2.5} - 1.06841 * \tau^5}{T_{br}} \quad (\text{II-7})$$

$$f^{(1)} = \frac{-5.03365 * \tau + 1.11505 * \tau^{1.5} - 5.41217 * \tau^{2.5} - 7.46628 * \tau^5}{T_{br}} \quad (\text{II-8})$$

$$\tau = 1 - T_{br} \rightarrow T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (\text{II-9})$$

As propriedades críticas dos gases, os momento de dipolos e as temperaturas de ponto de bolha foram retiradas de Tabelas apresentadas em POLING et al.(2000).

ANEXO III - CÁLCULO DA VISCOSIDADE DA MISTURA GASOSA (MÉTODO DE WILKE & LEE)

A viscosidade da mistura foi determinada utilizando-se o Método de Wilke & Lee (POLING et al. (2000)). Este método é representado pela equação a seguir:

$$\eta_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i * \eta_i}{\sum_{j=1}^n (y_j * \phi_{ij})} \quad (\text{III-1})$$

Onde y_i é a fração molar do componente, η_i é a viscosidade do gás puro e ϕ_{ij} é o agrupamento mostrado abaixo.

$$\phi_{ij} = \frac{(1 + (\eta_i / \eta_j)^{1/2} * (M_j / M_i)^{1/4})^2}{(8 * (1 + M_i / M_j))^{1/2}} \quad (\text{III-2})$$

Quando a Equação III-1 é escrita para 03 componentes, têm-se:

$$\eta_m = \frac{y_1 \eta_1}{y_1 + y_2 \phi_{12} + y_3 \phi_{13}} + \frac{y_2 \eta_2}{y_2 + y_1 \phi_{21} + y_3 \phi_{23}} + \frac{y_3 \eta_3}{y_3 + y_2 \phi_{32} + y_1 \phi_{31}} \quad (\text{III-3})$$

Wilke encontrou desvios dos dados experimentais da ordem de 1% para sistemas binários de compostos polares.

ANEXO IV - CÁLCULO DAS DIFUSIDADES MOLECULARES DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA (MÉTODO DE WILKE & LEE)

As difusividades moleculares dos componentes foram determinadas considerando-se que os gases estão diluídos em argônio, ou seja, uma difusão binária, devido à proporção de argônio presente na alimentação ser elevada (75% v/v). Dessa forma, foram calculadas as difusividades binárias para o sistema. Utilizou-se o Método de Wilke & Lee (POLING et al., 2000), representado pela Equação IV-1.

$$D_{AB} = \frac{(3.03 - (0.98 / M_{AB})) * 10^{-3} * T^{3/2}}{P * M_{AB} * \sigma_{AB}^2 * \Omega_D} \quad (IV-1)$$

Onde Ω_D é a integral de colisão e M_{AB} é uma média das massas molares dos componentes. O parâmetro σ_{AB} representa o comprimento característico médio e é calculado pela Equação IV-3.

$$\Omega_D = \frac{A}{(T^*)^B} + \frac{C}{\exp(D * T^*)} + \frac{E}{\exp(F * T^*)} + \frac{G}{\exp(H * T^*)} \quad (IV-4)$$

$$M_{AB} = \frac{2}{\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B}} \quad (IV-2)$$

$$\sigma = 1.18 * V_b^{1/3} \rightarrow \sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (IV-3)$$

$$\frac{\varepsilon}{k} = 1.15 * T_b \rightarrow \varepsilon_{AB} = (\varepsilon_A * \varepsilon_B)^{1/2} \quad (IV-5)$$

$$T^* = \frac{k * T}{\varepsilon_{AB}} \quad (IV-6)$$

ANEXO V - CÁLCULO DAS DIFUSIDADES EFETIVAS DOS COMPONENTES DA MISTURA GASOSA

Para a maioria dos catalisadores a difusividade dos componentes no volume poroso recebe a contribuição da difusividade molecular e de Knudsen, ou seja:

$$D = \frac{1}{\frac{1}{D_{kA}} + \frac{1}{D_{AB}}} \quad (\text{V-1})$$

A difusividade de Knudsen predomina quando o livre caminho médio das moléculas é muito maior que o raio do poro, e a resistência à difusão se dá pelos choques das moléculas com as paredes. Este coeficiente é definido como:

$$D_{kA} = 9700r_p \sqrt{\frac{T}{M_A}} \quad (\text{cm}^2 / \text{s}) \quad (\text{V-2})$$

O modelo de Wheeler (FIGUEIREDO, 1989) para a difusão em meios porosos propõe que a difusividade efetiva pode ser colocada como:

$$D_{ef} = \frac{\varepsilon}{\tau} D \quad (\text{V-3})$$

Onde ε representa a porosidade da partícula, e é definida como:

$$\varepsilon = \frac{\text{volume dos poros}}{\text{volume da partícula}} \quad (\text{V-4})$$

O parâmetro τ é a tortuosidade dos poros da partícula, e corresponde à razão entre a distância média que uma molécula deve percorrer para atravessar o sólido através dos poros e a mesma distância percorrida em linha reta. Dessa forma a difusividade efetiva pode ser definida como:

$$D = \frac{\varepsilon}{\tau} \frac{1}{\frac{1}{D_{kA}} + \frac{1}{D_{AB}}} \quad (\text{V-5})$$

ANEXO VI – PERFIS DE CONCENTRAÇÃO DO MODELO PARA REAGENTES E PRODUTOS E AS CONCENTRAÇÕES EXPERIMENTAIS NA SAÍDA DO REATOR PARA AS VAZÕES ESTUDADAS

Os perfis abaixo simulados e nas seguintes condições: P = 1atm, Cat. = Ni (6,41% em peso)/ γ -Al₂O₃ .

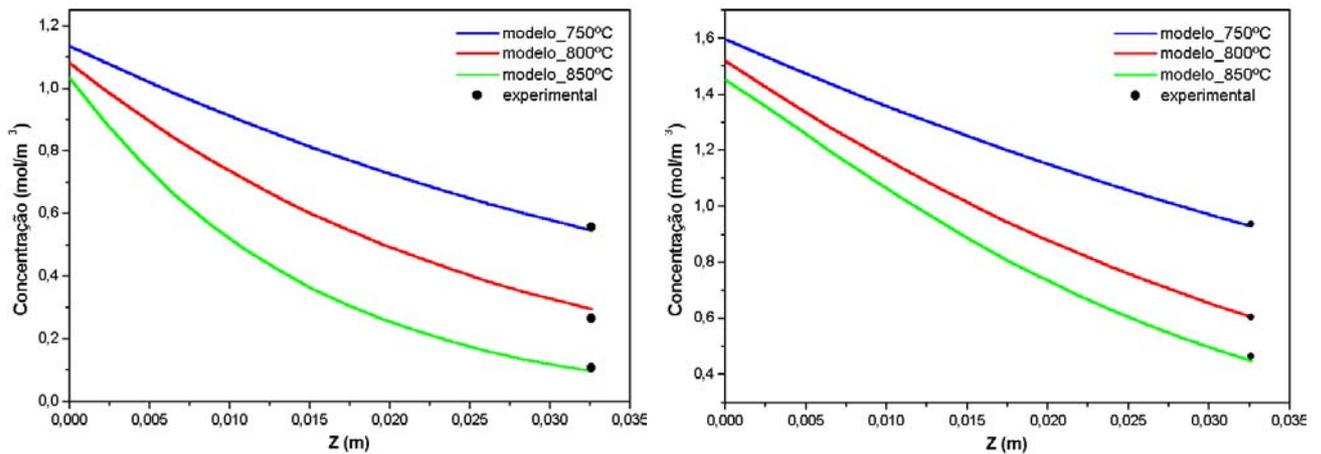


Figura VI-1: Perfis de concentração para CH₄ e CO₂ na vazão de 800 mL/min.

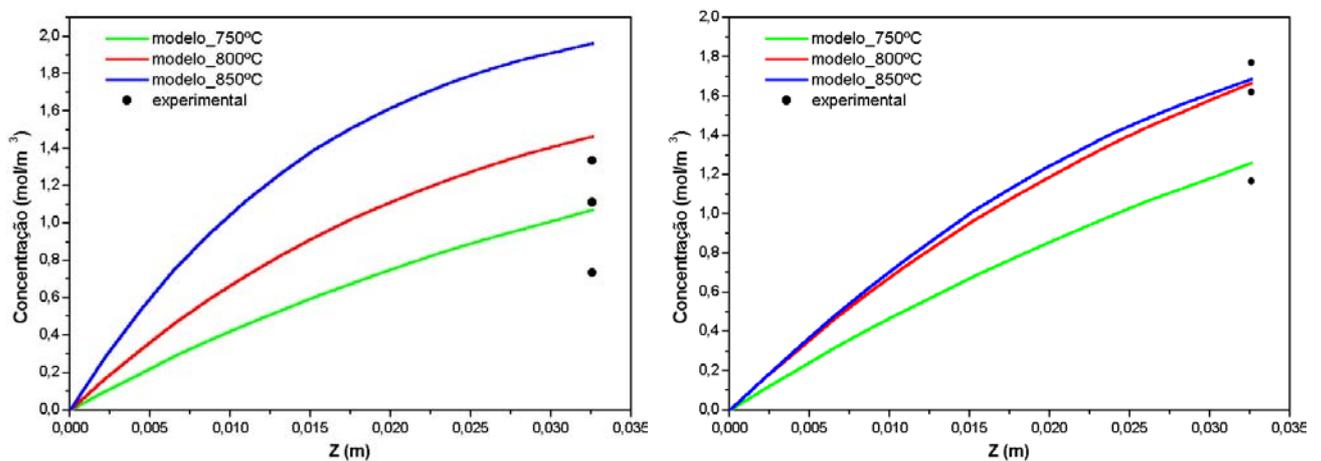


Figura VI-2: Perfis de concentração para H₂ e CO na vazão de 800 mL/min.

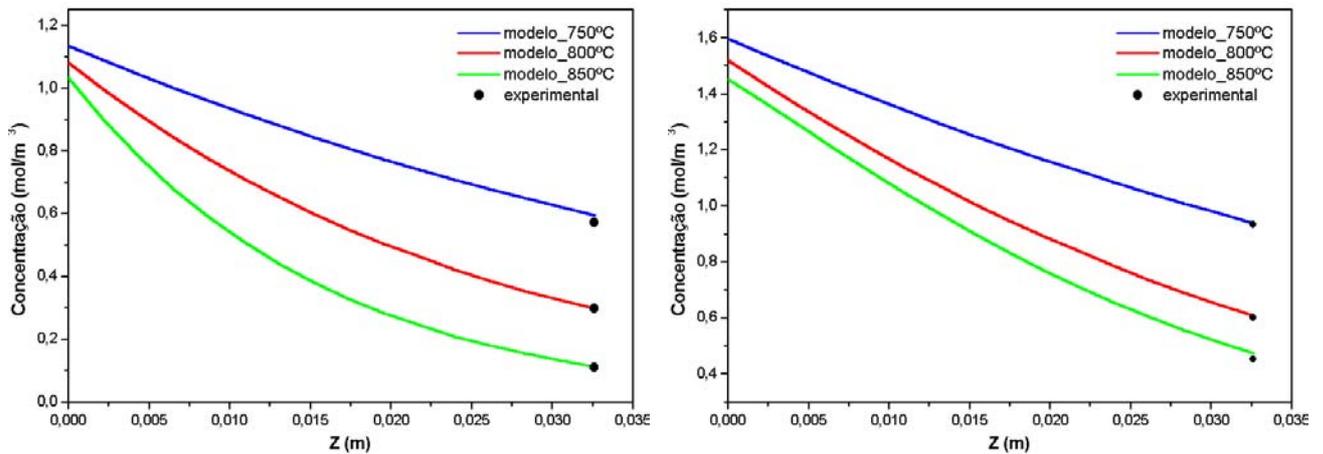


Figura VI-3: Perfis de concentração para CH_4 e CO_2 na vazão de 1000 mL/min.

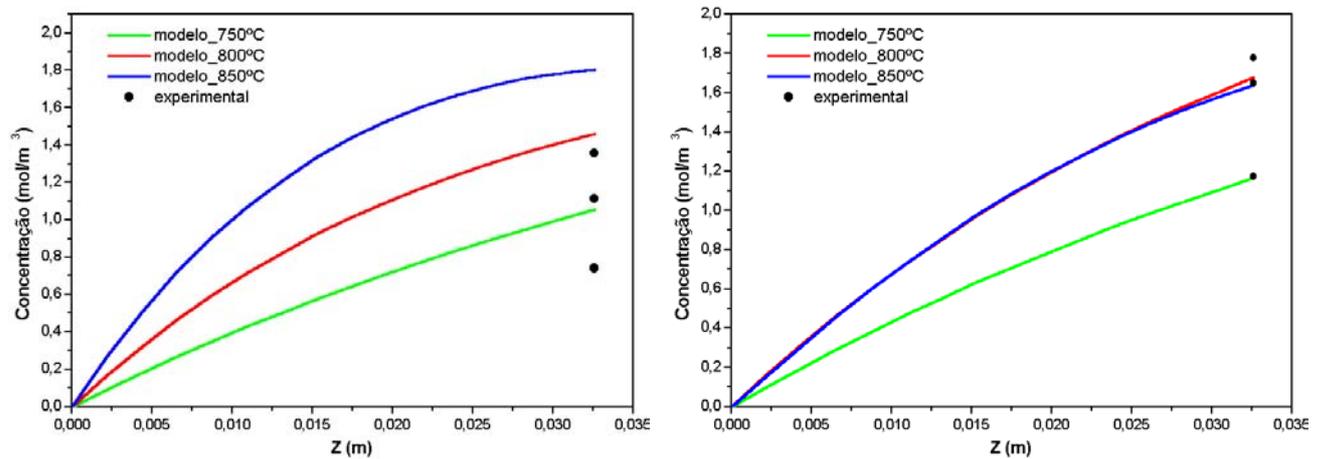


Figura VI-4: Perfis de concentração para H_2 e CO na vazão de 1000 mL/min.

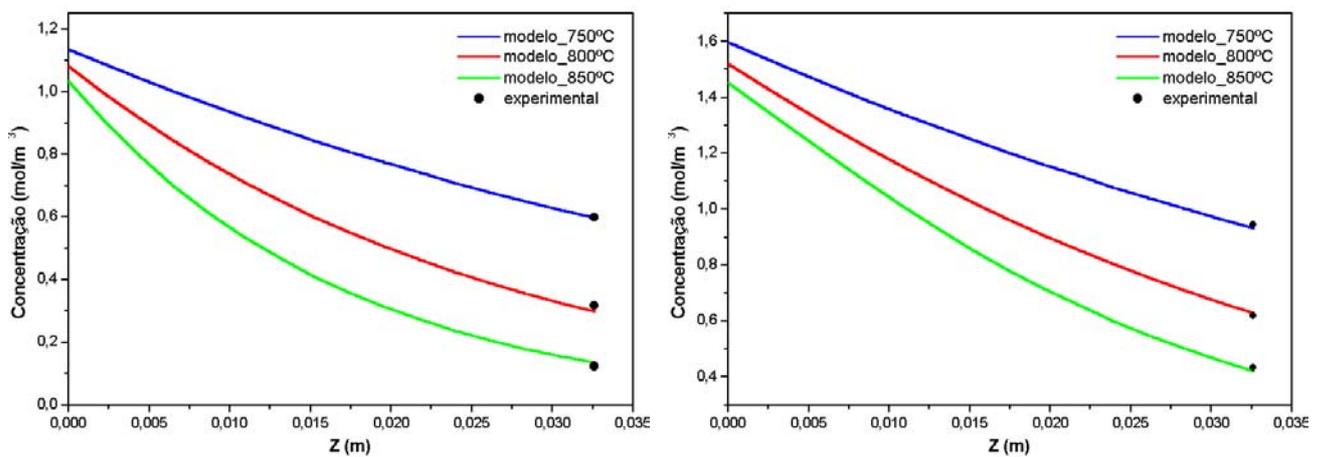


Figura VI-5: Perfis de concentração para CH_4 e CO_2 na vazão de 1200 mL/min.

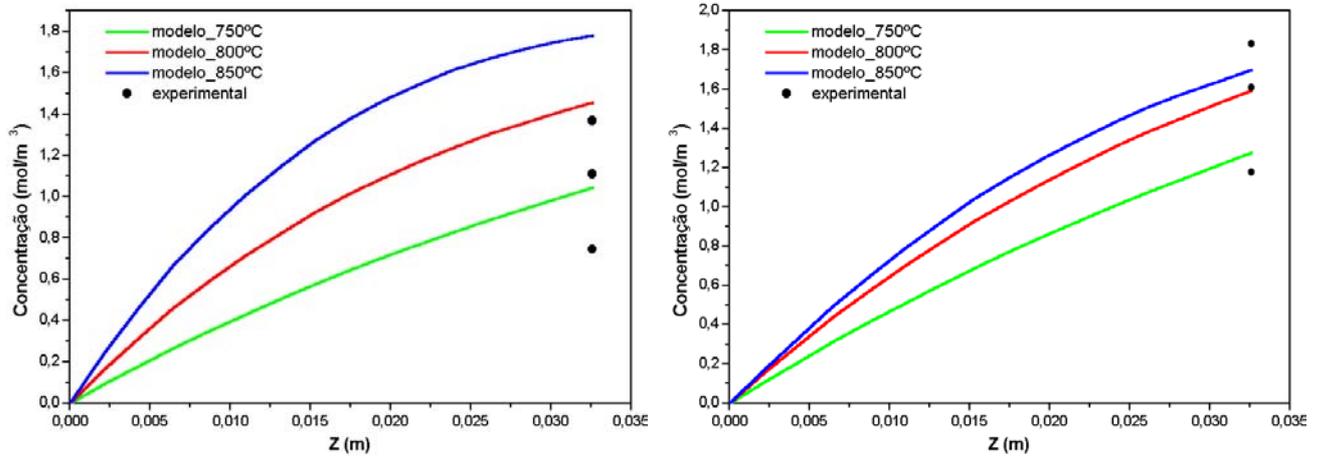


Figura VI-6: Perfis de concentração para H_2 e CO na vazão de 1200 mL/min.

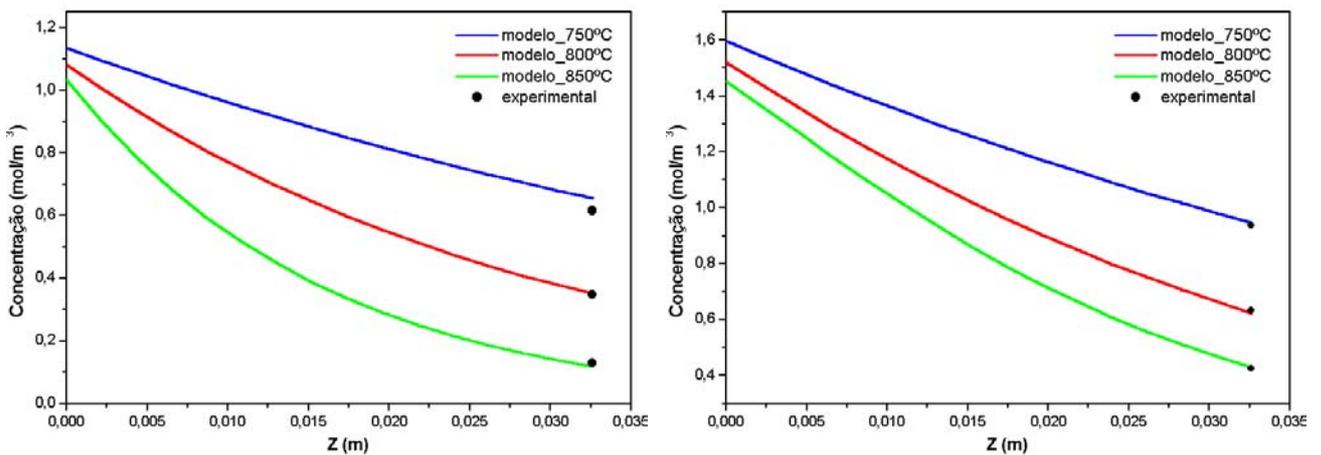


Figura VI-7: Perfis de concentração para CH_4 e CO_2 na vazão de 1400 mL/min.

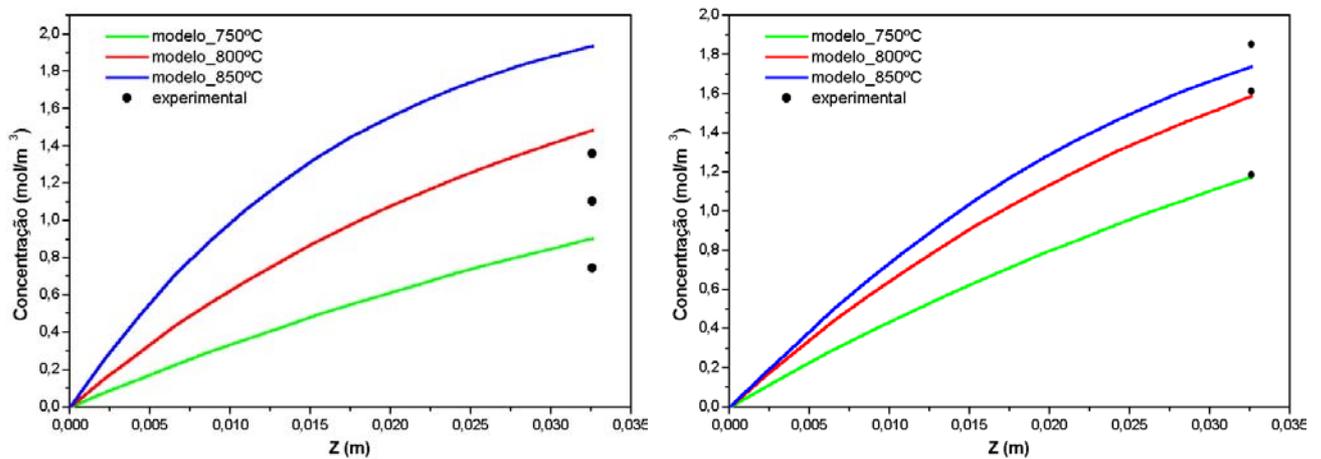


Figura VI-8: Perfis de concentração para H_2 e CO na vazão de 1400 mL/min.

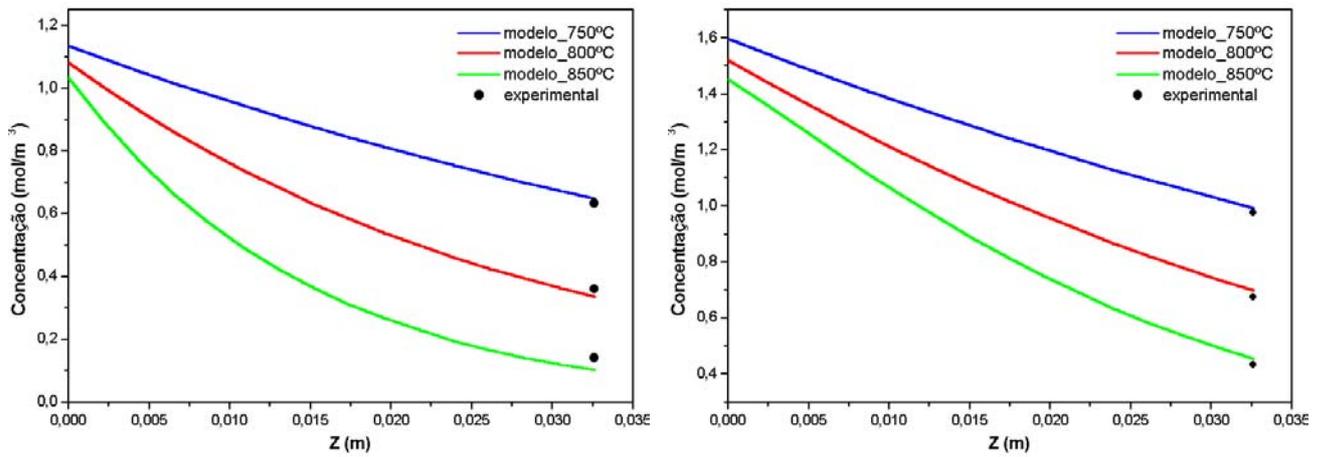


Figura VI-9: Perfis de concentração para CH₄ e CO₂ na vazão de 1600 mL/min.

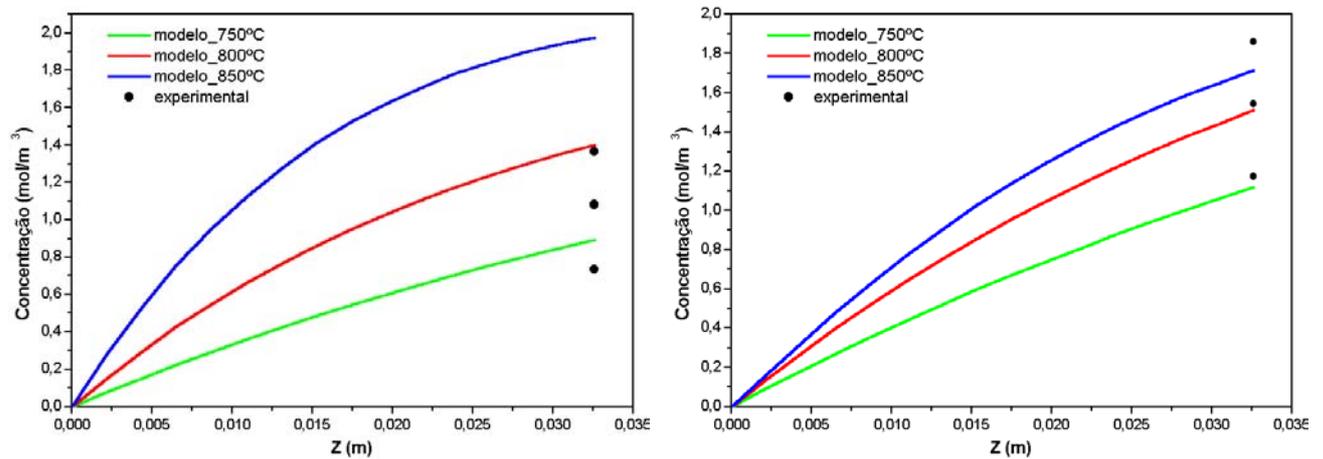


Figura VI-10: Perfis de concentração para H₂ e CO na vazão de 1600 mL/min.

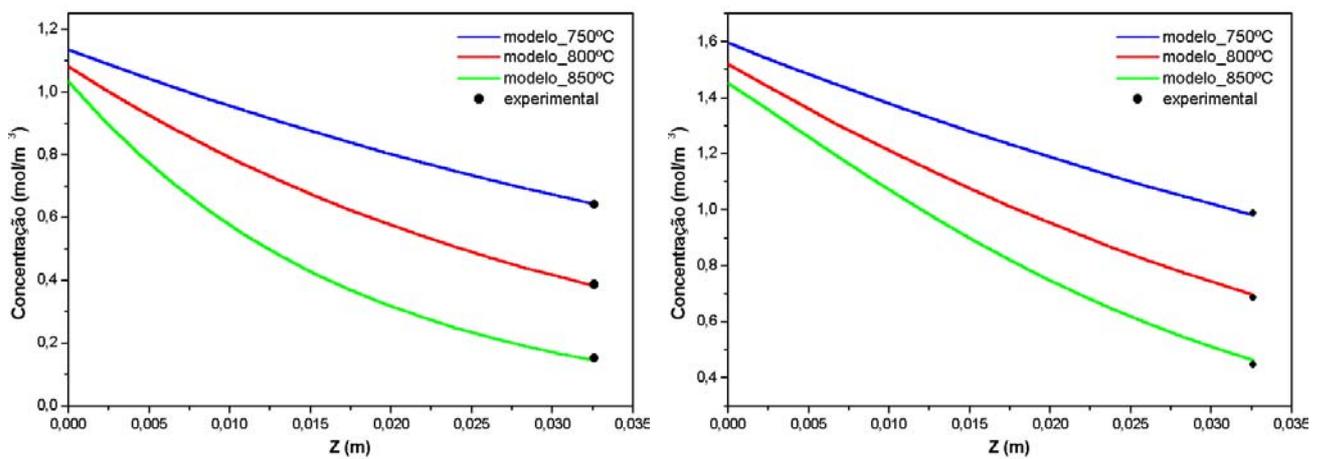


Figura VI-11: Perfis de concentração para CH₄ e CO₂ na vazão de 1800 mL/min.

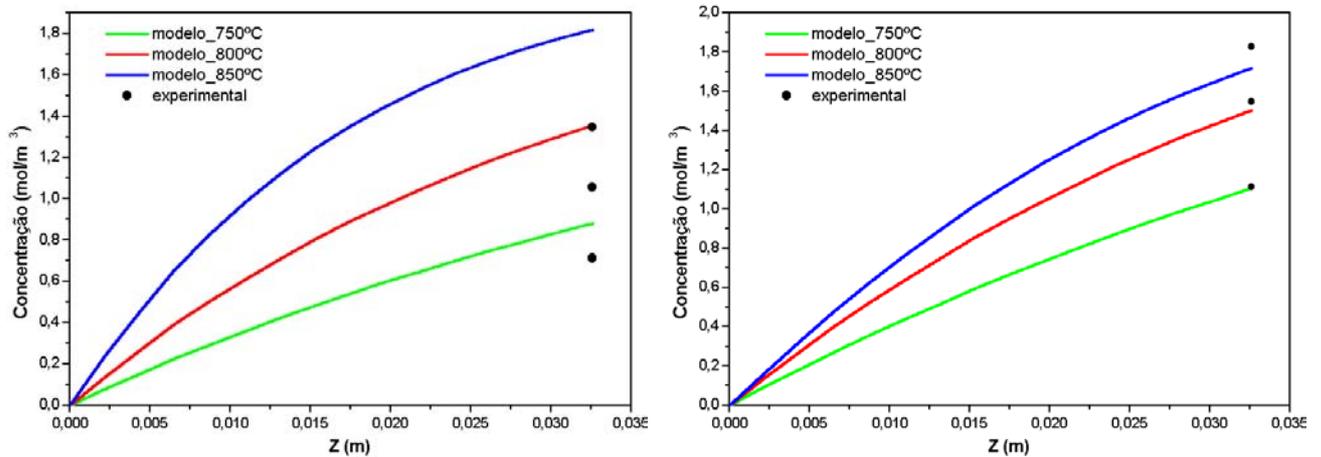


Figura VI-12: Perfis de concentração para H_2 e CO na vazão de 1800 mL/min.

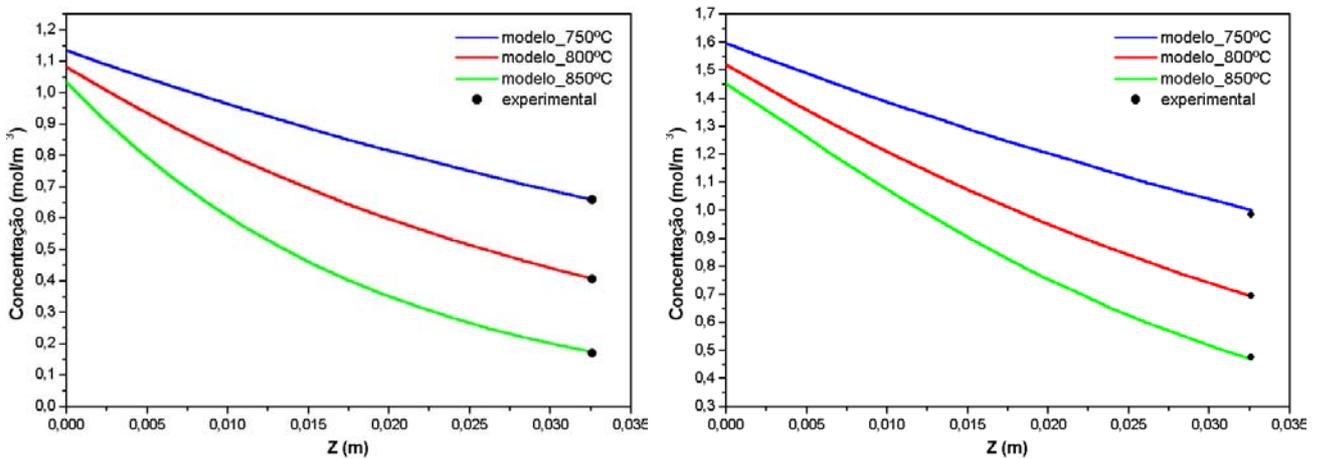


Figura VI-13: Perfis de concentração para CH_4 e CO_2 na vazão de 2000 mL/min.

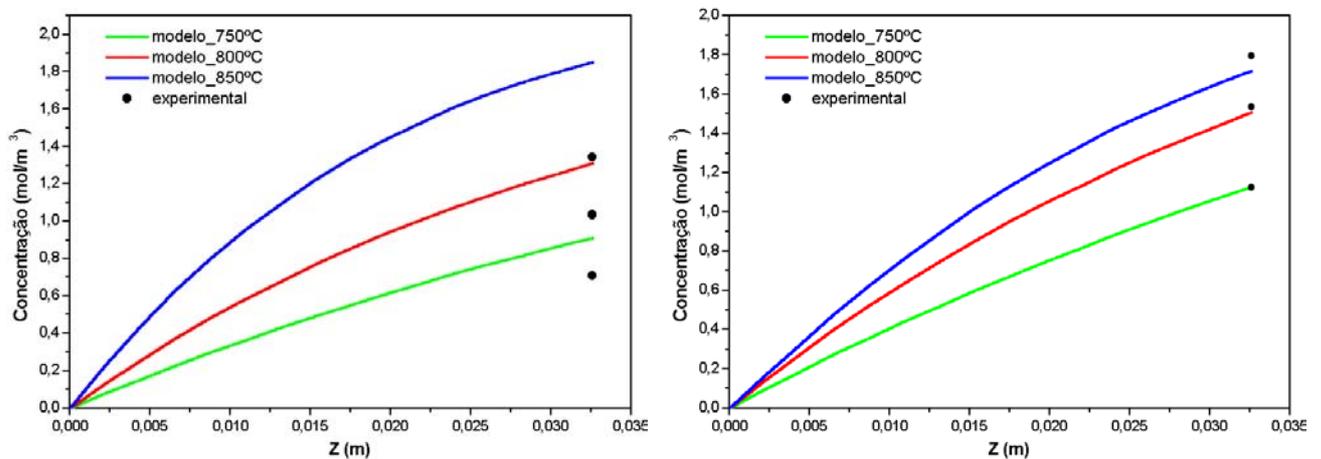


Figura VI-14: Perfis de concentração para H_2 e CO na vazão de 2000 mL/min.

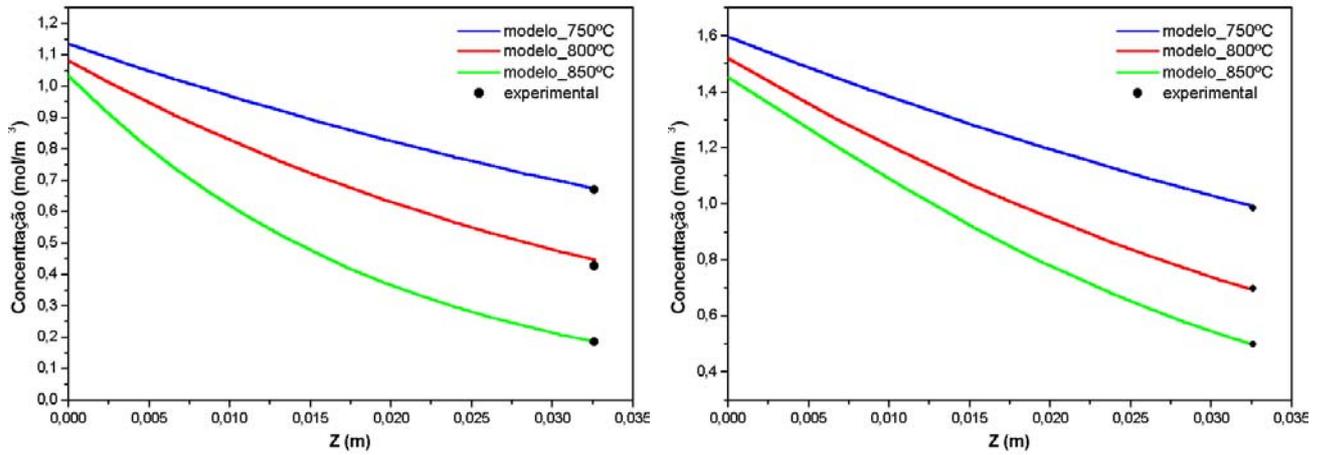


Figura VI-15: Perfis de concentração para CH_4 e CO_2 na vazão de 2200 mL/min.

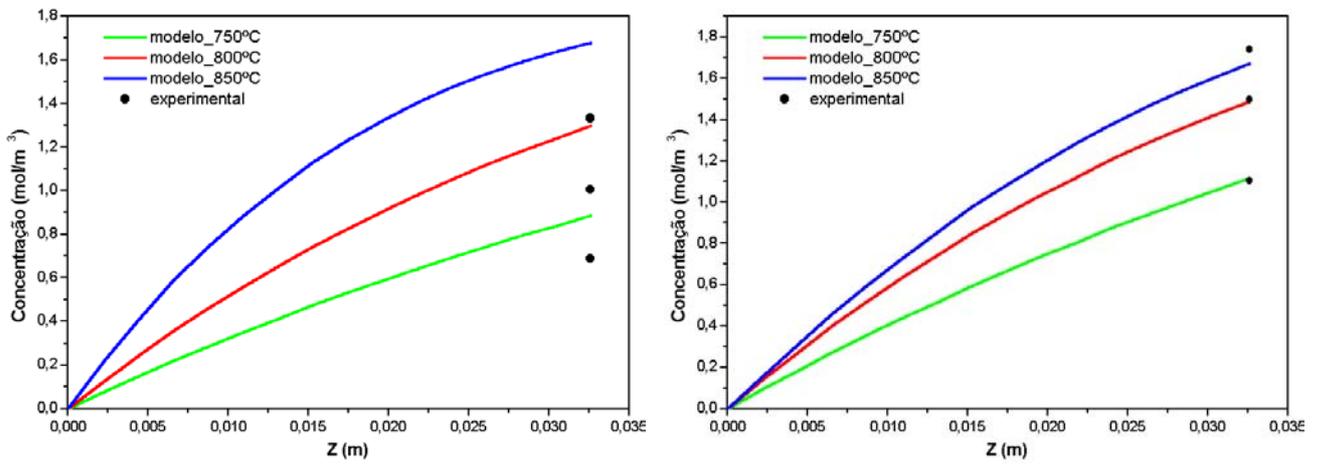


Figura VI-16: Perfis de concentração para H_2 e CO na vazão de 2200 mL/min.