

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

Nº 021

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS
MICROESTRUTURADOS PARA AVALIAÇÃO DA
REFORMA SECA DO GÁS NATURAL

Aleksândros El Áurens Meira de Souza

*Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Prof. Dr. Luciano Costa Almeida*

Co-orientador: Prof. Dr. Mario Montes Ramírez (Espanha)

Recife/PE

Setembro/2013

ALEKSÁNDROS EL ÁURENS MEIRA DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS
MICROESTRUTURADOS PARA AVALIAÇÃO DA REFORMA SECA
DO GÁS NATURAL**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos
Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu
Prof. Dr. Luciano Costa Almeida
Prof. Dr. Mario Montes Ramírez (UPV-Espanha)

Recife
2013

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

- S729d Souza, Aleksándros El Áurens Meira de.
Desenvolvimento de sistemas catalíticos microestruturados para avaliação da reforma seca do gás natural / Aleksándros El Áurens Meira de Souza. - Recife: O Autor, 2013.
347 folhas, il., gráfs., tabs.
- Orientadores: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu.
Prof. Dr. Luciano Costa Almeida.
Prof. Dr. Mario Montes Ramírez (UPV-Espanha).
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2013.
Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Sistemas microestruturados. 3. Monólitos.
4. Reforma seca. 5. *Syngas*. 6. Catalisadores de níquel/céria-alumina. 7. Modelagem fluidodinâmica e térmica. I. Abreu, Cesar Augusto Moraes de. (Orientador). II. Almeida, Luciano Costa. (Orientador). III. Ramírez, Mario Montes. (Orientador). IV. Título.
- UFPE
- 660.2 CDD (22. ed.) BCTG/2014-139

ALEKSÁNDROS EL ÁURENS MEIRA DE SOUZA

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS CATALÍTICOS
MICROESTRUTURADOS PARA AVALIAÇÃO DA REFORMA SECA
DO GÁS NATURAL**

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 05 de setembro de 2013 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

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

Prof. Dr. Luciano Costa Almeida/DEQ-UFPE

Prof. Dr. Mohand Benachour/DEQ-UFPE

Prof. Dr. Roger Thomas François Frety/IRC-LYON

Prof. Dr. Eduardo Falabella Sousa-Aguiar/CENPES-PETROBRÁS

Prof^a. Dr^a. Celmy Maria Bezerra de Menezes Barbosa/DEQ-UFPE

Aos meus pais, a quem devo os esforços em me educar e o apoio nas decisões que tenho tomado em minha vida; à minha família, esposa e filhos, pela paciência e carinho com que têm me acompanhado; a todos os que têm trilhado comigo o caminho da ciência, em prol de um mundo mais justo e equilibrado.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Cesar Augusto Moraes de Abreu, pela confiança em me acolher e pela oportunidade concedida para iniciar o desenvolvimento da presente linha de estudos na UFPE, tendo em vista a necessidade de intensificação de processos e possibilidade de oferecimento de maior segurança, como pretende a referida pesquisa.

Ao Prof. Luciano Costa Almeida, por ter acreditado e confiado na evolução de nossos trabalhos, bem como por ter compartilhado comigo de seus conhecimentos científicos, tendo-me referendado a realizar parte desta pesquisa na Universidad del País Vasco (UPV, Espanha).

Ao Prof. Mario Montes Ramirez (da UPV), a quem realmente devo grande parte da evolução deste trabalho. Agradeço em especial pela forma gentil com que me recebeu, orientando-me em fase essencial na realização de grande parte destes estudos, e, naturalmente, sem me esquecer de todos os seus funcionários e alunos (de quem também tive a honra de sê-lo), que também contribuíram para meu aprendizado, deixando-me muito à vontade naquela Universidade.

À Prof. Celmy M. B. M. Barbosa, já não fosse pela valorosa contribuição durante época de estudos para conclusão de meu mestrado, mais uma vez por ter-me brindado com sua ótima postura, excelente conhecimento, no que diz respeito especialmente à área de catálise, tendo-me auxiliado na interpretação de resultados, assim como pela sua inestimável amizade.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, pela valiosa contribuição acadêmica que prestaram para a minha formação científica em mais esta etapa de minha vida.

A todos os técnicos e profissionais dos Laboratórios de Processos Catalíticos (LPC), de Combustíveis (LAC), de Análises Minerais, Solos e Água (LAMSA), e dos Departamentos de Engenharia Química (DEQ), de Física (DF) e de Química Fundamental (DQF) da UFPE; ao Núcleo de Estudos Geoquímicos – Laboratório de Isótopos Estáveis (NEG - LABISE), e, naturalmente, aos departamentos da UPV (Espanha), pelo apoio nos procedimentos e análises realizadas.

Aos colegas e amigos José Adair Pacífico dos Santos, Andressa Mendes Costa, Andreza Barbosa da Silva, Arnobio Roberto Caneca, Anna Carolina Silva de Aguiar, Deivson Cesar Silva Sales, Genilson, Gustavo Henrique Toledo Carneiro de Albuquerque, Jean Héilton Lopes dos Santos, Leonardo José Lins Maciel, Marco Antonio Carlos da Silva, Pedro Rafael da Silva Toledo, Rodrigo Gomes Martins, Solange Maria de Vasconcelos, Valderio de Oliveira Cavalcanti Filho, Tainá Carvalho de Alencar, Waldomiro Bezerra de Queiroz, dentre tantos outros que ousei não me lembrar, mas que tenho certeza, colaboraram imensamente nos momentos bons e não tão bons.

Finalmente, a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que este trabalho viesse a ser concluído.

Difícil não é pesquisar e estudar, mas aprender. Difícil não é aprender, mas colocar em prática todo o conhecimento recebido. Difícil não é distribuir esse conhecimento, mas fazê-lo sempre de forma construtiva e benéfica para todos.

Pensando de outra forma, em verdade, tudo isso deveria ser fácil, uma vez iniciadas as etapas de aprendizagem de nossa vida, ou seja, ao se nascer, porque, ao se vir para esse mundo, desde então já temos um compromisso, seja conosco, com nossos próximos, mas também com toda a humanidade.

RESUMO

Despontando como nova, mas não necessariamente recente, a tecnologia da miniaturização chega também aos processos químicos. Assim, este trabalho guiou-se com o objetivo de avaliar esta tecnologia no que concerne à concepção e emprego de microssistemas, em especial os microrreatores, desenvolvidos para processos catalíticos, com o intuito de intensificação desses processos, consideradas condições de maior segurança e superação de limites difusionais e térmicos. Foram preparados microrreatores do tipo monólitos em aço Fecralloy®, de 18 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento, cada um com canais sinusoidais de 500 μm , tendo sido recobertos por catalisadores específicos para a reforma seca do metano, sendo um de níquel-alumina e outro de níquel/céria-alumina, com massa de fase ativa correspondente a 5,0% em massa (de níquel metálico). Uma vez preparados, os referidos catalisadores foram caracterizados e avaliados quanto ao seu desempenho, em termos de atividade catalítica, frente ao processo químico eleito. A escolha dos catalisadores se deu considerando-se o uso comercial do catalisador de níquel suportado em alumina para as reformas do gás natural, com vistas à obtenção de gás de síntese (syngas) e de hidrogênio, bem como à possibilidade de melhoria de seu desempenho com a dopagem de seu suporte (gama-alumina) com céria (CeO_2). Os monólitos recobertos com os catalisadores também foram caracterizados, avaliando-se alguns fatores, dentre os quais sua resistência mecânica, para serem submetidos também a avaliações através da reforma seca do metano e, ao final, serem comparados, em termos de atividade catalítica, conversões, rendimentos e seletividades, com os desempenhos dos catalisadores puros. Os procedimentos de preparação dos catalisadores e monólitos foram realizados em parceria com a Universidad del País Vasco (Espanha), seguindo técnicas já consolidadas pelos seus pesquisadores, e os processos reativos foram levados a efeito no Laboratório de Processos Catalíticos da UFPE. Os procedimentos de formulação e preparação dos catalisadores e monólitos se mostraram eficazes, tendo sido obtidos resultados bastante significativos em termos dos parâmetros avaliados. Conversões de 96% para o metano foram alcançadas com ambos os catalisadores puros. Porém, com os sistemas microestruturados, alcançou-se 97% de conversão para o catalisador de níquel/alumina e próximo dos 100% para o catalisador de níquel/céria-alumina, em tempos espaciais maiores e a temperaturas mais elevadas. Rendimentos e seletividades para o gás de síntese de 88,7% e 94,5%, respectivamente, utilizando-se o catalisador de níquel/céria-alumina, foram verificados com o emprego dos sistemas microestruturados. Razões molares de H_2/CO em torno da unidade foram mantidas, como sugerem os processos de reforma seca do metano. Paralelamente, foram realizados estudos termodinâmicos e cinéticos com vistas a uma modelagem do processo avaliado, adotando-se inicialmente parâmetros cinéticos constantes da literatura e ajustando-os ao caso. Balanços mássicos e térmicos foram efetuados, juntamente com considerações difusionais e fluidodinâmicas, para se implementar um modelo usando-se o método dos elementos finitos. Validado o modelo através dos resultados experimentais, foi possível a análise dos fenômenos fluidodinâmicos no interior dos canais dos monólitos concebidos, avaliando-se o comportamento dos componentes reacionais, bem como os perfis de temperatura do sistema.

Palavras-chave: Sistemas microestruturados. Monólitos. Reforma seca. Catalisadores de níquel/céria-alumina. *Syngas*. Modelagem fluidodinâmica e térmica.

ABSTRACT

Miniaturization, which has emerged as a new (but not necessarily recent) technology, is also being used in chemical processes. The present study sought to assess this technology in what concerns the conception and use of microsystems, particularly microreactors developed for catalytic processes with the view to intensifying them, taking into consideration improved safety conditions and overcoming of diffusion and thermal limits. Monolith-type microreactors in Fecralloy® steel with 18 mm diameter and 3cm-long were set up, each with 500µm sinusoidal channels, which were washcoated with specific catalysts for the dry reforming of methane, one in nickel-alumina and the other in nickel/ceria-alumina, with active phase mass corresponding to 5.0% in weight (of metallic nickel). Once prepared, the said catalysts were characterized and assessed in their performances, in terms of catalytic activity against the chosen chemical process. The choice of catalysts was based on the commercial use of nickel catalyst supported by alumina for the reforming of natural gas with a view to obtaining synthesis gas (syngas) and hydrogen, as well as the possibility of enhanced performance through doping of its support (gamma-alumina) with cerium (CeO₂). The monoliths washcoated with the catalysts were also characterized with some factors being assessed such as mechanical resistance in order for them to be subjected to evaluation through the dry reforming of methane and, in the end, being compared to the pure catalysts in terms of their catalytic activity, conversions, yield and selectivity. Preparation procedures for the catalysts and monoliths were carried out in partnership with *Universidad del País Vasco* (Spain), according with techniques tested by their researchers and the reactive processes were performed at the UFPE Catalytic Processes. The formulation and preparation of catalysts and monoliths were efficacious with very significant results in terms of the parameters assessed. Conversion rates of 96% for methane were achieved with both pure catalysts. However, with the microstructured systems the conversion rate was 97% for the nickel/alumina catalyst and nearly 100% for the nickel/ceria-alumina catalyst in higher spatial times and at higher temperatures. Yields and selectivities for the synthesis gas were 88.7% and 94.5%, respectively, utilizing the nickel/ceria-alumina catalyst with the employment of microstructured systems. H₂/CO molar ratios around the unit were kept as suggested in the dry reforming of methane. In parallel, thermodynamic and kinetic studies were carried out with a view to modelling the process under evaluation, firstly by adopting kinetic parameters found in the literature while adjustments were made randomly. Mass and thermal balances were performed together with diffusion and fluid-dynamic considerations with a view to implementing a model using the finite element method. Once the model was validated through the experimental results, an analysis of the fluid-dynamic phenomena within the channels of the monoliths was carried out whereby the behavior of reaction components was assessed as well as the system's temperature profiles.

Keywords: Microstructured systems. Monoliths. Dry reforming. Nickel/ceria-alumina catalysts. *Syngas*. Fluid-dynamic and thermal modeling.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Sequência de desidratação dos hidratos da alumina.	61
Figura 2.2 – Materiais e processos disponíveis à produção de hidrogênio.	67
Figura 2.3 – Microrreator de silício com duas entradas e uma saída, possuindo um leito catalítico.	78
Figura 2.4 – Microrreator autotérmico. (A) Placas microestruturadas. (B) Encapsulamento do microrreator com duas passagens.	78
Figura 2.5 – Microrreator catalítico heterogêneo de fase-gasosa.	79
Figura 2.6 – Microrreator para reforma autotérmica de hidrocarbonetos.	80
Figura 2.7 – Estrutura do microrreator.	84
Figura 2.8 – Eficiência da combinação dos microssistemas.	84
Figura 2.9 – Microrreator para produção de H ₂	84
Figura 2.10 – Microrreator de canais anodizados.	85
Figura 2.11 – Seção reta do microrreator com liga 1100 de Al anodizado.	85
Figura 2.12 – MEV e micrografia óptica de um microrreator de alumina de alta densidade com 5 microcanais.	85
Figura 2.13 – MEV de perfis de monólitos expostos a aquecimento de 1200°C por 6 horas em ar.	85
Figura 2.14 – MEV de microcanais de 50 µm, Institute of Micromanufacturing of Luisiana Tech.	86
Figura 2.15 – MEV do nanocatalisador de Co/SiO ₂ aplicado nos canais de 50 µm.	86
Figura 2.16 – Monólito com 258 cm ² de superfície disponível, de 16 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento.	86
Figura 2.17 – Micromonólito com 510 cm ² de superfície disponível, de 16 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento.	86
Figura 2.18 – Espuma metálica 140 cm ² de superfície disponível, de 16 mm de diâmetro e 2,5 cm de comprimento.	87
Figura 2.19 – Bloco de microcanais com 56 cm ² de superfície disponível, de 2,0 cm de comprimento e largura.	87
Figura 2.20 – Micrografias mostrando o catalisador de Co-Re/γ-Al ₂ O ₃ recobrando os canais do bloco.	87
Figura 2.21 – (a) Reator de aço inoxidável 316 L, de diâmetro interno (Ø _{int}) de 18 mm e altura (h) de 80 cm; (b) Cápsula para uso de catalisador em pó, de diâmetro externo (Ø _{ext}) de 18 mm e altura (h) de 3 cm; (c) Detalhe (imagem) de uma das extremidades do reator tubular.	92
Figura 2.22 – Monólito de aço, com detalhes de suas dimensões e da dimensão de seus canais.	93
Figura 2.23 – Curva termogravimétrica de uma amostra de nitrato de cério (teor de 98,9% de CeO ₂).	97
Figura 2.24 – Análise térmica do nitrato de níquel hexa-hidratado.	97
Figura 2.25 – Perfis de redução à temperatura programada (TPR) para catalisadores de Ni/γ-Al ₂ O ₃ , para a fase CeO ₂ , e para catalisadores de Ni/γ-Al ₂ O ₃ contendo CeO ₂ em diversas proporções percentuais.	99
Figura 2.26 – Perfis de redução à temperatura programada (TPR) para catalisadores de Ni/γ-Al ₂ O ₃ e para catalisadores de Ni/γ-Al ₂ O ₃ contendo Mo em diversas proporções percentuais.	99

Figura 2.27 – Equipamento para preparação de lâmina ondulada de Fecralloy® a ser usada na concepção de monólitos.	101
Figura 2.28 – Equipamento de amarração dos monólitos.	101
Figura 2.29 – Detalhe dos canais do monólito (com 500 µm de diâmetro).	101
Figura 2.30 – Monólito aberto, medindo-se a distância entre as cristas das ondulações (1 mm).	101
Figura 2.31 – Monólitos de Fecralloy® de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura após sua montagem.	102
Figura 2.32 – Monólito de Fecralloy® de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura calcinado a 900°C durante 22 h.	102
Figura 2.33 – Micrografia eletrônica a 10.000 vezes, Fecralloy® antes da calcinação.	102
Figura 2.34 – Micrografia eletrônica a 10.000 vezes, Fecralloy® calcinado a 900°C durante 22 h.	102
Figura 2.35 – Dimensão dos canais dos monólitos construídos (500 µm).	104
Figura 2.36 – Massa depositada por etapa de recobrimento com a suspensão dos pré-catalisadores de NiO/γ-Al ₂ O ₃ e de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ em um monólito de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura.	105
Figura 2.37 – Massa total depositada por área específica, após as etapas de recobrimento com a suspensão do pré-catalisador de NiO/γ-Al ₂ O ₃ e de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ em um monólito de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura.	106
Figura 2.38 – Difractogramas do suporte (γ-Al ₂ O ₃) <i>in natura</i> e pré-tratado termicamente. ...	111
Figura 2.39 – Comparação dos difratogramas do suporte (γ-Al ₂ O ₃) <i>in natura</i> , tratado termicamente, impregnado e calcinado com o precursor (NiO) não moído, e impregnado e calcinado com o precursor (NiO) moído.	112
Figura 2.40 – Comparação dos difratogramas do suporte (γ-Al ₂ O ₃) <i>in natura</i> , tratado termicamente, impregnado com o precursor (CeO ₂), impregnado e calcinado com o precursor (NiO) não moído, e impregnado e calcinado com o precursor (NiO) moído.	113
Figura 2.41 – Espectros IR superpostos das fases de preparação do pré-catalisador de NiO/γ-Al ₂ O ₃	114
Figura 2.42 – Espectros IR superpostos das fases de preparação do pré-catalisador de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃	115
Figura 2.43 – Estabilidade de uma suspensão em função do potencial zeta (ζ).	119
Figura 2.44 – Bulbo de vidro contendo um monólito de 16 mm de diâmetro e 3 cm de altura.	122
Figura 2.45 – Variação da área de superfície específica (B.E.T.) (m ² /g) durante o processo de preparação dos pré-catalisadores de NiO(5,0% em massa de Ni)/γ-Al ₂ O ₃ e de NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ e recobrimento dos monólitos com carga 0,5 mg/cm ²	123
Figura 2.46 – Variação do volume de poros (m ³ /g) durante o processo de preparação dos pré-catalisadores de NiO(5,0% em massa de Ni)/γ-Al ₂ O ₃ e de NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ e recobrimento dos monólitos com carga 0,5 mg/cm ²	124
Figura 2.47 – Variação do tamanho dos poros (Å) durante o processo de preparação do pré-catalisador de NiO(5,0% em massa de Ni)/γ-Al ₂ O ₃ e de NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ e recobrimento dos monólitos com carga 0,5 mg/cm ²	124
Figura 2.48 – Catalisador recobrindo a região da borda da lâmina lisa de um monólito. Ampliação de 4 vezes.	126

Figura 2.49 – Catalisador recobrindo a região do centro longitudinal da lâmina lisa de um monólito. Ampliação de 4 vezes.....	126
Figura 2.50 – Liga de Fecralloy® utilizada na concepção dos monólitos.	127
Figura 2.51 – Liga de Fecralloy® calcinada a 900°C por 22 h.	127
Figura 2.52 – Micrografia eletrônica a 1000 vezes (pré-catalisador de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ sobre Fecralloy®). Região destacada apresentada na Figura 2.53.	127
Figura 2.53 – Micrografia eletrônica a 5000 vezes (pré-catalisador de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ sobre Fecralloy®). Região destacada apresentada na Figura 2.54.	127
Figura 2.54 – Micrografia eletrônica a 10000 vezes (pré-catalisador de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ sobre Fecralloy®).	127
Figura 3.1 – Frações molares dos reagentes CH ₄ e CO ₂ no equilíbrio termodinâmico, durante a reforma seca, composição de alimentação de CH ₄ :CO ₂ = 4:5 nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K, P = 1 bar.	153
Figura 3.2 – Frações molares dos produtos H ₂ , CO e H ₂ O no equilíbrio termodinâmico, durante a reforma seca, composição de alimentação de CH ₄ :CO ₂ = 4:5 nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K, P = 1 bar.	154
Figura 3.3 – Mecanismo reacional proposto para a reforma seca.	156
Figura 3.4 – Diagrama da unidade de operações para reformas do metano.	158
Figura 3.5 – Cromatograma da mistura-padrão gasosa. Cromatógrafo em linha Agilent 7890A, com duas colunas (uma peneira molecular 5A e outra Hayefet M), operando com um detector de condutividade térmica (TCD). Gás de arraste: hélio a 99,9990%.	160
Figura 3.6 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂); catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃ (granulometria: 15 μm) em leito fixo ; (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.	165
Figura 3.7 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, 250 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂); catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃ (granulometria: 15 μm) em leito fixo ; (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.	166
Figura 3.8 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂); catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃ (granulometria: 15 μm) em monólito (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.	167
Figura 3.9 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, 250 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂); catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃ (granulometria: 15 μm) em monólito (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.	167
Figura 3.10 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂); catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃ (granulometria: 16 μm) em leito fixo ; (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.	168

- Figura 3.11** – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **250 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm) **em leito fixo**; (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.169
- Figura 3.12** – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **200 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm) **em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.170
- Figura 3.13** – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **250 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm) **em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.170
- Figura 3.14** – Atividade catalítica por área específica de catalisador, no estado estacionário, em função da temperatura. **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃** (granulometria: 15 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador em leito fixo**: (a) 200 cm³/min, (b) 250 cm³/min; **catalisador em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador): (c) 200 cm³/min, (d) 250 cm³/min.172
- Figura 3.15** – Atividade catalítica por área específica de catalisador, no estado estacionário, em função da temperatura. **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador em leito fixo**: (a) 200 cm³/min, (b) 250 cm³/min; **catalisador em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador): (c) 200 cm³/min, (d) 250 cm³/min.174
- Figura 3.16** – Atividade catalítica por área específica de catalisador, em função do tempo espacial (τ). **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃** (granulometria: 15 μm) **em leito fixo**. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.175
- Figura 3.17** – Atividade catalítica por área específica de catalisador, em função do tempo espacial (τ). **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃** (granulometria: 15 μm) **em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.175
- Figura 3.18** – Atividade catalítica por área específica de catalisador, em função do tempo espacial (τ). **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm) **em leito fixo**. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.176
- Figura 3.19** – Atividade catalítica por área específica de catalisador, em função do tempo espacial (τ). **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm) **em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.177

- Figura 3.20** – Comparação entre os **catalisadores em leito fixo** [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e [Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m)] através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CH₄; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K..... 182
- Figura 3.21** – Comparação entre os **catalisadores em leito fixo** [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e [Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m)] através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CO₂; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K..... 182
- Figura 3.22** – Comparação entre os **catalisadores** [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e [Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m)] **em monólitos** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CH₄; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K..... 183
- Figura 3.23** – Comparação entre os **catalisadores** [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e [Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m)] **em monólitos** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CO₂; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K..... 184
- Figura 3.24** – Comparação entre o catalisador em leito fixo [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e impregnado em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CH₄; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K..... 185
- Figura 3.25** – Comparação entre o catalisador em leito fixo [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e impregnado em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CO₂; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K..... 185
- Figura 3.26** – Comparação entre o catalisador em leito fixo [Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m)] e impregnado em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CH₄; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K..... 186

Figura 3.27 – Comparação entre o catalisador em leito fixo [Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 16 μm)] e impregnado em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CO ₂ ; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm ³ /min, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.....	186
Figura 4.1 – Reforma seca do metano. Fração molar dos reagentes (metano e dióxido de carbono) no equilíbrio termodinâmico. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5, nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K.	203
Figura 4.2 – Reforma seca do metano. Fração molar dos produtos (hidrogênio, monóxido de carbono e água) no equilíbrio termodinâmico. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5, nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K.....	203
Figura 4.3 – Reforma seca do metano. Conversões dos reagentes (metano e dióxido de carbono) no equilíbrio termodinâmico. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5, nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K.	204
Figura 4.4 – Reforma seca do metano. Seletividades para os produtos (hidrogênio, monóxido de carbono e água) no equilíbrio termodinâmico. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5, nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K.....	204
Figura 4.5 – Conversões dos reagentes, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm); (b) Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 16 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de 200 cm³/min , razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).	212
Figura 4.6 – Conversões dos reagentes, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm); (b) Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 16 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de 250 cm³/min , razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).	213
Figura 4.7 – Seletividades dos reagentes, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm); (b) Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 16 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de 200 cm³/min , razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).	214
Figura 4.8 – Seletividades dos reagentes, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm); (b) Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 16 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de 250 cm³/min , razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).	215

Figura 4.9 – Rendimentos dos produtos, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3\text{ cm}$; $\varnothing = 18\text{ mm}$; carga de $0,5\text{ mg/cm}^2$ de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15\text{ }\mu\text{m}$); (b) Ni(5,0% em massa)/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16\text{ }\mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de $200\text{ cm}^3/\text{min}$, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).	216
Figura 4.10 – Rendimentos dos produtos, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3\text{ cm}$; $\varnothing = 18\text{ mm}$; carga de $0,5\text{ mg/cm}^2$ de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15\text{ }\mu\text{m}$); (b) Ni(5,0% em massa)/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16\text{ }\mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de $250\text{ cm}^3/\text{min}$, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).	217
Figura 4.11 – Razões molares H_2/CO , em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3\text{ cm}$; $\varnothing = 18\text{ mm}$; carga de $0,5\text{ mg/cm}^2$ de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15\text{ }\mu\text{m}$); (b) Ni(5,0% em massa)/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16\text{ }\mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de $200\text{ cm}^3/\text{min}$, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).	219
Figura 4.12 – Razões molares H_2/CO , em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3\text{ cm}$; $\varnothing = 18\text{ mm}$; carga de $0,5\text{ mg/cm}^2$ de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15\text{ }\mu\text{m}$); (b) Ni(5,0% em massa)/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16\text{ }\mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de $250\text{ cm}^3/\text{min}$, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).	220
Figura 5.1 – Vista lateral inclinada de um monólito de $\varnothing = 18\text{ mm}$ e $h = 3\text{ cm}$ de altura (ou $z = 3\text{ cm}$ de comprimento).	247
Figura 5.2 – Vista superior de um monólito de $\varnothing = 18\text{ mm}$, em que se pode visualizar as entradas dos canais.	247
Figura 5.3 – Microscopia óptica da seção transversal ao eixo “z” de canais de um monólito de geometria sinusoidal.	247
Figura 5.4 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal ao eixo “z” de canais de um monólito de geometria quadrada.	247
Figura 5.5 – Diagrama apresentando as regiões consideradas na modelagem dimensional dos monólitos utilizados durante o processo de reforma seca....	249
Figura 5.6 – Comparação entre as concentrações molares dos reagentes CH_4 e CO_2 experimentais com o modelo desenvolvido, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15\text{ }\mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de vazão total, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).	264
Figura 5.7 – Comparação entre as concentrações molares dos reagentes CH_4 e CO_2 experimentais com o modelo desenvolvido, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15\text{ }\mu\text{m}$) impregnado em monólito ($h = 3\text{ cm}$; $\varnothing = 18\text{ mm}$; carga de $0,5\text{ mg/cm}^2$ de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de vazão total, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).	265
Figura 5.8 – Comparação entre as concentrações molares dos reagentes CH_4 e CO_2 experimentais com o modelo desenvolvido, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16\text{ }\mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, $200\text{ cm}^3/\text{min}$ de vazão total, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).	265

Figura 5.9 – Comparação entre as concentrações molares dos reagentes CH ₄ e CO ₂ experimentais com o modelo desenvolvido, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 16 μm). impregnado em monólito (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, 200 cm ³ /min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	266
Figura 5.10 – Perfil da concentração molar do CH ₄ no monólito recoberto com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm) impregnado em monólito (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador). Condições operacionais: 973 K, 1,0 bar, 200 cm ³ /min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).	267
Figura 5.11 – Perfil da concentração molar do H ₂ no monólito recoberto com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm) impregnado em monólito (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador). Condições operacionais: 973 K, 1,0 bar, 200 cm ³ /min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).	267
Figura 5.12 – Perfil da concentração molar do CO (vista longitudinal) no monólito recoberto com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm) impregnado em monólito (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador). Condições operacionais: 973 K, 1,0 bar, 200 cm ³ /min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).	268
Figura 5.13 – Perfil da concentração molar do CO (vista radial) no monólito recoberto com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm) impregnado em monólito (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador). Condições operacionais: 973 K, 1,0 bar, 200 cm ³ /min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).	268
Figura 5.14 – Perfil da temperatura dentro do monólito, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μm) impregnado em monólito (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador). Condições operacionais: 973 K, 1,0 bar, 200 cm ³ /min de vazão total, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	269
Figura F.1 – Distribuição do tamanho das partículas do pré-catalisador de NiO/γ-Al ₂ O ₃ antes de ser submetido à redução através de moagem.	315
Figura F.2 – Distribuição do tamanho das partículas do pré-catalisador de NiO/γ-Al ₂ O ₃ após ser submetido à redução através de moagem.	316
Figura F.3 – Distribuição do tamanho das partículas do pré-catalisador de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ antes de ser submetido à redução através de moagem.	316
Figura F.4 – Distribuição do tamanho das partículas do pré-catalisador de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ após ser submetido à redução através de moagem.	317
Figura F.5 – Potencial zeta do pré-catalisador de NiO/γ-Al ₂ O ₃ em função do pH.....	318
Figura F.6 – Potencial zeta do pré-catalisador de NiO/CeO ₂ -γ-Al ₂ O ₃ em função do pH.....	319

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Tecnologias de microrreações catalíticas de oxidação e reforma.....	88
Tabela 2.2 – Propriedades da alumina (Spheralite 505).....	94
Tabela 2.3 – Condições para o pré-tratamento térmico da γ -Al ₂ O ₃	95
Tabela 2.4 – Condições para a redução dos catalisadores <i>in situ</i>	99
Tabela 2.5 – Resultados da análise de B.E.T. (material pré-catalítico e catalisador)	109
Tabela 2.6 – Resultado das análises de fluorescência de raios-X (valores percentuais) nos suportes γ -Al ₂ O ₃ e CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃ e no pré-catalisador NiO/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	116
Tabela 2.7 – Resultados da análise de B.E.T. para as suspensões catalíticas.....	120
Tabela 2.8 – Resultados da análise de B.E.T. (monólitos de \varnothing = 16 mm, h = 3 cm).....	123
Tabela 3.1 – Entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para os componentes da reação	147
Tabela 3.2 – Reações possíveis na reforma seca do metano	148
Tabela 3.3 – Constantes de reações na reforma seca do metano, a 973 K, 1.023 K, 1.073 K e 1.123 K.....	150
Tabela 3.4 – Composição no equilíbrio (frações molares) na reforma seca do metano, com CH ₄ :CO ₂ = 4:5, P = 1,0 bar, diluição da mistura reacional com 55% de nitrogênio	152
Tabela 3.5 – Conversão, seletividade e razão molar H ₂ /CO previstas no equilíbrio da reforma seca do metano, com CH ₄ :CO ₂ = 4:5, P = 1,0 bar, diluição da mistura reacional com 55% de nitrogênio	153
Tabela 3.6 – Valores de τ e GHSV (298 K).....	163
Tabela 4.1 – Aplicações do gás de síntese na indústria.....	194
Tabela 4.2 – Análises elementares para os catalisadores usados em reforma seca. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	205
Tabela 4.3 – Resultados da reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μ m) em minirreator de leito fixo. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	207
Tabela 4.4 – Resultados da reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃ (granulometria: 16 μ m) em minirreator de leito fixo. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	208
Tabela 4.5 – Resultados da reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μ m) em monólitos (h = 3 cm; \varnothing = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	210
Tabela 4.6 – Resultados da reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃ (granulometria: 16 μ m) em monólitos (h = 3 cm; \varnothing = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm ² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	211
Tabela 4.7 – Rendimentos e seletividades para o gás de síntese (<i>syngas</i>) na reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μ m). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	218

Tabela 4.8 – Rendimentos e seletividades para o gás de síntese (<i>syngas</i>) na reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃ (granulometria: 15 μ m). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH ₄ :CO ₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N ₂).....	218
Tabela 5.1 – Parâmetros das constantes cinéticas e de adsorção (ABREU <i>et al.</i> , 2008; SANTOS, 2004) para as reações consideradas na reforma seca do metano	261
Tabela 5.2 – Valores das constantes cinéticas, de adsorção e de equilíbrio (ABREU <i>et al.</i> , 2008; SANTOS, 2004) para as reações consideradas na reforma seca do metano	261
Tabela 5.3 Valores das constantes cinéticas, de adsorção e de equilíbrio, obtidas pelo modelo proposto, para as reações consideradas na reforma seca do metano ..	262
Tabela 5.4 – Desvios médios dos valores das constantes cinéticas, de adsorção e de equilíbrio (literatura <i>versus</i> modelo)	262
Tabela A.1 – Estimativa do fator de compressibilidade para os componentes reacionais.....	286
Tabela B.1 - Parâmetros para cálculo da densidade da mistura gasosa	290
Tabela B.2 - Composição (em fração molar) e densidade da mistura gasosa.....	290
Tabela C.1 - Parâmetros para o cálculo das viscosidades.....	295
Tabela C.2 - Viscosidades dinâmicas da mistura.....	296
Tabela C.3 – Viscosidade cinemática da mistura gasosa.....	296
Tabela D.1 – Dimensões necessárias à determinação do Módulo de Weisz	300
Tabela D.2 – Módulo de Weisz (Ψ) e seus parâmetros calculados e estimados.....	301
Tabela D.3 – Fatores de efetividade interna e seus parâmetros calculados e estimados	302
Tabela D.4 – Fatores de resistência externa e seus parâmetros calculados e estimados.....	303
Tabela D.5 – Fatores de eficiência externa e seus parâmetros calculados e estimados	304
Tabela E.1 – Parâmetros necessários à determinação dos coeficientes de transferência de massa (k_c).....	309
Tabela E.2 – Parâmetros calculados para a determinação dos coeficientes de transferência de massa (k_c)	310
Tabela E.3 – Valores estimados dos coeficientes de transferência de massa (k_c) (cm/s)	310
Tabela E.4 – Coeficiente de transferência de calor por convecção (h) para o minirreator de leito fixo e parâmetros necessários à sua estimativa	312
Tabela E.5 – Parâmetros necessários à estimativa dos coeficientes de transferência de calor por convecção para os monólitos	313
Tabela E.6 – Coeficientes de transferência de calor por convecção para os monólitos e os parâmetros calculados às suas estimativas.....	314
Tabela G.1 – Parâmetros ajustados para o cálculo de ΔC_P	323
Tabela H.1 - Parâmetros para cálculo da temperatura reduzida, pressão reduzida e coeficiente de fugacidade (espécies gasosas).....	326
Tabela H.2 – Valores de n_i , a_{ik} e A_k para utilização na equação (3.22)	326
Tabela I.1 – Volumes de difusão atômicos	329
Tabela I.2 – Difusividades moleculares (D_{AB}) (cm ² /s).....	330
Tabela I.3 – Difusividade de cada componente na mistura ($D_{i,m}$) (cm ² /s).....	332
Tabela I.4 – Parâmetros para a determinação das difusividades	333
Tabela I.5 – Difusividade efetiva de cada componente ($D_{i,efet}$) (cm ² /s).....	334
Tabela K.1 – Dimensões necessárias à determinação do número de células dos monólitos	346
Tabela K.2 – Condutividades térmicas de alguns materiais (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	347

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APR	Aqueous Phase Reforming (reforma em fase aquosa)
ATR	Autothermal Reforming of Methane (reforma autotérmica do metano)
B.E.T.	Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller
CFD	Computational Fluid Dynamics (fluidodinâmica computacional)
CPO	Catalytic Partial Oxidation (oxidação parcial catalítica)
CRM	Combined Reforming of Methane (reforma combinada do metano)
DR	Dry Reforming (reforma seca)
DRM	Dry Reforming of Methane (reforma seca do metano)
DRX	Difratometria de Raios-X
DTA	Differential Thermal Analysis (análise térmica diferencial)
DTG	Derivate Thermogravimetry (termogravimetria derivada)
FID	Flame Ionization Detector (detector de ionização de chama)
FRX	Fluorescência de Raios-X
GC-MS	Gas Chromatography–Mass Spectrometry (cromatografia gasosa e espectrometria de massa)
GHSV	Gas Hourly Space Velocity (velocidade horária espacial gasosa)
GN	Gás Natural
GNL	Gás Natural Liquefeito
GTL	Gas-To-Liquids (diz-se da tecnologia de transformação “de gás para líquido”)
HDC	Hydrocarbons Decomposition to C (decomposição de hidrocarbonetos a C)
HDH	Hydrocarbons Decomposition to H ₂ (decomposição de hidrocarbonetos a H ₂)
IR	Infrared (infravermelho)
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos (UFPE)
MSR	Microstructured Reactors (reatores microestruturados)
NC-POM	Non Catalytic Partial Oxidation of Methane (oxidação parcial não-catalítica do metano)
POM	Catalytic Partial Oxidation of Methane (oxidação parcial catalítica do metano)
POX	Partial Oxidation (oxidação parcial)
ppm	Partes por milhão
PR	Photo-Reforming (fotorreforma)
SR	Steam Reforming (reforma a vapor)
SRM	Steam Reforming of Methane (reforma a vapor do metano)
STP	Standard Temperature and Pressure (condições-padrão de temperatura e pressão, 25°C, 1 atm)
<i>syngas</i>	Synthesis gas (gás de síntese)

TCD	Thermal Conductivity Detector (detector de condutividade térmica)
TG	Thermogravimetry (termogravimetria)
TPD	Temperature Programmed Desorption (dessorção à temperatura programada)
TPR	Temperature Programmed Reduction (redução à temperatura programada)
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
UPV	Universidad del País Vasco (Espanha)
WGS	Water-Gas Shift Reaction (reação de deslocamento gás-água)
WPS	Water Photo-Splitting (fotodecomposição da água)
XPS	X-Ray Photoelectron Spectroscopy (espectroscopia fotoeletrônica de raios-X)
XRF	X-Ray Fluorescence (fluorescência de raios X)

LISTA DE SÍMBOLOS¹

a_{ik}	Número de átomos presentes do k -ésimo elemento na molécula da espécie i (adimensional)
A	Parâmetro ajustado para o cálculo de ΔC_p (adimensional)
A_{cat}	Área do catalisador (L^2)
A_i	Área medida pelo cromatógrafo da espécie i nos efluentes (adimensional)
$\mathbb{A}_{i,j}^A$	Atividade catalítica por área específica de catalisador em relação à espécie i no tempo j (reagente) (mol/tL^2)
$\mathbb{A}_{i,j}^m$	Atividade catalítica por unidade de massa do catalisador em relação à espécie i no tempo j (reagente) (mol/tM)
$\bar{A}_{i,p}$	Área média medida da espécie i na mistura-padrão (adimensional)
A_k	Número total de massas atômicas do k -ésimo elemento (adimensional)
B	Parâmetro ajustado para o cálculo de ΔC_p ($1/T$)
B	Segundo coeficiente do virial (adimensional)
B^0	Parâmetro da equação do virial, definido pela equação (adimensional),
B^1	Parâmetro da equação do virial, definido pela equação (adimensional)
B_{ij}	Segundo coeficiente do virial para o binário i - j (adimensional)
c	Concentração molar total das espécies (mol/L^3)
C	Parâmetro ajustado para o cálculo de ΔC_p ($1/T^2$)
C_i	Parâmetro ajustado C para a espécie i , numa reação, para o cálculo de ΔC_p ($1/T^2$)
C_i	Concentração molar da espécie i (mol/L^3)
C_i^o	Concentração molar inicial da espécie i (reagente) (mol/L^3)
$C_{i,0}$	Concentração molar inicial da espécie i (mol/L^3)
$C_{i,max}$	Concentração molar máxima da espécie i (mol/L^3)
$C_{i,p}$	Concentração molar da espécie i na mistura-padrão (mol/L^3)
$C_{i,S}$	Concentração molar da espécie i na superfície do metal (mol/L^3)

¹ As dimensões são dadas em termos de massa (M), comprimento (L), tempo (t), temperatura (T), unidade de corrente elétrica (I) e adimensionais. Durante a transcrição do texto, em cada equação, as unidades SI são apresentadas com seus múltiplos, submúltiplos, suas derivadas e suplementares (as unidades de tempo “min = 60 s” e “h = 60 min”, e de pressão “bar = 10^5 Pa” encontram-se em uso com o SI) (INMETRO. **Sistema Internacional de Unidades - SI**. 8ª. ed. Rio de Janeiro-RJ: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. 2003. 117 p.). Após as dimensões, as informações entre parênteses referem-se às equações e tabelas em que os símbolos aparecem.

C_p	Capacidade calorífica molar à pressão constante ($\text{ML}^2/\text{Tt}^2 \text{ mol}$)
C_{p_G}	Capacidade calorífica, à pressão constante, da mistura gasosa ($\text{ML}^2/\text{Tt}^2 \text{ mol}$)
C_{p_s}	Capacidade calorífica à pressão constante, do sólido ($\text{ML}^2/\text{Tt}^2 \text{ mol}$)
C_p°	Capacidade calorífica padrão à pressão constante na reação ($\text{ML}^2/\text{Tt}^2 \text{ mol}$)
d_1	Duração de operação do forno (t)
d_2	Duração de operação do forno (t)
D	Parâmetro ajustado para o cálculo de ΔC_p (T^2)
D_{AB}	Difusividade molecular entre as espécies A e B (L^2/t)
D_i	Parâmetro ajustado D para a espécie i , numa reação, para o cálculo de ΔC_p (T^2)
$D_{i, \text{efet}}$	Difusividade mássica efetiva da espécie i , calculada pela equação (L^2/t)
$D_{i-\text{inerte}}$	Coefficiente de difusão mássica efetiva da espécie i no inerte (diluente) (L^2/t)
D_{ij}	Difusividade binária entre as espécies i e j (L^2/t)
$D_{i,m}$	Difusividade da espécie i na mistura m (L^2/t)
F_i	Fator de calibração ou de resposta para a espécie i (mol/L^3)
F_i^0	Fluxo inicial da espécie i (mol/t)
g	Aceleração da gravidade (L/t^2)
$GHSV$	Gas hourly space velocity (velocidade horária espacial gasosa) ($1/\text{t}$)
G°	Energia de Gibbs de reação padrão (ML^2/t^2)
G_0°	Energia de Gibbs de reação padrão à temperatura de referência T_0 (ML^2/t^2)
G_{298}°	Energia de Gibbs de formação padrão a 298 K (ML^2/t^2)
G_{fi}°	Energia de Gibbs de formação padrão da espécie i (ML^2/t^2)
h	Altura (L)
h	Valor iterativo
H_2/CO	Razão molar H_2/CO (adimensional)
H	Entalpia ou calor de reação ($\text{ML}^2/\text{t}^2 \text{ mol}$)
H°	Entalpia ou calor padrão da reação ($\text{ML}^2/\text{t}^2 \text{ mol}$)
H_0°	Entalpia ou calor de reação padrão à temperatura de referência T_0 ($\text{ML}^2/\text{t}^2 \text{ mol}$)
H_{298}°	Entalpia ou calor de reação padrão a 298 K ($\text{ML}^2/\text{t}^2 \text{ mol}$)
H_i	Entalpia molar da espécie i ($\text{ML}^2/\text{t}^2 \text{ mol}$)
J_i^*	Fluxo molar da espécie i ($\text{mol}/\text{L}^3\text{t}$)

k_1	Constante cinética da reação I, com adsorção dissociativa do metano (mol/Mt)
k_2	Constante cinética da reação II (1/t)
k_3	Constante cinética da reação III (1/t)
k_C	Condutividade térmica da camada catalítica (ML/t ³ K)
k_G	Condutividade térmica média da mistura gasosa (L ³ /t ³ K)
k_{ij}	Parâmetro de interação empírico para o par de moléculas i - j (adimensional)
k_s	Condutividade térmica do sólido (ML/t ³ K)
K	Constante de equilíbrio cinética (adimensional)
K_B	Constante de Boltzmann (MT/L ² t ²)
K_{eq1}	Constante de equilíbrio da reação II (adimensional)
K_{eq2}	Constante de equilíbrio da reação III (adimensional)
K_{CH_4}	Constante de equilíbrio de adsorção para o metano (M ³ /mol)
L	Comprimento (L)
L_1	Temperatura de operação do forno (T)
L_2	Temperatura de operação do forno (T)
m_{cat}	Massa do catalisador (M)
M_A	Massa molar da espécie A (M/mol)
M_B	Massa molar da espécie B (M/mol)
M_i	Massa molar da espécie i (M/mol)
M_m	Massa molar da mistura gasosa (M/mol)
n_i	Número de moles da espécie i (adimensional)
N	Número de moles (adimensional)
\vec{N}_i	Vetor do fluxo molar combinado para a espécie i (moles/L ² t)
\vec{N}_j	Vetor do fluxo molar combinado para a espécie j (moles/L ² t)
P	Pressão (M/Lt ²)
P^o	Pressão padrão, nas condições de formação de dada espécie química (ML/t ²)
P_c	Pressão crítica (ML/t ²)
P_{cij}	Pressão crítica para o binário i - j
$P_{C,A}$	Pressão crítica do componente A (ML/t ²)
$P_{C,B}$	Pressão crítica do componente B (ML/t ²)

P_r	Pressão reduzida (adimensional)
$Q_{total, reag}$	Fluxo volumétrico total de gases (L ³ /t)
r	Dimensão do eixo radial (L)
r	Raio da partícula do sólido (catalisador) (L)
r_1	Rampa de aquecimento do forno (T/t)
r_2	Rampa de aquecimento do forno (T/t)
r_I	Taxa da reação I, irreversível, catalítica e adsortiva (mol/Mt)
r_{II}	Taxa da reação II, reversível, catalítica e adsortiva, processo de reforma a vapor (mol/M ³ t)
r_{III}	Taxa da reação III, reversível e não-adsortiva (mol/M ³ t)
r_i	Taxa de produção do número de moles da espécie i por unidade de volume, por reação química (mol/L ³ t)
r_{s-g}	Posição radial correspondente à interface sólido-gás (L)
R	Dimensão do eixo radial (L)
R	Constante universal dos gases ideais (ML ² /t ² T mol)
R_i	Taxa de produção do número de moles da espécie i por massa de catalisador, por reação química (mol/tM)
S	Seletividade molar (adimensional)
S^o	Entropia de reação padrão (ML ² /t ² T mol)
S_0^o	Entropia de reação padrão à temperatura de referência T_0 (ML ² /t ² T mol)
S_{298}^o	Entropia padrão a 298 K (ML ² /t ² T mol)
S_i	Seletividade da espécie i (adimensional)(4.10)
S_{syngas}	Seletividade do <i>syngas</i> (adimensional)
t	Tempo (t)
T	Temperatura absoluta (T)
T_0	Temperatura de referência (T)
T_a	Temperatura ambiente (T)
T_c	Temperatura crítica (T)
T_{ci}	Temperatura crítica para a espécie i - j (T)
T_{cj}	Temperatura crítica para a espécie j (T)
T_{cij}	Temperatura crítica para o binário i - j
T_C	Temperatura na camada catalítica (T)
$T_{C,A}$	Temperatura crítica do componente A (T)

$T_{C,B}$	Temperatura crítica do componente B (T)
T_{forno}	Temperatura do forno (T)
T_G	Temperatura da mistura gasosa (T)
T_{max}	Temperatura absoluta máxima (T)
T_r	Temperatura reduzida (adimensional)
T_S	Temperatura absoluta na superfície do sólido (T)
$T_{S,r=R}$	Temperatura absoluta na superfície do monólito (T)
$T_{S,z=0}$	Temperatura absoluta na superfície do sólido, na entrada do microrreator (T)
u.a.	Unidades arbitrárias (adimensional)
$\langle v_r \rangle$	Velocidade média no sentido radial, z (L/t)
v_s	Velocidade de sedimentação (L/t)
$\langle v_z \rangle$	Velocidade média no sentido longitudinal, z (L/t)
$\langle v_\theta \rangle$	Velocidade média no sentido angular, z (L/t)
v^*	Velocidade molar média (mol/t)
V	Volume (L^3)
V_{cij}	Volume crítico para o binário i - j (L^3)
V_c	Volume crítico (L^3)
V_{ci}	Volume crítico para a espécie i (L^3)
V_{cj}	Volume crítico para a espécie j (L^3)
V_m	Volume molar ou específico da mistura gasosa (L^3/mol)
V_p	Volume específico do catalisador (L^3/M)
V_{poros}	Volume de poros específico do catalisador (L^3/M)
x_i	Fração molar da espécie i no seio do fluido (adimensional)
x_j	Fração molar da espécie j no seio do fluido (adimensional)
$x_{i,p}$	Fração molar da espécie i na mistura-padrão (adimensional)
X	Conversão (adimensional)
X_i	Conversão da espécie i (adimensional)
$X_{i,j}$	Conversão da espécie i no tempo j (adimensional)
y	Fração molar (adimensional)
y_i	Fração molar da espécie i (adimensional)

y_j	Fração molar da espécie i (adimensional)
Y	Rendimento (adimensional)
Y_i	Rendimento da espécie i (adimensional)
Y_{syngas}	Rendimento do <i>syngas</i> (adimensional)
z	Dimensão do eixo longitudinal (L)
Z	Fator de compressibilidade (adimensional)
Z_c	Fator de compressibilidade crítico (adimensional)
Z_{ci}	Fator de compressibilidade crítico para a espécie i (adimensional)
Z_{cj}	Fator de compressibilidade crítico para a espécie j (adimensional)
Z_{cij}	Fator de compressibilidade crítico para o binário i - j (adimensional)

Símbolos gregos

Γ	Tortuosidade do catalisador (partícula, grão) (adimensional)
ε_p	Porosidade do catalisador (partícula, grão) (adimensional)
λ_i	Coefficiente estequiométrico da espécie i (adimensional)
λ_k	Multiplicador de Lagrange para a espécie atômica k (ML ² /t ² mol)
v_A	Volume de difusão atômica do componente A (M ³)
v_B	Volume de difusão atômica do componente B (M ³)
v_i	Número estequiométrico da espécie i (adimensional)
ρ_{cat}	Densidade média do catalisador (M/L ³)
ρ_f	Densidade do seio do fluido (M/L ³)
ρ_G	Densidade média da mistura gasosa (M/L ³)
ρ_p	Densidade da partícula de sólido (catalisador)
ρ_s	Densidade do sólido (M/L ³)
μ	Viscosidade do fluido (M/Lt)
τ	Tempo espacial de contato (tM/L ³)
ϕ_i	Coefficiente de fugacidade da espécie i (adimensional)
ω	Fator acêntrico (adimensional)
ω_i	Fator acêntrico para a espécie i (adimensional)
ω_j	Fator acêntrico para a espécie j (adimensional)
ω_{cij}	Fator acêntrico para o binário i - j

ζ Potencial zeta (L^2M/It^3)

Outros símbolos

\varnothing Diâmetro (L)

Sobrescritos

0 Valor inicial

0 Índice de parâmetro da equação do virial

1 Índice de parâmetro da equação do virial

A Área

G Mistura gasosa

m Massa

o Valor-padrão, valor inicial

P Mistura-padrão

Subscritos

0 Valor de referência

1 Referente à rampa de utilização do forno

1 Referente à constante cinética da reação I

2 Referente à rampa de utilização do forno

2 Referente à constante cinética da reação II

3 Referente à constante cinética da reação III

298 Temperatura de referência (298 K)

a Ambiente

A Espécie química A

A Espécie química B(I.1)

AB Referente à difusividade molecular entre as espécies A e B

B Referente à constante de Boltzmann

c Valor crítico

cat Catalisador

C Valor crítico

C Camada catalítica

CH₄ Referente à constante de equilíbrio de adsorção

efet Referente à difusividade mássica efetiva

$eq1$	Referente à constante de equilíbrio da reação I
$eq2$	Referente à constante de equilíbrio da reação I
f	Fluido
f_i	Referente à energia de Gibbs de formação padrão da espécie i
$forno$	Forno
G	Mistura gasosa
i	Espécie química
ij	Parâmetro binário entre as espécies i e j
$inerte$	Referente ao coeficiente de difusão mássica efetiva no inerte (diluyente)
I	Reação I
II	Reação II
III	Reação III
j	Espécie química em mistura
j	Contador do tempo
k	Espécie atômica, elemento químico
m	Mistura
max	Valor máximo
P	Partícula (catalisador)
p	Mistura-padrão
p	Referente ao volume específico do catalisador
$poros$	Referente ao volume de poros específico do catalisador
P	Pressão constante(G.6)
r	Valor reduzido
r	Eixo radial
$r = R$	Superfície lateral do monólito
s	Sólido
s	Sedimentação
$syngas$	<i>Syngas</i>
S	Sólido
S	Superfície do metal
$total, reag$	Valor total dos reagentes
z	Eixo radial
$z = 0$	Superfície do sólido, na entrada do microrreator
θ	Eixo angular

Símbolos matemáticos

d	Diferencial (quando diante de alguma propriedade ou variável)
D	Derivada substantiva (quando diante de alguma propriedade ou variável)
∂	Derivada parcial
Δ	Variação (diferença) de alguma propriedade ou variável
Σ	Operação de somatório
∇	Operador nabla, que, associado a um escalar, como a fração molar de um componente, x , é chamado de gradiente do escalar, no caso, gradiente da fração molar
∇^2	Laplaciano

Grupos adimensionais designados com duas letras

Nu	Número de Nusselt
Pe	Número de Peclet
Pr	Número de Prandtl
Re	Número de Reynolds
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood

INMETRO. **Sistema Internacional de Unidades - SI**. 8ª. ed. Rio de Janeiro-RJ: Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. 2003. 117 p.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	45
1.1	ESTADO DA ARTE	45
1.2	REFORMA E COMBUSTÃO CATALÍTICAS	47
1.3	CATALISADORES	48
1.4	SISTEMAS MICROESTRUTURADOS	48
1.5	OBJETIVOS	49
1.6	ESTRUTURA DA TESE	50
1.7	REFERÊNCIAS	52
2	CATALISADORES E SISTEMAS MICROESTRUTURADOS.....	59
2.1	FUNDAMENTOS	59
2.1.1	Catalisadores de reforma.....	59
2.1.1.1	<i>Suporte catalítico.....</i>	<i>61</i>
2.1.1.2	<i>Precursores.....</i>	<i>63</i>
2.1.1.3	<i>Catalisadores de níquel suportado.....</i>	<i>65</i>
2.1.1.4	<i>Catalisadores bimetálicos suportados.....</i>	<i>67</i>
2.1.1.5	<i>Catalisadores de níquel promovidos</i>	<i>68</i>
2.1.1.6	<i>Presença do cério no suporte catalítico</i>	<i>70</i>
2.1.1.7	<i>Desativação do catalisador na reforma</i>	<i>72</i>
2.1.1.8	<i>Tipos de microrreatores</i>	<i>77</i>
2.1.1.9	<i>Vantagens dos sistemas microestruturados.....</i>	<i>81</i>
2.1.1.10	<i>Benefícios potenciais</i>	<i>82</i>
2.1.1.11	<i>Técnicas de fabricação</i>	<i>83</i>
2.1.1.12	<i>Algumas aplicações</i>	<i>83</i>
2.1.1.13	<i>Processos catalíticos em sistemas microestruturados.....</i>	<i>88</i>
2.1.1.14	<i>Deposição catalítica</i>	<i>89</i>
2.2	METODOLOGIA.....	90
2.2.1	Descrição de materiais e equipamentos	91
2.2.2	Preparação dos catalisadores.....	94
2.2.2.1	<i>Pré-tratamento térmico</i>	<i>95</i>
2.2.2.2	<i>Impregnação do suporte</i>	<i>95</i>
2.2.3	Concepção dos sistemas microestruturados.....	100
2.2.3.1	<i>Montagem dos monólitos.....</i>	<i>100</i>
2.2.3.2	<i>Preparação das suspensões catalíticas</i>	<i>103</i>
2.2.3.3	<i>Recobrimento dos monólitos.....</i>	<i>103</i>
2.2.3.4	<i>Quantidade de catalisadores e suspensões.....</i>	<i>106</i>
2.2.3.5	<i>Quantidade de monólitos.....</i>	<i>107</i>
2.3	ANÁLISES REALIZADAS	107
2.3.1	Caracterização dos catalisadores.....	107
2.3.2	Caracterização das suspensões catalíticas.....	108

2.3.3	Caracterização dos monólitos.....	108
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	108
2.4.1	Caracterização dos catalisadores	108
2.4.1.1	<i>Análise textural</i>	109
2.4.1.2	<i>Difratometria de raios-X (DRX)</i>	110
2.4.1.3	<i>Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i>	114
2.4.1.4	<i>Fluorescência de raios-X (FRX)</i>	115
2.4.2	Caracterização das suspensões catalíticas	117
2.4.2.1	<i>Tamanho das partículas</i>	117
2.4.2.2	<i>Ponto isoelétrico</i>	118
2.4.2.3	<i>Avaliação do comportamento reológico</i>	120
2.4.2.4	<i>Análise textural</i>	120
2.4.3	Caracterização dos monólitos.....	121
2.4.3.1	<i>Avaliação da carga depositada</i>	121
2.4.3.2	<i>Testes de aderência</i>	122
2.4.3.3	<i>Análise textural</i>	122
2.4.3.4	<i>Microscopia óptica</i>	125
2.4.3.5	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	126
2.5	CONCLUSÕES.....	128
2.6	REFERÊNCIAS	129
3	AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS.....	145
3.1	FUNDAMENTOS.....	145
3.1.1	Termodinâmica das reações	145
3.1.1.1	<i>Determinação da faixa de temperatura de operação</i>	146
3.1.1.2	<i>Condições de equilíbrio</i>	151
3.1.2	Mecanismo reacional.....	154
3.1.3	Cinética das reações de reforma	156
3.2	METODOLOGIA	158
3.2.1	O reator e a linha de processamento.....	158
3.2.2	Condições operacionais da reforma seca do metano	159
3.2.3	Análises cromatográficas	159
3.2.4	Procedimento operacional	161
3.2.5	Definição das grandezas quantificadas nas análises dos resultados.....	162
3.2.5.1	<i>Tempo espacial de contato</i>	162
3.2.5.2	<i>Velocidade espacial horária dos gases</i>	162
3.2.5.3	<i>Atividade catalítica</i>	163
3.2.6	Avaliação e operação dos catalisadores e dos sistemas estruturados.....	164
3.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	164
3.3.1	Avaliações catalíticas em termos de atividade	164
3.3.2	Efeito da temperatura sobre a atividade catalítica (catalisador de níquel/alumina).....	171
3.3.3	Efeito da temperatura sobre a atividade catalítica (catalisador de níquel/céria-alumina).....	173

3.3.4	Efeito do tempo espacial (τ) sobre a atividade catalítica (catalisador de níquel/alumina)	174
3.3.5	Efeito do tempo espacial (τ) sobre a atividade catalítica (catalisador de níquel/céria-alumina)	176
3.4	CONCLUSÕES	177
3.4.1	Efeitos comparados da temperatura sobre a atividade catalítica	177
3.4.2	Efeitos comparados do tempo espacial (τ) sobre a atividade catalítica	181
3.5	REFERÊNCIAS	187
4	EFEITOS OPERACIONAIS NA REFORMA SECA DO METANO	191
4.1	FUNDAMENTOS	191
4.1.1	Produção de gás de síntese (<i>syngas</i>)	192
4.1.2	Processos de reforma do gás natural	193
4.1.2.1	<i>Reforma seca do metano (DRM)</i>	194
4.1.2.2	<i>Oxidação parcial não-catalítica do metano (POX ou NC-POM)</i>	195
4.1.2.3	<i>Oxidação parcial catalítica do metano (POM)</i>	196
4.1.2.4	<i>Reforma convencional a vapor do metano (SRM)</i>	197
4.1.2.5	<i>Reforma autotérmica do metano (ATR)</i>	198
4.1.2.6	<i>Reforma combinada do metano (CRM)</i>	199
4.2	METODOLOGIA	200
4.2.1	Definição das grandezas quantificadas nas análises dos resultados	200
4.2.1.1	<i>Conversão</i>	201
4.2.1.2	<i>Rendimento teórico</i>	201
4.2.1.3	<i>Seletividade</i>	202
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	202
4.3.1	Equilíbrio termodinâmico	202
4.3.2	Resultados operacionais	205
4.3.2.1	<i>Comparação dos dados para os catalisadores empregados em minirreator de leito fixo</i>	206
4.3.2.2	<i>Comparação dos dados para os catalisadores empregados em monólitos</i>	209
4.3.3	Conversões	212
4.3.4	Seletividades para H_2 , CO e H_2O	214
4.3.5	Rendimentos de H_2 e CO	216
4.3.6	Rendimentos e seletividades para o gás de síntese (<i>syngas</i>)	217
4.3.7	Razões molares H_2/CO	219
4.4	CONCLUSÕES	221
4.4.1	Conversões	221
4.4.1.1	<i>Efeitos comparados da temperatura nas conversões</i>	221
4.4.1.2	<i>Efeitos comparados do tempo espacial nas conversões</i>	223
4.4.2	Seletividades	225
4.4.2.1	<i>Efeitos comparados da temperatura nas seletividades</i>	225
4.4.2.2	<i>Efeitos comparados do tempo espacial nas seletividades</i>	227
4.4.3	Rendimentos	229
4.4.3.1	<i>Efeitos comparados da temperatura nos rendimentos</i>	229

4.4.3.2	<i>Efeitos comparados do tempo espacial nos rendimentos</i>	231
4.4.4	Razões molares H_2/CO	233
4.4.4.1	<i>Efeitos comparados da temperatura nas razões molares H_2/CO</i>	233
4.4.4.2	<i>Efeitos comparados do tempo espacial nos rendimentos</i>	235
4.4.5	Considerações finais	237
4.5	REFERÊNCIAS	237
5	MODELAGEM E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS	245
5.1	FUNDAMENTAÇÃO	245
5.1.1	Termodinâmica e reações envolvidas	245
5.1.2	Catalisadores	246
5.1.3	Monólitos	246
5.2	METODOLOGIA	248
5.2.1	Configuração dos monólitos	248
5.2.2	Modelagem dimensional	248
5.2.3	Considerações adicionais	250
5.2.3.1	<i>Geometria dos monólitos</i>	250
5.2.3.2	<i>Modelo de gases</i>	250
5.2.3.3	<i>Considerações difusionais</i>	250
5.2.3.4	<i>Determinação dos regimes cinéticos de funcionamento dos catalisadores</i>	250
5.2.3.5	<i>Fluidodinâmica</i>	251
5.2.3.6	<i>Transferência de massa</i>	251
5.2.3.7	<i>Transferência de calor</i>	252
5.2.4	Balances mássicos	252
5.2.4.1	<i>Regiões consideradas</i>	252
5.2.4.2	<i>Condições de contorno</i>	254
5.2.5	Balances térmicos	254
5.2.5.1	<i>Regiões consideradas</i>	255
5.2.5.2	<i>Condições de contorno</i>	257
5.2.6	Modelagem das operações do processo	257
5.2.6.1	<i>Taxas de reação e balanço de massa em minirreator de leito fixo</i>	258
5.2.6.2	<i>Formulações para representação do comportamento cinético</i>	258
5.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	259
5.3.1	Aplicação do modelo matemático em minirreator de leito fixo	260
5.3.1.1	<i>Estimação dos valores das constantes cinéticas e de equilíbrio</i>	260
5.3.1.2	<i>Desvios médios estimados dos parâmetros cinéticos</i>	262
5.3.2	Ajuste e validação do modelo formulado	263
5.3.2.1	<i>Modelo versus experimental</i>	263
5.3.2.2	<i>Representações no modelo</i>	266
5.3.3	Validação experimental dos processos	270
5.4	CONCLUSÕES	270
5.5	REFERÊNCIAS	270
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS	275

6.1 CONCLUSÕES FINAIS	276
6.1.1 Catalisadores e sistemas microestruturados.....	276
6.1.2 Avaliação dos sistemas catalíticos	277
6.1.3 Efeitos operacionais na reforma seca do metano	279
6.1.4 Modelagem e simulação dos processos	281
6.2 SUGESTÕES DE PESQUISA FUTURA	282
6.3 REFERÊNCIAS	282
APÊNDICES.....	283
Apêndice A. Definição do modelo de gases adotado	285
Apêndice B. Estimativa da densidade da mistura gasosa.....	287
Apêndice C. Estimativa das viscosidades dinâmica e cinemática da mistura gasosa	293
Apêndice D. Determinação do regime cinético	299
Apêndice E. Estimativa dos coeficientes de transferência de massa e de calor.....	307
Apêndice F. Tamanho das partículas catalíticas e ponto isoelétrico das suspensões.....	315
Apêndice G. Determinação das constantes de equilíbrio nas temperaturas de operação ..	321
Apêndice H. Determinação da composição de equilíbrio nas temperaturas de operação ..	325
Apêndice I. Estimativa das difusividades	329
Apêndice J. Desenvolvimento dos balanços mássicos e térmicos	335
Apêndice K. Demais parâmetros utilizados neste trabalho	345

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

A fim de consolidar os conceitos de engenharia das reações químicas dentro do campo de desenvolvimento de processos de transformação do gás natural, buscou-se, neste trabalho, introduzir linha de pesquisa dentro da área de sistemas catalíticos microestruturados direcionados para abordagens mais recentes. O desenvolvimento de sistemas catalíticos baseados em microrreatores direcionados para tais processos, através de reforma ou combustão catalíticas foi implantado, através de técnicas de recobrimento e/ou revestimento de microestruturas com catalisadores apropriados.

Sistemas baseados em reatores com microcanais, mais conhecidos como microrreatores, têm sido propostos nos últimos anos como alternativas atrativas aos reatores catalíticos de leito fixo empacotado devido às suas propriedades de transferência de massa e calor (TADD *et al.*, 2005). Sendo assim, pesquisas relacionadas com a intensificação de processos vêm sendo efetuadas com o intuito de promover maior segurança, bem como alcançar resultados mais promissores, em termos de conversão, rendimento e seletividade em tais processos. Este é o cerne deste trabalho, voltado para a reforma catalítica do gás natural.

1.1 ESTADO DA ARTE

A tecnologia química de microrreatores traz novos conceitos para desenvolvimentos reacionais, seja em química, petroquímica, biologia molecular ou em química farmacêutica (LOWE *et al.*, 2002). Convencionalmente, os microrreatores são sistemas de fluxo contínuo miniaturizados com canais ou câmaras típicas da ordem de 10-500 μm (MCCREEDY, 2000; MILLS *et al.*, 2007). A redução das dimensões características proporciona um pequeno volume de zona de reação que permite a aplicação de altas temperaturas ou elevados gradientes de concentração. Dessa forma, é possível promover reações em regimes incomuns ou sob condições isotérmicas (LOWE *et al.*, 2002). Além disso, dadas às diminutas proporções dos microrreatores, reações que produzem materiais tóxicos ou explosivos podem ser realizadas com maior segurança (LOWE e EHRFELD, 1999).

Recentemente, microrreatores têm ganhado maior relevância no desenvolvimento de processos e na pesquisa industrial, estando sob investigação diversos procedimentos envolvendo reações em fase gasosa, em fase líquida ou bifásicas (gás-líquido) (DESSIMOZ *et al.*, 2008; ILIUTA *et al.*, 2012; JANI *et al.*, 2012; STEINFELDT *et al.*, 2003; THAKUR *et al.*, 2013).

Aproveitando a experiência acumulada em pesquisas recentes e em curso no Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) da Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), no campo das tecnologias de processos de transformação do gás natural (ABREU *et al.*, 2008; DE SOUZA *et al.*, 2010; MACIEL *et al.*, 2010; MACIEL *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2011), quando das primeiras aplicações para valorizações química e energética do gás natural realizadas em reatores de leito fixo, propôs-se aplicar os conhecimentos adquiridos em sistemas microestruturados concebidos, sintetizando-se os catalisadores e recobrimo-se esses sistemas, com fins à transformação do gás natural seja por reforma ou combustão catalíticas. Pesquisas executadas com a realização e desenvolvimento de projetos (Refgas/CTPetro/Finep, 2001-2003; Prefgas/CNPq, 2003-2009; Comcatgas/CNPq, 2005-2007) têm proporcionado experiência na condução dos processos catalíticos de reforma e combustão do metano. Os resultados têm sido obtidos, particularmente, na formulação de catalisadores e em suas avaliações operacionais e cinéticas.

Por sua vez, aproveitando a experiência na pesquisa de preparação de unidades constituídas de microcanais da Universidad del País Vasco (UPV, Espanha), em especial no que se refere ao desenvolvimento de sistemas microestruturados, seguindo-se seu recobrimento com catalisadores através de método específico, bem como o acompanhamento da eficiência de tais sistemas através da caracterização dos mesmos *in situ* (ALMEIDA *et al.*, 2011), tais etapas foram realizadas naquela Universidade. Foram utilizadas técnicas de construção de microrreatores (monólitos) e deposição de catalisadores nestes, preparando-se sistemas microestruturados para sua avaliação catalítica posterior na UFPE (Brasil).

Por fim, testes catalíticos, utilizando-se as unidades de microrreatores recobertos com catalisadores, direcionados ao processo de reforma seca do metano, foram realizados na UFPE, visando à avaliação da intensificação deste processo comparativamente ao sistema de leito fixo. Tomando-se como base a experiência adquirida, visando ao processamento do gás natural (em especial, o metano e o etano), através de sua reforma catalítica (MACIEL *et al.*, 2007; VASCONCELOS *et al.*, 2006), e considerando-se ainda o desenvolvimento de processos em sistemas catalíticos microestruturados (EHRFELD *et al.*, 2004A), foram realizados

experimentos de reforma seca do metano em microrreatores de leito fixo. Caracterizações operacionais dos sistemas, segundo avaliações de efeitos fluidodinâmicos, de transferências de massa e calor, e reacionais foram consideradas para fins de validação de modelos representativos e com vistas a extrapolações em escala.

1.2 REFORMA E COMBUSTÃO CATALÍTICAS

A reforma do gás natural, tendo como base as reformas do metano em presença de catalisadores de níquel ou, ainda, de catalisadores bimetálicos, avaliadas em reações com vapor de água, dióxido de carbono e em oxidações parciais, bem como a combinação destas, como as reformas autotérmica e combinada, podem ser processadas em microrreatores estruturados. O uso de tais microssistemas oferecem maior segurança e melhor desempenho que os sistemas baseados em leito fixo empacotado (EHRFELD *et al.*, 2004B).

O processo de combustão catalítica do gás natural opera metodologia de produção de energia, desenvolvendo baixas quantidades de monóxido de carbono e hidrocarbonetos não queimados e proporcionando reduzidas formações térmicas de óxidos de nitrogênio, favorecidas por temperaturas de operação de chama mais baixas. Catalisadores de paládio e aluminatos estão qualificados para tais fins (CZEKAJ *et al.*, 2013; DIAS e ASSAF, 2008; LIOTTA *et al.*, 2002; RODRIGUES *et al.*, 2012), indicados para composição de sistemas estruturados em microrreatores (CASTELLAZZI *et al.*, 2010; IBASHI *et al.*, 2003).

Trabalhos preliminares relativos ao desenvolvimento e operação de um microrreator se situam segundo a concepção de um sistema simples em estrutura única (ALMEIDA *et al.*, 2011). Foram desenvolvidas matrizes microestruturadas, aplicando-se em seguida metodologias de deposição de suportes e fases ativas. A unidade microestruturada em leito fixo incluiu sistema de controle eletrônico de fluxo, temperatura e pressão, em linha com um cromatógrafo a gás TCD/FID/GC-MS.

O revestimento e/ou recobrimento da superfície de microrreatores foi um ponto fundamental investigado, tendo-se admitido a possibilidade de métodos inovadores.

1.3 CATALISADORES

Intensivas pesquisas sobre catalisadores de reforma do gás natural, ou de suas partes, como o metano, seu maior componente, foram realizadas. Dentre elas, consolidaram-se referências com relação ao níquel como fase ativa (WANG e LU, 1998A), suportado geralmente em material cerâmico como a gama-alumina (CHEN e REN, 1994).

Por outro lado, considerando a baixa estabilidade de catalisadores de níquel, no que se refere à deposição de coque (TSANG *et al.*, 1995), revisões têm sido feitas, avaliando-se catalisadores bimetálicos suportados, para reformas catalíticas, constatando-se que a combinação de dois metais permite melhorar seu desempenho (DAL SANTO *et al.*, 2012). A presença do cério, por exemplo, tem mostrado bons resultados em diversos tipos de reforma catalítica (LAOSIRIPOJANA *et al.*, 2006; LI *et al.*, 2010; OCSACHOQUE *et al.*, 2011; RODRIGUES *et al.*, 2012; WANG e LU, 1998B).

1.4 SISTEMAS MICROESTRUTURADOS

Sistemas miniaturizados a partir de técnicas de microtecnologia e de engenharia de precisão usados para análises e reações são mais conhecidos como sistemas microestruturados. Suas dimensões variam da faixa do submicrométrico (nano) ao submilimétrico.

Há diversos tipos de sistemas microestruturados, destacando-se os microrreatores de fase líquida (DESSIMOZ *et al.*, 2008; THAKUR *et al.*, 2013), gasosa (STEINFELDT *et al.*, 2003) ou ambos (ILIUTA *et al.*, 2012; JANI *et al.*, 2012). Estes sistemas classificam-se ainda conforme a área de aplicação, os tipos de aplicação e o modo de operação, temas que serão tratados mais adiante (EHRFELD *et al.*, 2004B).

Quanto às vantagens e aos potenciais benefícios, todos estão relacionados com a diminuição de escala de tais sistemas, o que traz mais segurança em caso de reações explosivas (ANTES *et al.*, 2003; JANICKE *et al.*, 2000; VLACHOS, 1998) ou com substâncias tóxicas (KOCH *et al.*, 2008; LOWE *et al.*, 2002), assim como com relação aos custos de sua implantação e avaliação (FU *et al.*, 2012; MAZURCZYK *et al.*, 2008), reduzindo normalmente o tempo de pesquisa para serem obtidos resultados.

Há diversas técnicas de fabricação, passando por sistemas de gravação química, litografia e micromoldagem (CHENG *et al.*, 2005; CHOVAN e GUTTMAN, 2002; EHRFELD *et al.*, 2004B; MCCREEDY, 2000; SHAH *et al.*, 2004).

1.5 OBJETIVOS

Caracterizado pela adoção de metodologias relacionadas às aplicações de sistemas estruturados em microescalas, o presente trabalho veio a introduzir linha de pesquisa dirigida a inovações em desenvolvimentos de processos catalíticos gás-sólido, convencionalmente conduzidos em reatores de leito fixo empacotados.

Assim, seguindo essa direção, os seguintes objetivos específicos foram delineados:

- formulação e implementação de metodologia de preparação e produção de leitos catalíticos microestruturados em microrreatores de leito fixo;
- pesquisa e desenvolvimento de processos de reforma seca do metano em microrreatores de leito fixo;
- desenvolvimento e seleção de alternativas em sistemas microestruturados frente aos sistemas catalíticos de leito fixo convencionais.

Mais especificamente, foram avaliados catalisadores de níquel suportado em gama-alumina e de níquel suportado em gama-alumina dopada com óxido de cério, com a finalidade de avaliar a melhoria de desempenho dos catalisadores em função da presença do cério. Em seguida, foram construídos sistemas microestruturados (monólitos) e realizada a deposição dos catalisadores citados, procedendo-se a avaliação de seus comportamentos comparativamente aos catalisadores não depositados². Tais avaliações se deram a partir da reforma seca do metano, envolvendo estudos sobre a atividade catalítica de ambos os catalisadores, em minirreator de leito fixo e em monólitos. Seus desempenhos foram também analisados em termos de conversão, rendimento e seletividade, comparando-os com um modelo cinético para a reforma seca e com os limites termodinâmicos do processo.

² Catalisadores puros, ou seja, catalisadores preparados e não depositados em microestruturas.

1.6 ESTRUTURA DA TESE

A pesquisa e o desenvolvimento do processo de reforma seca do metano foi abordada segundo uma linha experimental, convergindo para as operações em microrreatores estruturados, passando previamente por concepções e avaliações convencionais. Nesta direção, recorreu-se a uma metodologia que é amplamente discutida nos Capítulos que se seguem neste trabalho:

Capítulo 2 – Catalisadores e sistemas microestruturados:

- Fundamentação sobre catalisadores para reforma do gás natural;
- Fundamentação sobre sistemas microestruturados;
- Metodologia: descrição dos principais materiais e equipamentos; método de preparação dos catalisadores empregados; preparação de suspensões catalíticas; concepção, montagem e recobrimento dos monólitos utilizados;
- Análises realizadas: fundamentação para as caracterizações dos catalisadores, das suspensões catalíticas e dos monólitos empregados;
- Resultados e discussão: referentes às caracterizações dos catalisadores, das suspensões catalíticas e dos monólitos.

Capítulo 3 – Avaliação dos sistemas catalíticos:

- Fundamentação sobre limites termodinâmicos para o processo de reforma seca do metano, mecanismo reacional e cinética das reações de reforma;
- Metodologia: apresentação do aparato experimental e das condições operacionais da reforma seca do metano; detalhamento sobre a obtenção dos resultados através de análises cromatográficas; procedimento operacional propriamente dito; descrição das grandezas quantificadas nas análises dos resultados; método de avaliação e operação dos catalisadores e dos sistemas estruturados;

- Desempenho dos catalisadores: avaliações catalíticas em termos de atividade; consequência dos efeitos da temperatura e do tempo espacial de contato nas atividades catalíticas.

Capítulo 4 – Efeitos operacionais na reforma seca do metano:

- Fundamentos da produção de gás de síntese e dos processos de reforma do gás natural;
- Metodologia: descrição dos parâmetros utilizados na análise dos resultados, como conversão, rendimento teórico, seletividade e razão molar H_2/CO ;
- Resultados e discussão: avaliação dos parâmetros fração molar, conversão e seletividade com respeito aos limites termodinâmicos; resultados operacionais, comparando os catalisadores entre si e os monólitos com catalisadores; análise das conversões, seletividades, rendimentos e razões molares H_2/CO .

Capítulo 5 – Modelagem e simulação dos processos:

- Fundamentação sobre termodinâmica e reações envolvidas, catalisadores e monólitos, com fins à modelagem dos processos;
- Metodologia: discussão sobre a configuração dos monólitos e sua modelagem dimensional, apresentando aspectos como sua geometria, o modelo dos gases adotado, considerações difusionais e fluidodinâmicas; balanços mássico e térmico; modelagem e simulação das operações do processo;
- Resultados e discussão: ajuste e validação do modelo formulado, comparando os seus resultados com os valores experimentais; representações mássicas e térmicas no modelo; e validação experimental do processo.

Capítulo 6 – Considerações finais e perspectivas:

Discorre-se de maneira mais global sobre todos os aspectos discutidos nos Capítulos 2 a 5, apresentando, por vezes, novos aspectos até então não discutidos.

1.7 REFERÊNCIAS

- ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACIFICO, J. A.; LIMA FILHO, N. M. **Kinetic evaluation of methane–carbon dioxide reforming process based on the reaction steps.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47** (14), 4617-4622, 2008.
- ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ARZAMENDI, G.; GANDIA, L. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. **Fischer-Tropsch synthesis in microchannels.** *Chemical Engineering Journal*, **167** (2-3), 536-544, 2011.
- ANTES, J.; BOSKOVIC, D.; KRAUSE, H.; LOEBBECKE, S.; LUTZ, N.; TUERCKE, T.; SCHWEIKERT, W. **Analysis and improvement of strong exothermic nitrations in microreactors.** *Chemical Engineering Research & Design*, **81** (A7), 760-765, 2003.
- CASTELLAZZI, P.; GROPPI, G.; FORZATTI, P.; BAYLET, A.; MARECOT, P.; DUPREZ, D. **Role of Pd loading and dispersion on redox behaviour and CH₄ combustion activity of Al₂O₃ supported catalysts.** *Catalysis Today*, **155** (1-2), 18-26, 2010.
- CHEN, Y. G.; REN, J. **Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts - effect of Ni-Al₂O₃ interactions.** *Catalysis Letters*, **29** (1-2), 39-48, 1994.
- CHENG, Y.; SUGIOKA, K.; MIDORIKAWA, K. **Microfabrication of 3D hollow structures embedded in glass by femtosecond laser for lab-on-a-chip applications.** *Applied Surface Science*, **248** (1-4), 172-176, 2005.
- CHOVAN, T.; GUTTMAN, A. **Microfabricated devices in biotechnology and biochemical processing.** *Trends in Biotechnology*, **20** (3), 116-122, 2002.
- CZEKAJ, I.; KACPRZAK, K. A.; MANTZARAS, J. **CH₄ combustion cycles at Pd/Al₂O₃ - important role of support and oxygen access.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15** (27), 11368-11374, 2013.
- DAL SANTO, V.; GALLO, A.; NALDONI, A.; GUIDOTTI, M.; PSARO, R. **Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production.** *Catalysis Today*, **197** (1), 190-205, 2012.
- DE SOUZA, A. E. M.; MACIEL, L. J. L.; DE LIMA, N. M.; DE ABREU, C. A. M. **Catalytic activity evaluation for hydrogen production via autothermal reforming of methane.** *Catalysis Today*, **149** (3-4), 413-417, 2010.
- DESSIMOZ, A. L.; CAVIN, L.; RENKEN, A.; KIWI-MINSKER, L. **Liquid-liquid two-phase flow patterns and mass transfer characteristics in rectangular glass microreactors.** *Chemical Engineering Science*, **63** (16), 4035-4044, 2008.
- DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M. **Autothermal reforming of methane over Ni/gamma-Al₂O₃ promoted with Pd The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition.** *Applied Catalysis A: General*, **334** (1-2), 243-250, 2008.

EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LÖWE, H. **Microreactors**. Microsystems for energy generation. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 257-269, 2004a

EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LÖWE, H. **Microreactors**. State of the art of microreaction technology. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1-14, 2004b

FU, H.; DENCIC, I.; TIBHE, J.; PEDRAZA, C. A. S.; WANG, Q.; NOEL, T.; MEULDIJK, J.; DE CROON, M.; HESSEL, V.; WEIZENMANN, N.; OESER, T.; KINKEADE, T.; HYATT, D.; VAN ROY, S.; DEJONGHE, W.; DIELS, L. **Threonine aldolase immobilization on different supports for engineering of productive, cost-efficient enzymatic microreactors**. Chemical Engineering Journal, **207**, 564-576, 2012.

IBASHI, W.; GROPP, G.; FORZATTI, P. **Kinetic measurements of CH₄ combustion over a 10% PdO/ZrO₂ catalyst using an annular flow microreactor**. Catalysis Today, **83** (1-4), 115-129, 2003.

ILIUTA, I.; HAMIDIPOUR, M.; SCHWEICH, D.; LARACHI, F. **Two-phase flow in packed-bed microreactors: Experiments, model and simulations**. Chemical Engineering Science, **73**, 299-313, 2012.

JANI, J. M.; ARAN, H. C.; WESSLING, M.; LAMMERTINK, R. G. H. **Modeling of gas-liquid reactions in porous membrane microreactors**. Journal of Membrane Science, **419**, 57-64, 2012.

JANICKE, M. T.; KESTENBAUM, H.; HAGENDORF, U.; SCHUTH, F.; FICHTNER, M.; SCHUBERT, K. **The controlled oxidation of hydrogen from an explosive mixture of gases using a microstructured reactor/heat exchanger and Pt/Al₂O₃ catalyst**. Journal of Catalysis, **191** (2), 282-293, 2000.

KOCH, K.; VAN DEN BERG, R. J. F.; NIEUWLAND, P. J.; WIJTMANS, R.; WUBBOLTS, M. G.; SCHOEMAKER, H. E.; RUTJES, F. P. J. T.; VAN HEST, J. C. M. **Enzymatic synthesis of optically pure cyanohydrins in microchannels using a crude cell lysate**. Chemical Engineering Journal, **135**, S89-S92, 2008.

LAOSIROPOJANA, N.; SANGTONGKITCHAROEN, W.; ASSABUMRUNGRAT, S. **Catalytic steam reforming of ethane and propane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃ at SOFC temperature: improvement of resistance toward carbon formation by the redox property of doping CeO₂**. Fuel, **85** (3), 323-332, 2006.

LI, L.; WANG, X. G.; SHEN, K.; ZOU, X. J.; LU, X. G.; DING, W. Z. **Highly efficient Ni/CeO₂/Al₂O₃ catalyst for pre-reforming of liquefied petroleum gas under a low molar ratio of steam to carbon**. Chinese Journal of Catalysis, **31** (5), 525-527, 2010.

LIOTTA, L. F.; DEGANELLO, G.; SANNINO, D.; GAUDINO, M. C.; CIAMBELLI, P.; GIALANELLA, S. **Influence of barium and cerium oxides on alumina supported Pd catalysts for hydrocarbon combustion**. Applied Catalysis A: General, **229** (1-2), 217-227, 2002.

LOWE, H.; EHRFELD, W. **State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications**. Electrochimica Acta, **44** (21-22), 3679-3689, 1999.

LOWE, H.; HESSEL, V.; MUELLER, A. **Microreactors. Prospects already achieved and possible misuse.** Pure and Applied Chemistry, **74** (12), 2271-2276, 2002.

MACIEL, L. J. L.; DE SOUZA, A. E. A. M.; CAVALCANTI, V. O.; KNOECHELMANN, A.; DE ABREU, C. A. M. **Kinetic evaluation of the tri-reforming process of methane for syngas production.** Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis, **101** (2), 407-416, 2010.

MACIEL, L. J. L.; SOUZA, A. E. Á. M.; VASCONCELOS, S. M.; KNOECHELMANN, A.; ABREU, C. A. M. **Dry reforming and partial oxidation of natural gas to syngas production.** Studies in Surface Science and Catalysis, **167**, 469-474, 2007.

MAZURCZYK, R.; EL KHOURY, G.; DUGAS, V.; HANNES, B.; LAURENCEAU, E.; CABRERA, M.; KRAWCZYK, S.; SOUTEYRAND, E.; CLOAREC, J. P.; CHEVOLOT, Y. **Low-cost, fast prototyping method of fabrication of the microreactor devices in soda-lime glass.** Sensors and Actuators B-Chemical, **128** (2), 552-559, 2008.

MCCREEDY, T. **Fabrication techniques and materials commonly used for the production of microreactors and micro total analytical systems.** Trac-Trends in Analytical Chemistry, **19** (6), 396-401, 2000.

MILLS, P. L.; QUIRAM, D. J.; RYLEY, J. F. **Microreactor technology and process miniaturization for catalytic reactions - a perspective on recent developments and emerging technologies.** Chemical Engineering Science, **62** (24), 6992-7010, 2007.

OCSACHOQUE, M.; POMPEO, F.; GONZALEZ, G. **Rh-Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for methane dry reforming.** Catalysis Today, **172** (1), 226-231, 2011.

RODRIGUES, L. M. T. S.; SILVA, R. B.; ROCHA, M. G. C.; BARGIELA, P.; NORONHA, F. B.; BRANDAO, S. T. **Partial oxidation of methane on Ni and Pd catalysts: Influence of active phase and CeO₂ modification.** Catalysis Today, **197** (1), 137-143, 2012.

SHAH, K.; SHIN, W. C.; BESSER, R. S. **A PDMS micro proton exchange membrane fuel cell by conventional and non-conventional microfabrication techniques.** Sensors and Actuators B-Chemical, **97** (2-3), 157-167, 2004.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTI-FILHO, V. O.; LIMA, N. M.; ABREU, C. A. M. **Kinetic-operational mechanism to autothermal reforming of methane.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **50** (5), 2585-2599, 2011.

STEINFELDT, N.; DROPKA, N.; WOLF, A.; BAERNS, M. **Application of multichannel microreactors for studying heterogeneous catalysed gas phase reactions.** Chemical Engineering Research & Design, **81** (A7), 735-743, 2003.

TADD, A. R.; GOULD, B. D.; SCHWANK, J. W. **Packed bed versus microreactor performance in autothermal reforming of isooctane.** Catalysis Today, **110** (1-2), 68-75, 2005.

THAKUR, D. B.; TIGGELAAR, R. M.; GARDENIERS, J. G. E.; LEFFERTS, L.; SESHAN, K. **Silicon based microreactors for catalytic reduction in aqueous phase: Use of carbon nanofiber supported palladium catalyst.** Chemical Engineering Journal, **227**, 128-136, 2013.

TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H. **Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas.** Catalysis Today, **23** (1), 3-15, 1995.

VASCONCELOS, S. M. d.; SOUZA, A. E. Á. M. d.; AUGUSTO MORAES DE ABREU, C. **Desempenho de catalisador de níquel suportado em gama-alumina na reforma seca do etano em reator de leito fixo.** Anais do XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado: Resumo dos Trabalhos, Trabalho TR-069, (único), 344p, 2006.

VLACHOS, D. G. **Stochastic modeling of chemical microreactors with detailed kinetics - induction times and ignitions of H₂ in air.** Chemical Engineering Science, **53** (1), 157-168, 1998.

WANG, S. B.; LU, G. Q. **Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of nickel precursor.** Applied Catalysis A: General, **169** (2), 271-280, 1998a.

WANG, S. B.; LU, G. Q. **Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane.** Applied Catalysis B-Environmental, **19** (3-4), 267-277, 1998b.

CAPÍTULO 2
CATALISADORES E SISTEMAS
MICROESTRUTURADOS

2 CATALISADORES E SISTEMAS MICROESTRUTURADOS

Serão desenvolvidos neste capítulo os fundamentos referentes aos catalisadores usados para as reformas catalíticas, tratando também da definição de sistemas microestruturados. Segue-se a metodologia usada para a formulação dos catalisadores empregados neste trabalho, assim como os métodos adotados na concepção dos sistemas microestruturados, os monólitos, e, finalmente, a forma de deposição destes catalisadores nestas estruturas.

Mais adiante, são apresentadas as caracterizações dos catalisadores empregados, das suspensões catalíticas necessárias à deposição sobre os sistemas microestruturados e, por fim, a caracterização destes monólitos. São também avaliados desempenhos em termos de atividade catalítica, explorando diversos aspectos.

2.1 FUNDAMENTOS

Para a realização de processos catalíticos de reforma do gás natural, como se pretende apresentar este trabalho, faz-se necessária uma sucinta discussão sobre os catalisadores, seja de uma forma geral, seja de uma forma mais direcionada à aplicação para os objetivos perseguidos, bem como uma apresentação do estado da arte no que se refere à tecnologia de microrreatores voltados para os referidos processos.

2.1.1 Catalisadores de reforma

A importância da escolha de um catalisador depende do processo para o qual se pretende utilizá-lo. É necessário portanto o conhecimento do processo em si, bem como das propriedades do próprio catalisador a ser utilizado, tais como suas atividade, seletividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica. Todas estas propriedades estão intimamente relacionadas à sua composição, bem como ao método de sua preparação.

Neste trabalho, pretende-se investigar o efeito da presença de um catalisador em sistemas microestruturados, tendo-se optado pela avaliação da reforma seca do metano,

valendo-se de experiências anteriores realizadas no LPC da UFPE (ABREU *et al.*, 2008; DE SOUZA *et al.*, 2010; MACIEL *et al.*, 2010; MACIEL *et al.*, 2007; SOUZA *et al.*, 2011). Há diversos catalisadores utilizados para reforma do gás natural, sendo que sua grande maioria utiliza um metal do grupo VIII e um suporte óxido. A gama-alumina, embora possua propriedades ácidas fracas (acidez de Lewis), apresenta área específica e estabilidade térmica elevadas, promovendo reações de isomerização de parafinas (FIGUEIREDO *et al.*, 2007). As necessidades industriais apontam para o níquel como a fase ativa preferida, suportado em alumina, em virtude de seus custos (COURSON *et al.*, 2002), bem como por apresentar estabilidade e conferir atividade e seletividade em processos que envolvem o metano, por exemplo (NICHIO *et al.*, 1996). Porém, muitas pesquisas têm sido realizadas com o intuito ainda de se minimizar estes custos, seja com opções catalíticas diferentes, seja promovendo o catalisador de níquel/alumina, com a finalidade de melhorar as suas atividade, seletividade e estabilidade principalmente, uma vez que é comum a desativação catalítica através da deposição de coque ou sinterização (BARBIER, 1986; CHRISTENSEN *et al.*, 2006; DU *et al.*, 2013; GUDLAVALLETI *et al.*, 2007; RODRIGUEZ *et al.*, 1997; SEHESTED *et al.*, 2004; TEIXEIRA e GIUDICI, 1999, 2001).

Muitos estudos e pesquisas têm procurado identificar catalisadores com elevadas atividades e resistência à desativação, para as reformas do gás natural e/ou seus componentes, que sejam capazes de conduzir a seletividades em gás de síntese (CHEN *et al.*, 2008; CHOUDHARY e MAMMAN, 2000; CHOUDHARY *et al.*, 2007; FRENI *et al.*, 2000; HAMAKAWA *et al.*, 2000; ROH *et al.*, 2002; ROH *et al.*, 2003). Estes estudos têm considerado principalmente os métodos de preparação, a natureza e o teor do metal incorporado, os suportes catalíticos e os aditivos ou promotores. Em testes com metais nobres de Ru, Rh, Ir, Pd e Pt (PENA *et al.*, 1996), foi verificada a não formação de depósitos de carbono, enquanto que catalisadores de Ni apresentaram alta suscetibilidade à formação de coque.

Efeitos de suporte (alumina, sílicas, perovskitas, zircônia) e promotores têm sido avaliados, procurando-se aqueles que possam proporcionar maiores estabilidades térmicas, vida útil e resistências à desativação por formação de coque (ZHU *et al.*, 2001).

De maneira geral, os metais nobres suportados apresentam atividades catalíticas mais altas e menor formação de coque. No entanto, as limitações de custo os tornam de uso mais restrito e os catalisadores de níquel continuam sendo, também para esta reação, os mais apropriados para aplicação industrial (AMIN *et al.*, 2011; COURSON *et al.*, 2002; PROLL *et al.*, 2011).

2.1.1.1 Suporte catalítico

Os suportes catalíticos conferem ao catalisador resistência mecânica, permitindo a formação de partículas maiores, sendo também responsáveis pela maximização superficial da fase ativa, podendo até ser ativos, caso em que são considerados como catalisadores bifuncionais (BODIS, 2005; BOYANO *et al.*, 2009; LIANG *et al.*, 2006; STEGENGA *et al.*, 1992).

Além de resistência mecânica, o suporte de um catalisador também lhe confere porosidade. Nas operações de reforma, o mais comum é usar as aluminas como suporte catalítico, que possuem uma estrutura complexa, com um grande número de fases, sendo as formas comercialmente mais utilizadas a gama-alumina (γ), a eta-alumina (η) e a alfa-alumina (α). As duas primeiras formas possuem propriedades ácidas fracas (acidez de Lewis), mas área específica e estabilidade térmica elevadas. Já a α -alumina não possui propriedades ácidas e a área específica é muito baixa (FIGUEIREDO *et al.*, 2007). A γ -Al₂O₃, tem sido bastante utilizada como suporte de catalisadores de reforma (DIAS e ASSAF, 2003; GARCIA-DIEGUEZ *et al.*, 2010; HOANG *et al.*, 2005, 2006; NAVARRO *et al.*, 2006; PECHIMUTHU *et al.*, 2006; SEO *et al.*, 2009; TORBATI *et al.*, 2009; YOUN *et al.*, 2006; YOUN *et al.*, 2007).

Durante a preparação da alumina, os seus precursores sofrem diversas transformações, dando origem a diversas fases, conforme apresentadas na Figura 2.1.

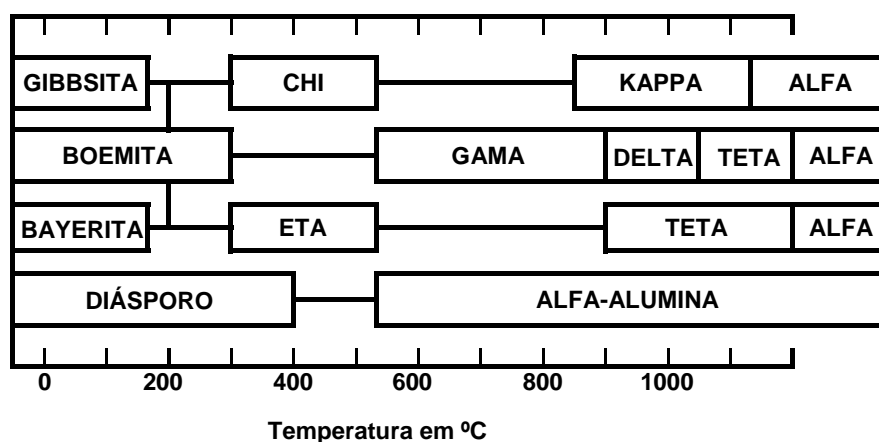


Figura 2.1 – Sequência de desidratação dos hidratos da alumina.
Fonte: Stumpf *et al.* (1950).

A bauxita é o principal minério de que se obtém a alumina. A bauxita não é uma espécie mineral propriamente dita, apesar de costumar ser descrita como minério de alumínio. Trata-se de um material heterogêneo formado de uma mistura de hidróxidos de alumínio hidratados ($[AlO_x(OH)_{3-2x}]$, $0 < x < 1$) contendo impurezas. Seus principais constituintes são a gibbsita, $\gamma-Al(OH)_3$, e os polimorfos boehmita, $\gamma-AlO(OH)$, e diásporo³, $\alpha-AlO(OH)_3$, cujas proporções variam em função da localização geográfica do minério. Segundo (CONSTANTINO *et al.*, 2002), a principal rota comercial para a purificação da bauxita é o processo Bayer (1888) (ANJIER *et al.*, 1985), que serve para produzir hidróxido e óxido de alumínio, advindo daí a alumina. A bauxita é extraída por diversos métodos, sendo logo em seguida moída em partículas muito pequenas. A separação da alumina a partir da bauxita é realizada usando-se uma solução aquecida de soda cáustica sob pressão para se dissolver a alumina. As impurezas são então filtradas da solução. Ao se resfriar a solução, a alumina é recuperada através de precipitação na forma de um hidrato. Os cristais do hidrato são aquecidos em grandes fornos giratórios até que se elimine a água de cristalização. O produto é a alumina em forma de um pó branco (EA, 2013).

A alumina possui ponto isoelétrico igual a 9,0. Trata-se do valor de pH para o qual o número de cargas positivas e negativas presentes na superfície se anula. A alumina se comporta como um permutador aniônico para $pH < 9,0$ e como um permutador catiônico para $pH > 9$ (FIGUEIREDO *et al.*, 2007).

Costuma-se submeter a alumina a um pré-tratamento térmico antes de usá-la como suporte catalítico. Especificamente, a $\gamma-Al_2O_3$, quando submetida a temperaturas elevadas, pode vir a sofrer modificações de natureza física, podendo inclusive vir a se transformar em α -alumina, que não apresenta propriedades ácidas, além de possuir área específica muito baixa, comportando-se como um suporte inerte do ponto de vista catalítico. Para determinar alterações em sua estrutura, deve-se, portanto, realizar análises estruturais, tais como difratometria de raios-X, que permite identificar as fases que a alumina passou a ter, bem como é de bom alvitre se determinar sua área superficial, bem como o tamanho e volume de seus poros.

O pré-tratamento térmico tem, portanto, a finalidade de provocar qualquer modificação de natureza física antes de submeter o suporte às condições reacionais, ou ainda,

³ Também conhecido como diasprório.

antes mesmo de usá-lo com fins de preparar o catalisador propriamente dito, já que minimiza possíveis perdas de volume, bem como modificações estruturais em seus poros, o que poderia dificultar a deposição do metal no mesmo.

2.1.1.2 Precursores

São denominados precursores geralmente os sais que são utilizados para depositar metais sobre a superfície de um determinado suporte catalítico. Como, para reformas de gás natural, o níquel tem se apresentado como fase ativa de baixo custo e razoável desempenho (GONZALEZ-DELACRUZ *et al.*, 2010; INUI, 2001; NOZAKI *et al.*, 2004; PIETERSE *et al.*, 2010), cumpre determinar qual o sal precursor indicado para a sua deposição.

Chen *et al.* (1988), avaliando o efeito do sal precursor, observaram que o tamanho das partículas de óxido de níquel no catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ preparado a partir de nitrato de níquel era menor que o preparado a partir de outros sais, concluindo portanto que o nitrato de níquel seria melhor para garantir uma alta dispersão e uma grande superfície de óxido de níquel suportado.

Wang e Lu (1998a) também avaliaram o efeito do sal precursor na preparação do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃, utilizando três sais, o nitrato de níquel, o cloreto de níquel e um sal orgânico, o acetilacetonato de níquel. O catalisador preparado a partir de nitrato de níquel apresentou maior atividade, bem como maior estabilidade, que os outros dois sais utilizados. A diferença de atividade catalítica pode estar relacionada com as variações nas propriedades de superfície dos catalisadores. A interação suporte-precursor é um importante fator a se considerar quando se avalia a interação Ni/ γ -Al₂O₃. Este tipo de catalisador apresenta esta interação mais fraca que os preparados a partir de cloreto ou acetilacetonato. Por outro lado, a dispersão e a concentração superficial da fase ativa Ni são muito mais altas no catalisador preparado a partir de nitrato. Com relação à reforma do metano com CO₂ (reforma seca), Chen e Ren (1994) relataram a importância do aluminato de níquel - NiAl₂O₄ - em catalisadores de níquel/alumina, por ser uma fase ativa. O aluminato de níquel costuma se formar quando o níquel já depositado sobre a alumina é submetido a elevadas temperaturas.

Nichio *et al.* (1996) já haviam estudado o comportamento dos catalisadores de níquel suportado, utilizando como sais precursores o nitrato de níquel e o acetilacetonato de níquel,

quando chegaram a avaliar seus desempenhos na reforma do metano através da oxidação parcial. Concluíram que ambos os precursores atribuem atividades e seletividades iniciais semelhantes neste tipo de reforma, destacando-se porém a grande diferença de estabilidade entre eles. Continuando pesquisa na mesma linha, Nichio *et al.* (1999) estudaram tal comportamento, utilizando como precursores os mesmos sais de níquel sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ modificada por uma camada de óxido de alumínio, concluindo que o catalisador obtido a partir do sal orgânico no suporte modificado apresentou a melhor estabilidade.

Wang e Lu (1998a) avaliaram ainda a interação entre o óxido de níquel e o suporte catalítico, concluindo ser ela maior nos catalisadores preparados a partir de cloreto e de acetilacetato do que de nitrato de níquel, embora afetem a dispersão do níquel e a atividade catalítica. Os tamanhos dos cristalitos de níquel, entretanto, calculados a partir da reflexão Ni(111), utilizando-se da equação de Scherer (DELANNAY, 1984), são menores quando o catalisador é preparado com nitrato que com os outros dois sais, confirmando assim uma dispersão mais elevada.

Determinando a razão Ni/Al, através de XPS⁴, Wang e Lu (1998a) concluíram ser bastante elevada, indicando a existência de uma maior quantidade de sítios de Ni, quando se usa o precursor nitrato de níquel na preparação do catalisador de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Determinaram ainda que, usando o catalisador de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na reforma do metano com CO_2 , qualquer que seja o sal precursor, as conversões de CH_4 e de CO_2 aumentam com a temperatura, embora tal conversão se mostre maior quando o sal precursor é justamente o nitrato de níquel, chegando a se aproximar dos valores do equilíbrio termodinâmico. Há um indício reportado por Ruckenstein e Hu (1996) de que esta conversão pode ser atribuída ao grande número de grupos (ensembles) de níquel atômico. Entretanto, como esses grupos também são grandes, a deposição de carbono tenderia a ser mais intensa.

Uma fraca interação entre as partículas de Ni e a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi constatada por Wang e Lu (1998a), a partir de caracterização do catalisador preparado com nitrato de níquel, proporcionando mais sítios ativos de Ni na superfície da alumina, efeito já observado anteriormente também por Turlier e Martin (1982).

⁴ X-Ray Photoelectron Spectroscopy.

Pesquisa mais recente demonstrou que os catalisadores de níquel suportado em gama-alumina preparados a partir do acetato de níquel apresentaram uma atividade catalítica muito mais elevada que os catalisadores preparados a partir do nitrato de níquel (REN *et al.*, 2007). Entretanto, foi constatado que isso se deu em função da menor capacidade de dispersão dos íons de níquel derivados do acetato de níquel, o que faz com que a proporção de Ni^{2+} octaédrico para Ni^{2+} tetraédrico seja maior do que se utilizando do nitrato de níquel como sal precursor, facilitando a redução do Ni^{2+} ao estado metálico, atuando como componente ativo para a hidrogenação. A reforma seca do metano, além de requerer um catalisador de níquel com a fase ativa bastante dispersa sobre a superfície de alumina, não é um processo de hidrogenação, mas o inverso até, ao lembrarmos do craqueamento do metano.

2.1.1.3 Catalisadores de níquel suportado

Geralmente, os catalisadores de níquel são empregados para se realizar a reforma de alcanos leves, com vistas a se obter o gás de síntese, principalmente em função de seu baixo custo, bem como de sua disponibilidade. Entretanto, a principal desvantagem de se empregar o níquel como fase metálica de catalisadores de reforma se deve à sua baixa estabilidade quando se refere à deposição de coque (TSANG *et al.*, 1995). Muitas tentativas em se promover a estabilidade dos catalisadores de níquel têm sido efetuadas, empregando-se diversos tipos de suporte, tendo-se constatado que a atividade intrínseca do catalisador depende fortemente do tamanho e da dispersão das partículas de níquel. Por outro lado, também foi observado que uma boa dispersão depende estritamente da natureza do suporte, particularmente do seu caráter ácido-básico (RÅBERG *et al.*, 2007).

Há diversas possibilidades de suportes para os catalisadores de níquel, quando se trata de reforma de gás natural e/ou seus componentes, sendo o suporte mais indicado a gama-alumina, por questões que são apresentadas a seguir, bem como por questões comerciais relacionadas principalmente com custos (COURSON *et al.*, 2002).

Suportes de sílica, alumina, titânia, céria e zircônia foram avaliados por Diskin *et al.* (1998) em seus estudos com catalisadores de níquel, revelando a presença de dois tipos distintos de óxidos de níquel, que são reduzidos a temperaturas bastante diferentes. Cumpre salientar que catalisadores em que o níquel é reduzido completamente apresentam maior seletividade à produção de CO na reação de reforma por oxidação parcial do metano.

A preparação de catalisadores de níquel suportado em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (com vários teores de zircônia) foi realizada por Seo *et al.* (2007), que chegaram a avaliar seus desempenhos através da reforma a vapor do GNL⁵. O suporte de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ preparado pelo método de enxerto (*grafting*) se mostrou um excelente suporte para este tipo de reforma. A zircônia inibiu a incorporação do níquel na grade de alumina, evitando o crescimento das partículas de níquel durante a etapa de redução (sinterização). A incorporação de níquel foi de 20% em massa, tendo sido utilizado o método de impregnação. Entretanto, o melhor desempenho, em termos de conversão do GNL e de rendimento do hidrogênio, foi obtido ao se preparar um suporte contendo alumina e zircônia ($\text{Zr/Al}=0,17$), com o $\text{Ni}(20\% \text{ em massa})/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. A estrutura tetragonal do suporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ obtida foi a grande responsável pela eficiente adsorção do vapor e subsequente efeito *spillover* do suporte para a fase ativa de níquel.

Um catalisador de $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, preparado pelo método de impregnação, usando-se solução aquosa de nitrato de níquel, seguido de secagem a 100°C , por pelo menos 12 horas, e calcinação a 750°C , por 8 horas, em atmosfera de ar, e finalmente ativado através de redução a 650°C em um reator de leito fluidizado, por 14 h, sob atmosfera de 10% H_2/Ar , apresentou grau de redução da ordem de 60% (JENSEN *et al.*, 2012). Já se havia reportado que a baixa redutibilidade do $\text{NiO/Al}_2\text{O}_3$ estaria relacionada com a formação de espinelas, tais como a NiAl_2O_4 , provocada pela calcinação a elevadas temperaturas (GAVALAS *et al.*, 1984). Posteriormente, Ferreira-Aparicio *et al.* (1997) também confirmaram a formação de tais espinelas. Uma proposta veio de Galetti *et al.* (2011), ao usar uma atmosfera redutora já durante a calcinação dos precursores de níquel, obtendo assim catalisadores mais ativos na reforma do etanol.

Jensen *et al.* (2012) puderam constatar ainda que, quanto maior o grau de redução do níquel, menor a média de tamanho das partículas de níquel. Também confirmaram que há uma influência quanto ao tipo de suporte, ou seja, quanto mais básico o suporte catalítico utilizado, menor o diâmetro das partículas, promovendo sua dispersão. Isto ocorre porque a superfície básica elevada estabiliza as partículas pequenas de níquel, mesmo com cargas de metal elevadas, entre 9 e 16% em massa de níquel (MORANDI *et al.*, 2012).

⁵ Gás natural liquefeito.

2.1.1.4 Catalisadores bimetálicos suportados

É possível se obter melhor desempenho em catalisadores de reforma, ao se utilizar dois metais como fase ativa, podendo-se elevar a seletividade de seus produtos, em especial o hidrogênio, através de determinados processos (Figura 2.2). Estes tipos de catalisadores são conhecidos como catalisadores bimetálicos suportados.

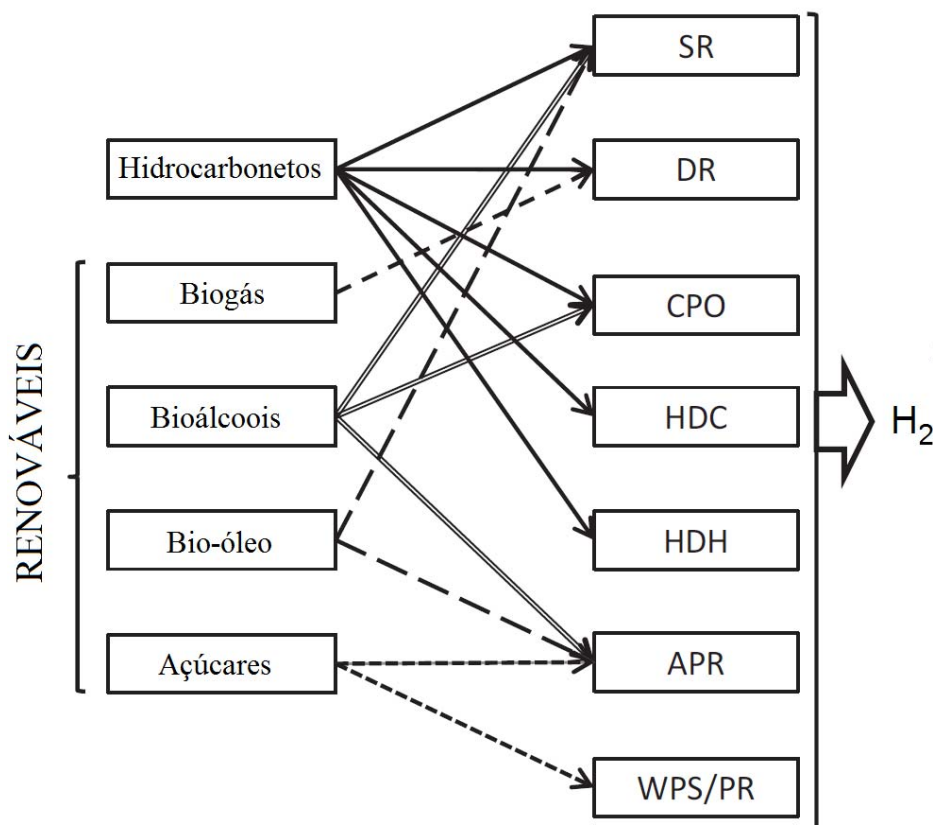


Figura 2.2 – Materiais e processos disponíveis à produção de hidrogênio. SR⁶ (reforma a vapor), DR⁷ (reforma seca), CPO⁸ (oxidação parcial catalítica), HDC⁹ (decomposição de hidrocarbonetos a C), HDH¹⁰ (decomposição de hidrocarbonetos a H_2), APR¹¹ (reforma em fase aquosa), WPS¹² (fotodecomposição da água), PR¹³ (fotorreforma). Fonte: Dal Santo *et al.* (2012).

⁶ Steam Reforming.

⁷ Dry Reforming.

⁸ Catalytic Partial Oxidation.

⁹ Hydrocarbons Decomposition to C.

¹⁰ Hydrocarbons Decomposition to H_2 .

¹¹ Aqueous Phase Reforming.

¹² Water Photo-Splitting.

¹³ Photo-Reforming.

Inui *et al.* (1995), ao utilizarem catalisadores de níquel suportado em alumina, adicionando Ru-La₂O₃ ou Pt-Ce₂O₃, obtiveram elevadas taxas de conversão do metano (41,7 a 87,4%), sob condições de altíssimas velocidades espaciais (GHSV¹⁴ entre 73.000 e 730.000 h⁻¹), em algumas combinações de reforma do metano, seja com CO₂ e H₂O ao mesmo tempo, mais conhecida como reforma autotérmica, e ainda nas combinadas com a sua oxidação parcial, CH₄-CO₂-H₂O-O₂.

Outros estudos referentes à produção de hidrogênio foram realizados por Profeti *et al.* (2009), que avaliaram catalisadores bimetálicos de níquel suportado em céria-alumina (CeO₂-Al₂O₃), cuja atividade catalítica foi modificada com metais nobres (Pt, Ir, Pd e Ru). Os catalisadores estudados foram empregados nas reformas a vapor do etano e do glicerol, constatando-se que a adição daqueles metais tornou os sítios de níquel mais estáveis durante as reações de reforma, aumentando as conversões e diminuindo o coqueamento.

Dal Santo *et al.* (2012) fizeram uma revisão sobre catalisadores bimetálicos suportados em óxidos inorgânicos, para diversas aplicações específicas, dentre as quais as reformas catalíticas, com vistas a promover a produção de hidrogênio em diversos processos, como os apresentados na Figura 2.2. Constataram que a combinação de dois metais, em princípio, permite melhorar o desempenho desses catalisadores, elevando a atividade catalítica e aumentando a seletividade para os produtos desejados, assegurando uma maior vida útil dos catalisadores, tornando-os mais resistentes ao envenenamento, à deposição de coque e à sinterização

2.1.1.5 Catalisadores de níquel promovidos

Neste caso, trata-se de dopar a fase ativa de um catalisador com outro metal, que serve como seu promotor. O que ocorre é que geralmente o metal dopante é mais caro que o metal já utilizado na fase ativa, não se considerando seu uso sozinho. Por outro lado, o que se constata é que pequenas proporções desse promotor costumam elevar bastante o desempenho do catalisador que operasse sem ele (DANTAS *et al.*, 2010; FOO *et al.*, 2011; MONTOYA *et al.*, 2000; NANDINI *et al.*, 2005; PARK *et al.*, 2010; YAO *et al.*, 2013).

¹⁴ Gas Hourly Space Velocity (velocidade horária espacial gasosa).

Diversos promotores, Ag, Fe, Pd e Pt (0,1% em massa), já foram estudados por Dantas *et al.* (2010), ao adicioná-los a catalisadores de Ni(10% em massa)/CeZrO₂, avaliando-os na reforma autotérmica do metano. As caracterizações realizadas permitiram concluir que a adição dos promotores não alterou significativamente os valores de área específica do suporte, do tamanho das partículas de NiO e da dispersão metálica, provavelmente devido à pequena carga de promotores utilizada no estudo (0,1% para cada promotor, e 0,1% e 1,0% para o Ag); as análises de DRX (difratometria de raios-X) indicaram a formação de uma solução sólida de CeZrO₂, por incorporação do Zr ao CeO₂ (formação estrutura cristalina) e uma baixa dispersão de níquel; finalmente, análises de TPR (redução à temperatura programada) mostraram que o Pt e o Pd facilitaram a redução do Ni. Quando promovido com Ag, os resultados de TPD-CO₂ (dessorção à temperatura programada de CO₂) indicaram uma maior capacidade redox. Os testes catalíticos apontaram o catalisador promovido com Ag como o que proporciona a maior conversão de metano. Por sua vez, o catalisador promovido com Pt se apresentou como o mais estável durante os testes catalíticos com a reforma autotérmica do metano. O catalisador de Fe mostrou uma leve desativação durante a reação.

Realizando reforma com CO₂, Dias e Assaf (2003) avaliaram a influência do cálcio em catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ modificados com a adição de CaO preparados através de impregnação sucessiva. Chegaram a observar que o cálcio compete com o níquel na interação com o suporte, favorecendo a formação de partículas de níquel mais facilmente reduzíveis a temperaturas mais baixas quando adicionado primeiro; entretanto a resistência à sinterização é reduzida. Por outro lado, ao se adicionar o níquel posteriormente, grãos de óxido de cálcio bloqueiam os poros pequenos do suporte, o que, associado à sinterização, diminui a superfície catalítica. Finalmente, constatou-se que, ao se adicionar pequenas quantidades de cálcio, a conversão do CO₂ é aumentada, uma vez que forma óxidos extremamente iônicos, atraindo o CO₂ à superfície catalítica. Grandes teores de cálcio, todavia, diminuem a conversão tanto do metano como do CO₂, provavelmente devido ao aumento da densidade eletrônica do níquel, diminuindo a adsorção do metano na superfície catalítica.

A adição dos óxidos básicos CaO e MgO a catalisadores de Ni/ α -Al₂O₃ foi estudada por Requies *et al.* (2006), na produção de gás de síntese a partir da oxidação parcial catalítica do metano (POM) e da reforma a vapor do metano (SRM) combinada com sua oxidação parcial catalítica, constatando que a adição de vapor d'água desfavorece as condições termodinâmicas para a formação de coque.

Considerando que metais nobres podem trazer mudanças significativas na estabilidade e resistência à desativação a catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃, Ocsachoque *et al.* (2007) adicionaram uma pequena quantidade de Rh (0,5% em massa) a este tipo de catalisador (contendo 5,0% em massa de Ni), verificando a atividade, a estabilidade e a deposição de carbono quando da reforma do metano com CO₂. Constataram que o Rh, como promotor, favorece a dispersão do Ni, criando uma interação entre o Rh e o Ni/ γ -Al₂O₃ que favorece a atividade na reforma seca e a resistência ao coqueamento.

2.1.1.6 Presença do cério no suporte catalítico

É importante se frisar que determinados suportes combinados podem melhorar sensivelmente o desempenho de alguns catalisadores. Por exemplo, estudos têm sido realizados combinando-se os óxidos de cério com a alumina para servirem de suportes para catalisadores de reforma (CRACIUN *et al.*, 2002; DAMYANOVA e BUENO, 2003; DAN *et al.*, 2011; DAN *et al.*, 2012; PECHIMUTHU *et al.*, 2006).

O cério, na forma de seus óxidos, contribui para a estabilidade de catalisadores de reforma, por vezes aumentando seu desempenho em termos de conversão, seletividade e rendimento (VALENTINI *et al.*, 2004). Costuma ser empregado como dopante ou aditivo do suporte catalítico.

Modificações de catalisadores de Ni suportados em α -Al₂O₃ comercial foram efetuadas com CeO₂ e ZrO₂ por Pompeo *et al.* (2005), avaliando nas reformas do metano a vapor, seca, combinada e na oxidação parcial do metano. Constatou-se que tanto o CeO₂ quanto o ZrO₂ melhoram a atividade e a estabilidade dos catalisadores de níquel, por haverem melhorado a dispersão do níquel na superfície catalítica. O papel do Zr foi o de promover a quimissorção dissociativa do CO₂, permitindo assim a gaseificação dos intermediários responsáveis pela deposição de carbono. Por sua vez, o Ce também favoreceu a gaseificação do carbono formado durante as reformas, uma vez que promove o aumento da capacidade de armazenamento de oxigênio. Continuando suas pesquisas, Pompeo *et al.* (2009), através de caracterizações, concluíram que pequenas quantidades de óxidos de Ce e Zr sobre a α -Al₂O₃ conferiam-lhe mais alta atividade devido à presença de sítios de natureza básica, proporcionada pela formação de compósitos Ce_xZr_{1-x}O₂. Tais compósitos, como um óxido misto, apresentam uma excelente capacidade de estocagem de oxigênio, permitindo-se obter

suportes com excelentes propriedades para evitar a sinterização e a formação de coque presente na desativação catalítica em reformas.

Dantas *et al.* (2007) também investigaram o desempenho de catalisadores de níquel suportado em $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ e em $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ na reforma autotérmica do metano. Constataram, através de caracterização dos catalisadores, que as presenças dos óxidos CeO_2 e CeZrO_2 favoreceram a redução do níquel. Ambos os catalisadores apresentaram, através dos testes catalíticos, alta estabilidade, embora atividades diferentes. O catalisador de $\text{CeZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ apresentou a maior conversão do metano, coerente com sua maior área B.E.T.¹⁵, menor tamanho das partículas de níquel, maior dispersão e maior redutibilidade. A alta capacidade de estocar oxigênio do CeZrO_2 contribuiu para evitar a deposição de carbono na superfície catalítica. Por fim, concluiu-se que a propriedade redox do CeZrO_2 confere ao catalisador que o contém mecanismos alternativos para a reação de reforma do metano.

A adição de CeO_2 à alumina também foi avaliada por Feio *et al.* (2007), no que concerne a seu efeito nos catalisadores de $\text{Pd}/\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante a reforma a vapor do metano. O aumento da quantidade de CeO_2 e da temperatura de redução para estes catalisadores leva a cérria (CeO_2) a recobrir parcialmente as partículas de Pd à uma temperatura mais baixa que para o catalisador $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que, apesar de apresentar uma dispersão metálica mais alta que os catalisadores contendo cérria, perde em atividade na reforma a vapor do metano quando a cérria é adicionada, devido ao recobrimento das partículas de Pd pelas espécies de CeO_x , que bloqueiam os sítios de adsorção de CO, destacando-se os catalisadores com alto teor de CeO_2 (12% ou mais) e baixo teor de Pd (1% ou menos). A transferência de oxigênio da estrutura fluorita da cérria para a superfície do Pd também contribui para a melhoria da atividade.

Profeti *et al.* (2009), ao avaliar a produção de hidrogênio via reforma a vapor de biocombustíveis, apresentaram resultados que sugerem que a formação de aluminato de níquel foi evitada em função da presença do CeO_2 dispersado na alumina.

Utilizando um catalisador de $\text{Cu}_x\text{Ce}_y\text{O}_z$, preparado a partir da cérria (CeO_2), Schmal *et al.* (2010) estudaram a oxidação parcial do metano, com fins à produção de gás de síntese. Em sua pesquisa, concluíram que a cérria evitava a desativação do catalisador pela formação de coque. Por sua vez, o cobre conferiu um aumento à atividade catalítica nas reações de

¹⁵ Isoterma de Brunauer-Emmett-Teller.

oxidação, por ter sido incorporado nas vacâncias do óxido de cério, aliado ao aumento da estabilidade do catalisador. Entretanto, num primeiro momento, o catalisador preparado favoreceu a formação de CO, mas não de H₂, na oxidação parcial do metano em condições estequiométricas.

Finalmente, a reforma autotérmica indireta (combustão parcial de CH₄ seguida de reforma de CH₄ com CO₂ e vapor) foi estudada por Lisboa *et al.* (2011), usando-se catalisadores de níquel suportado em α -Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂ e CeO₂.ZrO₂, constatando que os suportes do tipo Ce_xZr_{1-x}O₂ apresentaram a melhor capacidade de armazenamento de oxigênio, por conta da interação entre Ni e Ce aumentarem a redutibilidade do suporte, fator importante para reações em que há coqueamento elevado.

2.1.1.7 Desativação do catalisador na reforma

As três principais razões de desativação catalítica em reforma costumam ser o envenenamento, as incrustações e as transformações no estado sólido.

Denomina-se envenenamento a forte adsorção química de impurezas sobre os centros ativos do catalisador, diminuindo, conseqüentemente, o número de centros ativos por unidade de área (FIGUEIREDO *et al.*, 2007). Isso costuma ocorrer quando se trabalha com frações de gás natural ou de outros álcoois que possam conter impurezas de enxofre. O envenenamento pelo enxofre de catalisadores de níquel inibe as reações de craqueamento dos hidrocarbonetos. Assim, por exemplo, no caso da reforma do metanol, costuma-se obter H₂ e CO, ao passo que, em presença de níquel sulfurado, produz-se principalmente formaldeído (FIGUEIREDO *et al.*, 2007).

As incrustações, em reforma gasosa, são normalmente causadas pelo coqueamento (também denominado de *fouling*), ou seja, a deposição de carbono que costuma se dar da periferia para o interior do grão, se a reação de coqueificação for em paralelo com a reação principal (*shrinking core*); e do interior para a periferia, se a reação de coqueificação estiver em série com a reação principal (*growing core*). O coqueamento costuma obstruir, por vezes, o acesso ao interior da estrutura porosa do catalisador, diminuindo sua área específica, bem como o fator de eficiência catalítica (FIGUEIREDO *et al.*, 2007). Catalisadores metálicos de reforma exercem o papel de promover a adsorção dissociativa e a desidrogenação de

hidrocarbonetos, dando origem, entretanto, a depósitos de carbono, algumas vezes de alta cristalinidade, sem que se formem intermediários aromáticos policíclicos. Tais depósitos podem se apresentar de diversas formas, tais como filmes grafiticos, filamentos com partículas metálicas associadas e até carbetos (de níquel, por exemplo, no caso de catalisadores de níquel). Através da gaseificação do carbono, utilizando-se a técnica de TPR, Mccarty *et al.* (1982) puderam identificar sete espécies de carbono na superfície de catalisador de Ni/Al₂O₃, a que denominou de: α e α' , átomos de carbono quimicamente adsorvido formando carbetos superficiais; β , filmes poliméricos, ou seja hidrocarbonetos condensados, de elevada massa molecular relativa; γ , os carbetos de níquel, Ni₃C; δ e δ' , carbonos filamentosos (*whiskers*); e ϵ , uma espécie menos reativa (mais grafitica).

Há basicamente três consequências resultantes da formação de coque: fuligem na superfície do metal, bloqueio dos poros catalíticos e desintegração física do suporte catalítico. Como a perda de atividade catalítica e a destruição física do catalisador promovidas pela deposição de carbono podem ocorrer rapidamente (em questão de horas ou dias), sob condições favoráveis, torna-se fundamental o entendimento e o controle desses fatores (BARTHOLOMEW, 1982).

Há dois tipos de depósitos de carbono, um desativante (carbono encapsulado), e outro não-desativante (filamentoso ou tipo *whisker*). O carbono grafitico (–C–C–) eventualmente bloqueia toda a superfície de Ni, levando à total perda de atividade (ZHANG *et al.*, 1996). Por sua vez, Chen e Ren (1994), ao estudarem o carbono filamentosos, observaram que o mesmo não provocava a perda de atividade de um catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃, 10% em massa, mesmo após testes durante 120 horas.

Estudos de coqueamento realizados por *¹⁶Wang e Lu (1998) *apud* Wang e Lu (1998a) mostraram que a deposição de carbono sobre o catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ foi mais severa (grave) nos catalisadores preparados a partir dos sais inorgânicos, nitrato e cloreto, que no catalisador preparado a partir do sal orgânico, acetilacetato; contudo o catalisador preparado a partir de nitrato apresentou a maior estabilidade, ou a menor taxa de desativação, devido principalmente às espécies de carbono ativas (–C–C–) da estrutura grafitica resultante e de seu íntimo contato com as partículas do metal Ni. Por sua vez, o catalisador preparado a partir do acetilacetato teve a deposição de carbono dominada por espécies inativas de

*¹⁶ WANG, S. & LU, G.Q.. Ph.D Thesis, The University of Queensland, 1998.

carbono ($-\text{CO}-\text{C}-$), que levaram a uma rápida acumulação de carbono e a uma mais severa (grave) desativação. Observaram ainda que essa deposição de carbono, na reforma do metano com CO_2 pode ser determinada através de DRX em $2\theta=30^\circ$, quando se evidencia a presença de carbono grafítico. Nichio *et al.* (1996) também chegaram à conclusão semelhante, realizando reforma a vapor do metano, reportando um maior coqueamento com o catalisador preparado a partir de nitrato ou de cloreto, apesar de o preparado com nitrato ter sofrido um menor coqueamento que o de cloreto.

*¹⁷Wang e Lu (1998) *apud* Wang e Lu (1998a) demonstraram que um elevado teor de Ni (superior a 16% em massa) causaria grave coqueamento no catalisador, resultando na parada do reator. Altos teores de níquel resultariam na formação de maiores quantidades de coque, levando à total desativação catalítica. Mais recentemente, foi avaliada a influência do tamanho do cristal de Ni na formação de carbono e sinterização (CHRISTENSEN *et al.*, 2006), e, quanto maior a carga de níquel, maior a possibilidade de formação de cristais maiores. Parizotto *et al.* (2007) observaram uma menor dispersão e maiores tamanhos de partículas em catalisadores de Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com teor metálico da ordem de 15%, quando comparados a teores metálicos da ordem de 5%, elevando assim a energia de ativação da reforma a vapor do metano. Entretanto, o catalisador com menor teor de níquel reduz-se em temperaturas maiores, em função de ter maior interação com o suporte, dada a presença de NiAl_2O_4 .

A coqueificação (ou coqueamento) pode ser evitada provocando-se a queima dos resíduos de carbono com ar ou oxigênio diluído, ou ainda fazendo reagir o carbono com dióxido de carbono. Estes processos se assemelham a uma regeneração do catalisador, que seria a recuperação do catalisador que tenha sofrido desativação. Pode-se ainda promover uma nova dispersão da fase metálica.

Pesquisadores passaram a investigar novas perspectivas para diminuir ou até mesmo evitar a desativação de catalisadores de reforma a partir do uso de promotores. Wang *et al.* (1996) indicaram que promotores alcalinos e alcalino-terrosos resultaram em diferentes comportamentos para catalisadores de Ni/ Al_2O_3 promovidos. Dependendo da natureza do promotor, verificou-se que a promoção com Na_2O e MgO decresce a atividade e a estabilidade catalítica. Entretanto, a utilização de promotores como CaO , La_2O_3 e CeO_2

*¹⁷ WANG, S. & LU, G.Q.. Ph.D Thesis, The University of Queensland, 1998.

ajudou a manter a atividade e melhoraram sua estabilidade (VALENTINI *et al.*, 2004; WANG e LU, 1998B).

Dentre as transformações no estado sólido, destaca-se a sinterização, que também provoca a diminuição da área específica do catalisador. A sinterização corresponde ao crescimento das partículas dos catalisadores provocado por processos dependentes de temperatura que, com isso, diminuem a área específica de catalisador (DOWDEN, 1982). Também há outros fatores que contribuem para a sinterização, tais como a presença de atmosfera, a dispersão metálica, a existência de promotores ou impurezas, a textura, a porosidade e a área superficial disponível do catalisador. Há diversos mecanismos que levam à sinterização, sendo os mais conhecidos: a migração de átomos de cristalitos menores para maiores; a migração de cristalitos inteiros e coalescência; o transporte através da fase gasosa por sublimação-condensação; a difusão através do suporte. É importante que se note que o suporte também não é imune à sinterização, que, neste caso, é descrita como sendo a evolução da porosidade do material. O colapso dos poros menores conduz a uma diminuição da área específica do suporte, geralmente acompanhada pela encapsulação de parte dos cristlitos da fase suportada, tornando-se inacessíveis. Por outro lado, devido justamente à diminuição da área superficial do suporte, os cristalitos ficam mais próximos uns dos outros, facilitando também sua sinterização (GUINET *et al.*, 2008).Sistemas microestruturados

Conceitos, métodos de fabricação e aplicações de microrreatores são descritos por Lowe e Ehrfeld (1999). As pesquisas relacionadas com as vantagens de uso de reatores em escala micrométrica para aplicações químicas e bioquímicas têm aumentado a uma taxa considerável (HASWELL e SKELTON, 2000). Outras revisões sobre microrreatores foram publicadas por Kolb e Hessel (2004) e por Schirmermeister (2008), mais recentemente, tratando de publicações envolvendo reações catalíticas em fase gasosa. Microrreatores caracterizados unidimensionalmente sob faixas milimétricas podem oferecer condições para o estudo de operações de reações e processos químicos com vantagens sobre os sistemas de leito fixo convencionais. Suas elevadas relações superfície/volume conduzem a maiores taxas de transferência de calor reduzindo os gradientes térmicos na operação, além de apresentarem um percurso mínimo para transferência de massa (LOWE *et al.*, 2002). Wörz *et al.* (2001) apresentaram dois exemplos (uma reação líquido-líquido e a síntese do formaldeído por dehidrogenação oxidativa de um álcool via catálise heterogênea), demonstrando que o período de desenvolvimento de um processo, no que se refere à escolha e à dimensionalização de um

microrreator, pode ser extremamente reduzido quando condições e informações apropriadas são usadas.

A maioria dos microrreatores químicos, também conhecidos como reatores químicos microestruturados (MSR¹⁸), possuem canais paralelos com diâmetros entre 10 e diversas centenas de micrômetros, onde ocorrem propriamente as reações químicas (KIWI-MINSKER e RENKEN, 2005). Os microrreatores são adequados para reações químicas rápidas, sejam altamente exotérmicas ou endotérmicas, uma vez que levam à intensificação do processo, a uma maior segurança de operação, a amplas possibilidades de condições reacionais, incluindo próximas às explosivas (LOWE *et al.*, 2002), bem como permite um rápido desenvolvimento de processos.

A tecnologia de microrreação situa-se conceitualmente como recente, oferecendo a possibilidade de miniaturização de estruturas de reatores químicos tendo em vista produções semelhantes àsquelas dos sistemas tradicionais (JENSEN, 2001; OUYANG e BESSER, 2003; YOUNES-METZLER *et al.*, 2005). Diferentes geometrias de reatores podem ser elaboradas, oferecendo conformações que não seriam possíveis com os sistemas de leito fixo convencionais (MAKARSHIN *et al.*, 2007). Microrreatores estruturados são concebidos em dimensões milimétricas, nos quais reduções de efeitos difusivos ocorrem devido às operações com elevadas taxas de transferência de calor e massa sob curtos tempos de resposta (BERGH *et al.*, 2003; SRINIVAS *et al.*, 2004; ZHANG *et al.*, 2004).

Sistemas de microrreatores fabricados em matrizes de silício ou aço, com microssensores e sistemas de aquecimento, podem operar com bom controle de temperatura, rápidos tempos de resposta e boa dissipação térmica, garantindo operações seguras (MEN *et al.*, 2004). Em razão das pequenas dimensões dos canais do leito, as eficiências de troca térmica permitem rápidos aquecimento ou resfriamento das misturas reacionais, evitando pontos quentes ou acumulação de calor da reação nas suas estruturas. Nestas dimensões, ocorrem escoamentos laminares e simétricos resultando em uniformidade em termos de tempos de residência.

Há diversos tipos de sistemas microestruturados, também conhecidos simplesmente como microssistemas:

¹⁸ Microstructured Reactors.

- Micromisturadores;
- Microtrocadores de calor;
- Microseparadores;
- Microrreatores de fase gasosa;
- Microrreatores de fase líquida;
- Microrreatores de fases líquida/gasosa;
- Combinações.

Os sistemas microestruturados costumam ser classificados quanto à área de aplicação (biologia e bioquímica, química e engenharia química), quanto ao tipo de aplicação (análises químicas e bioquímicas, reações químicas) e quanto ao modo de operação (fluxo contínuo ou batelada), sem desconsiderar outras possíveis classificações.

2.1.1.8 Tipos de microrreatores

Microrreatores de silício, usando técnica de fotolitografia, com dois canais de entrada e um de saída em um leito catalítico foram projetados por Younes-Metzler *et al.* (2005). A vantagem de se ter dois ou mais canais de entrada é a possibilidade de poder misturar os gases reagentes já no leito, permitindo alcançar rápidos tempos de resposta na concentração de um ou mais reagentes. Este reator (Figura 2.3) foi avaliado durante a oxidação catalítica do metano sobre Pd/Al₂O₃.

Reuse *et al.* (2004) avaliaram a reforma a vapor com oxidação total do metanol, promovendo uma reforma autotérmica, através de um reator autotérmico de microcanais, que pode funcionar em co-corrente ou em contra-corrente (Figura 2.4).

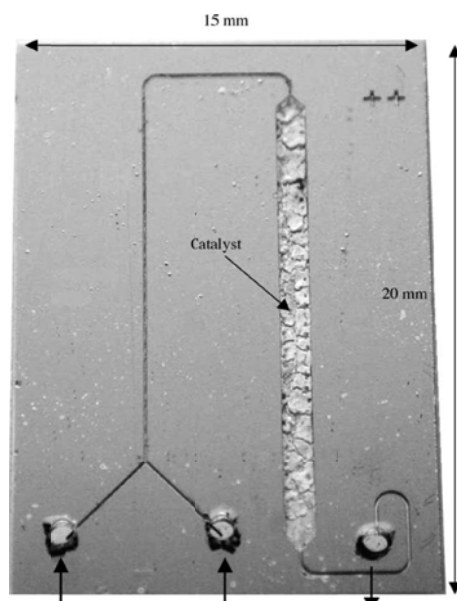


Figura 2.3 – Microrreator de silício com duas entradas e uma saída, possuindo um leito catalítico.
Fonte: Younes-Metzler *et al.* (2005).

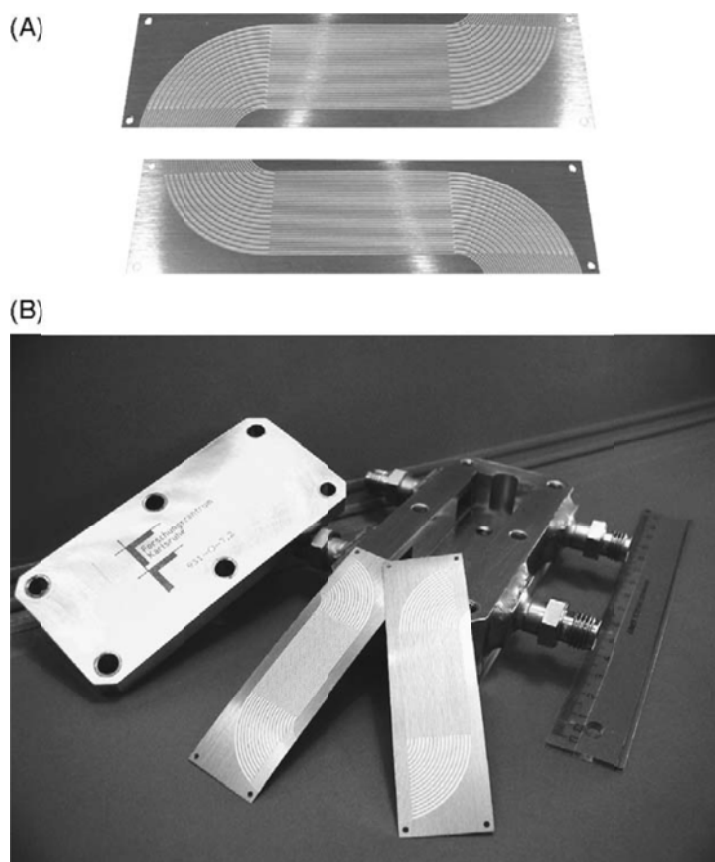
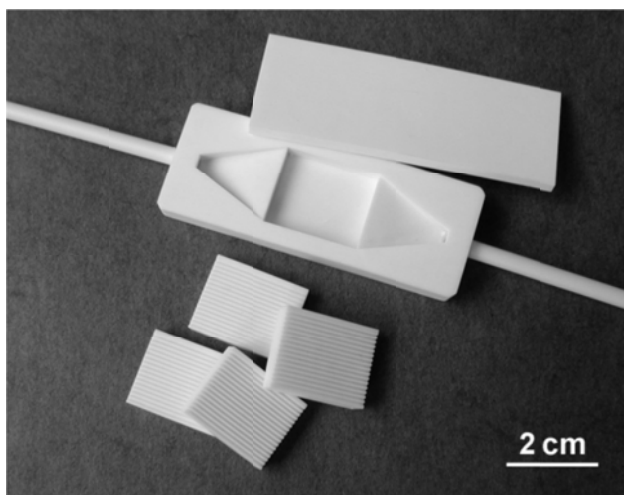


Figura 2.4 – Microrreator autotérmico. (A) Placas microestruturadas. (B) Encapsulamento do microrreator com duas passagens.
Fonte: Reuse *et al.* (2004).

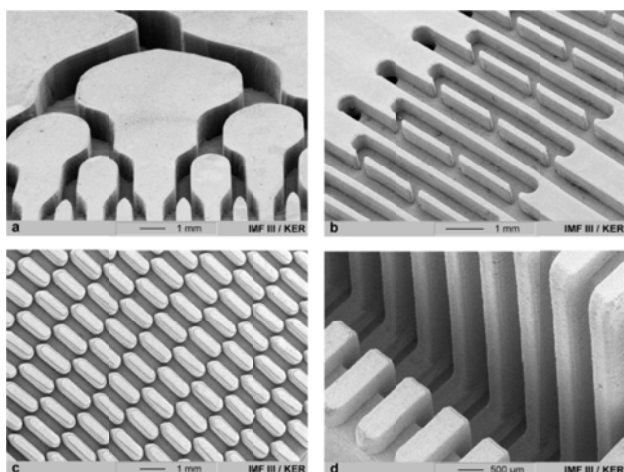
Para reações químicas a altas temperaturas e/ou com reagentes corrosivos envolvidos, os microcanais de metais ou polímeros não são indicados. Então, Knitter e Liauw (2004) desenvolveram um sistema de microrreator modular feito de alumina (Figura 2.5). Com peças removíveis, o sistema pode ser adaptado às necessidades de diversas reações. Avaliaram duas reações catalíticas heterogêneas em fase gasosa, investigando a sensibilidade do sistema a temperaturas abaixo dos 1.000°C.



(A)



(B)



(C)



(D)

Figura 2.5 – Microrreator catalítico heterogêneo de fase-gasosa.

(A) Microrreator de cerâmica, modelo A, com microcanais removíveis.

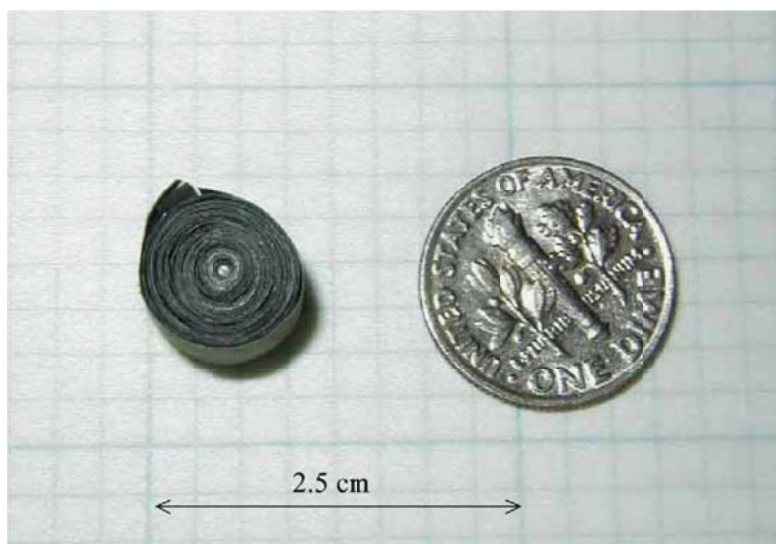
(B) Microrreator de cerâmica, modelo B, com elementos funcionais removíveis.

(C) Detalhes das partes internas removíveis, da esquerda para a direita, acima: distribuidor de gás, misturador estático; abaixo: pratos de microcanais catalíticos.

(D) Diferentes reatores cerâmicos com partes removíveis.

Fonte: Knitter e Liauw (2004).

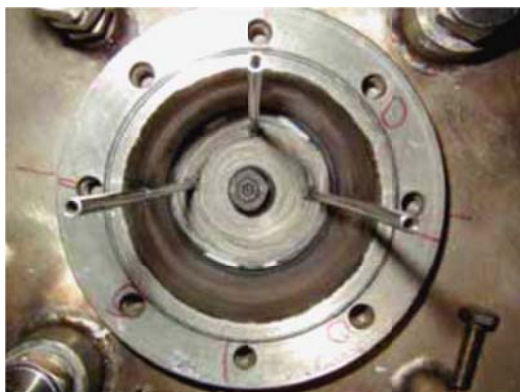
Um novo conceito de microrreator catalítico (Figura 2.6) foi desenvolvido para acelerar as reações limitadas pelo transporte de massa (BAE *et al.*, 2005), testado na reforma autotérmica do iso-octano, obtendo-se excelente desempenho, com velocidades espaciais de aproximadamente 250.000 h^{-1} e muito baixas perdas de pressão.



(A)



(B)



(C)

Figura 2.6 – Microrreator para reforma autotérmica de hidrocarbonetos.
(A) Microcanal catalítico de 1 cm de diâmetro usado para testes da ATR.
(B) Módulo de microcanais.
(C) Módulo de microcanais disposto num reator em escala.
Fonte: Bae *et al.* (2005).

2.1.1.9 Vantagens dos sistemas microestruturados

Suas principais vantagens estão diretamente ligadas ao tipo de sistema microestruturado.

Para os microssistemas analíticos, as principais vantagens são: ocupam menor espaço; economia de material analítico; economia de energia; menores tempos de resposta; custos menores (fabricação automatizada); integração de múltiplos sistemas aumentando o desempenho de dadas análises.

Para os microrreatores ou reatores em nanoescala, a principal vantagem é o menor volume (que pode alcançar até o tamanho de moléculas). Isto pode promover uma modificação da reatividade dos reagentes (por encapsulamento), possibilitando novas interações eletrônicas, adsorção e isolamento em cavidades zeolíticas, separação de micelas para evitar recombinação de radicais, e interações estéricas que influenciem na conformação de uma molécula ou na rotação de um grupo molecular.

Além disso, a redução do tamanho físico (microrreatores) permite:

- a diminuição dos gradientes de temperatura, concentração, densidade, pressão e outras propriedades físicas (LOWE e EHRELD, 1999);
- a intensificação do transporte de calor e massa e fluxo difusional (por unidade de volume ou de área);
- o aumento da razão superfície/volume (10.000 a $50.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) comparados aos reatores normalmente usados (100 a $1.000 \text{ m}^2/\text{m}^3$) (WÖRZ *et al.*, 2001);
- a diminuição do volume, aumentando a segurança em processos perigosos (LOWE *et al.*, 2002), e aumentando a seletividade em função da redução do tempo de residência.

Finalmente, há um aspecto fundamental no tamanho dos microrreatores: a possibilidade de se agregar unidades, permitindo o acoplamento de grande quantidade de unidades menores, cuja alimentação se dê separadamente, podendo-se operar em paralelo ou em linha conforme os propósitos de determinada produção.

2.1.1.10 Benefícios potenciais

Dentre os benefícios considerados gerais, podem-se citar: a obtenção mais rápida de resultados de pesquisa; a possibilidade de um início prematuro de produção a baixos custos; uma mais fácil ampliação (*scale-up*) da capacidade de produção (HE *et al.*, 2012; MARQUES *et al.*, 2010; NIEUWLAND *et al.*, 2011; ZABORENKO *et al.*, 2011); tamanhos de plantas menores; baixos custos de transporte, material e energia; e a flexibilidade nas demandas de mercado (ALMEIDA *et al.*, 2013; KOCKMANN *et al.*, 2011).

Por sua vez, pode-se enumerar uma série de benefícios específicos, como a seguir.

A substituição de processos em batelada por processos contínuos permite a diminuição de tempo de contato, devido ao rápido transporte em delgadas camadas de fluido, aumentando também a conversão e a seletividade.

É possível se falar de intensificação de processamento, uma vez que curtas distâncias difusionais e intensificação da taxa de transferência de calor costumam provocar um aumento nas taxas de conversão, sem falar na diminuição na quantidade de catalisador necessário (de um fator até de 1000).

Processos em regimes explosivos, bem como a fabricação de produtos venenosos, quando realizados em escalas reduzidas, diminuem os riscos no que concerne aos aspectos de segurança (LOWE *et al.*, 2002).

A alta eficiência da transferência de massa por homogeneização aumenta a uniformidade de distribuição de massa no caso da produção de polímeros, por exemplo. Além disso, podem ocorrer alterações nas propriedades de produtos, facilitando a fabricação de cápsulas e microemulsões (GARCIA-RIO *et al.*, 2007; LI *et al.*, 2009).

Na petroquímica, as imensas plantas de conversão geram altos custos na distribuição dos produtos. Com os sistemas microestruturados, é possível diminuir o tamanho das plantas, tornando a instalação e remoção de pequenas unidades de produção procedimentos economicamente atrativos.

2.1.1.11 Técnicas de fabricação

Há diversas técnicas de fabricação de microssistemas, destacando-se:

- a gravação com banho químico ou através de instrumentos de materiais monocristalinos, como silício;
- a gravação a seco usando plasma de baixa pressão ou através de feixes iônicos;
- a litografia profunda combinada com moldagem e/ou radiação a laser;
- a ablação a laser;
- a micromoldagem usando moldes inseridos mecanicamente por técnicas de engenharia de precisão;
- a gravação com banho químico de vidros ou correlatos, incluindo gravação anisotrópica de vidros fotossensíveis;
- a gravação isotrópica com banho químico, em metais com certo padrão de resistência; e
- a fabricação por descarga microeletrônica.

2.1.1.12 Algumas aplicações

Muitas aplicações têm sido estudadas, como a exemplo a investigação teórica e experimental da oxidação do hidrogênio em um microrreator catalítico a alta temperatura (VESER, 2001), ou a utilização de micromisturadores para processos de extração (BENZ *et al.*, 2001).

Wörz *et al.* (2001) avaliaram o efeito de operação em linha, estudando duas situações que demonstraram que o acoplamento de microrreatores a sistemas convencionais pode elevar o desempenho destes, sendo uma delas a combinação de microssistemas em uma reação líquido-líquido, cujo rendimento costumava ficava em torno de 70%. Ao se adicionar um

misturador e um resfriador, com tempos de residência de 0,2 e 4,0 segundos respectivamente, chegou-se a alcançar um rendimento da ordem de 80-85% (Figuras 2.7 e 2.8).

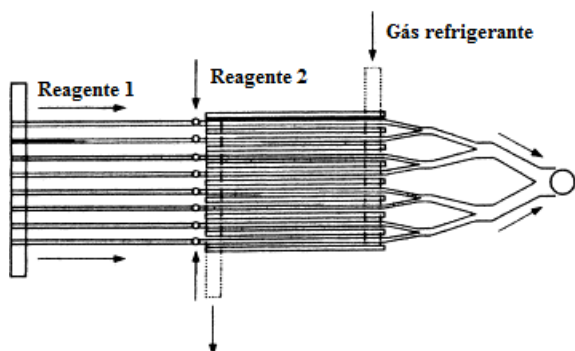


Figura 2.7 – Estrutura do microrreator.
Fonte: Wörz *et al.* (2001).

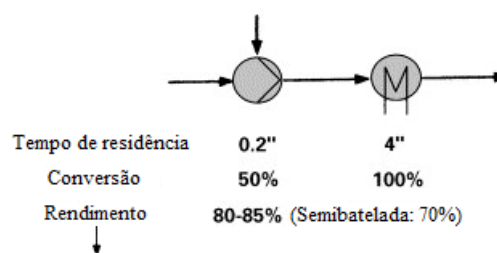


Figura 2.8 – Eficiência da combinação dos microssistemas.
Fonte: Wörz *et al.* (2001).

Ouyang e Besser (2003) desenvolveram um microrreator para produção de gás de síntese. Trata-se de um reformador miniaturizado para uso subsequente em células de combustível (Figura 2.9).

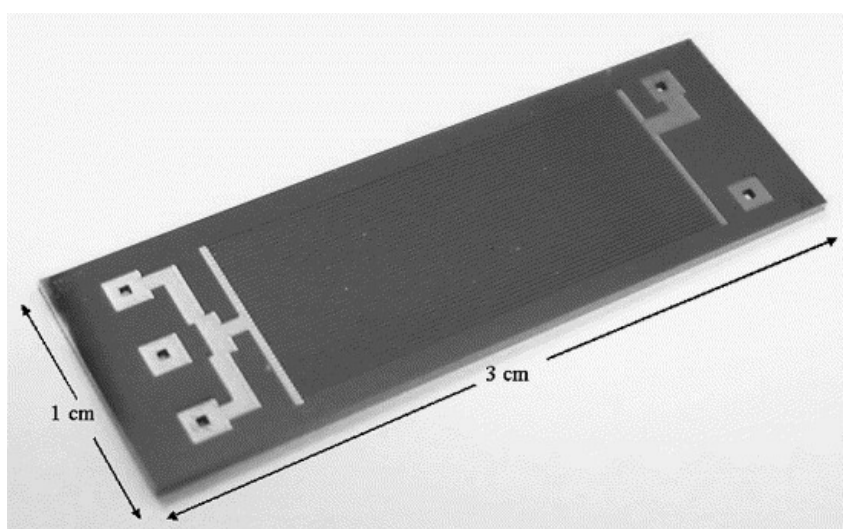


Figura 2.9 – Microrreator para produção de H_2 .
Fonte: Ouyang e Besser (2003).

Um método de preparação de poros anódicos de alumina, para servir de suporte em microrreatores monolíticos, foi apresentado por Ganley *et al.* (2004). A pesquisa envolveu os efeitos do tratamento térmico realizado e o estudo da morfologia da superfície porosa obtida e otimizada (Figuras 2.10 e 2.11).

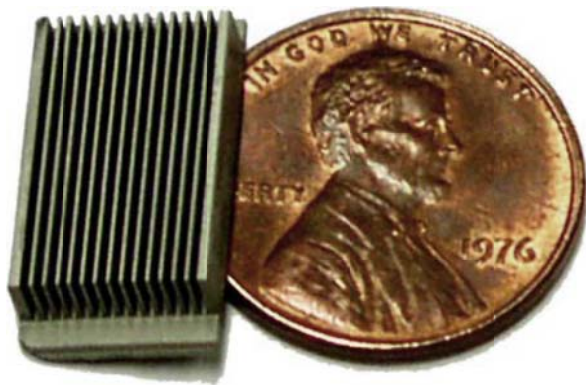


Figura 2.10 – Microrreator de canais anodizados.
Fonte: Ganley *et al.* (2004).

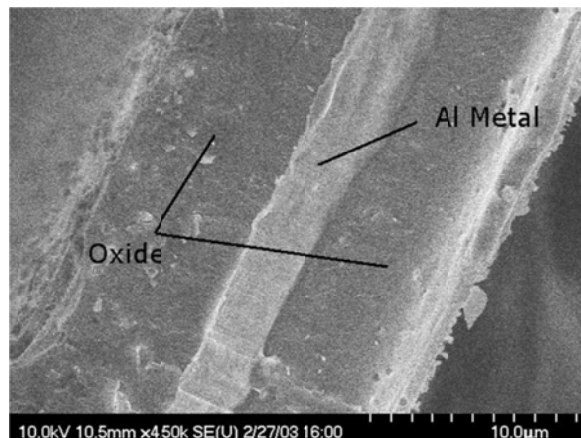


Figura 2.11 – Seção reta do microrreator com liga 1100 de Al anodizado.
Fonte: Ganley *et al.* (2004).

Com microrreatores de cerâmica, Christian *et al.* (2006) avaliaram a produção de hidrogênio a partir da decomposição da amônia. Tratam-se de microrreatores de alumina de alta densidade, usando-se como suporte catalítico o carvão de silício com poros interligados de dimensões de 0,75, 2,2 e 7,2 μm (Figuras 2.12 e 2.13).

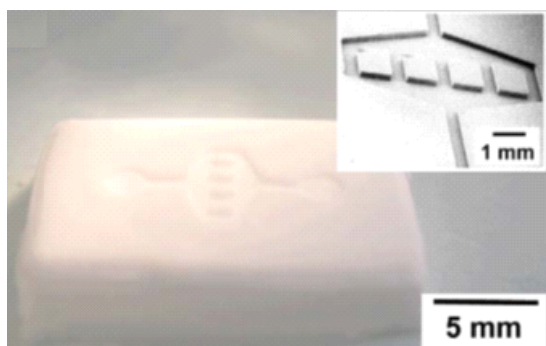


Figura 2.12 – MEV e micrografia óptica de um microrreator de alumina de alta densidade com 5 microcanais.
Fonte: Christian *et al.* (2006).

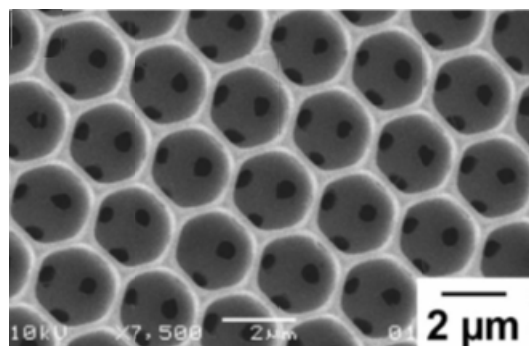


Figura 2.13 – MEV de perfis de monólitos expostos a aquecimento de 1200°C por 6 horas em ar.
Fonte: Christian *et al.* (2006).

Reatores de silício, com canais de 50 μm foram usados por Shetty *et al.* (2007) para a produção de hidrogênio através da reforma a vapor do metanol, obtendo uma conversão da ordem de 53% de metanol e uma seletividade de 74% em hidrogênio (Figuras 2.14 e 2.15).

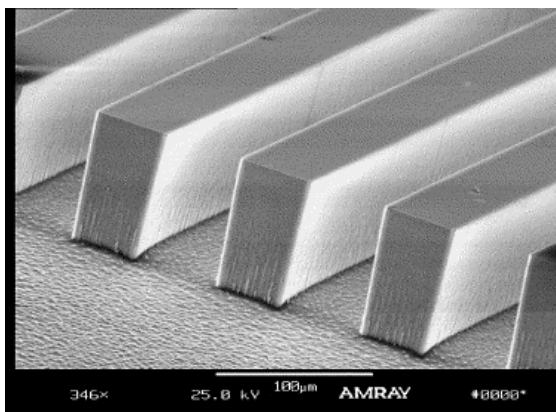


Figura 2.14 – MEV de microcanais de 50 μm , Institute of Micromanufacturing of Luisiana Tech.
Fonte: Shetty *et al.* (2007).

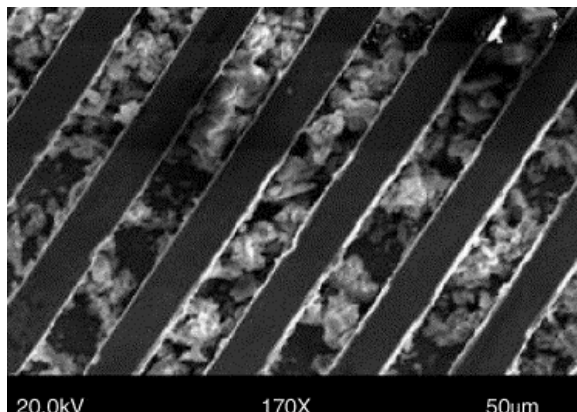


Figura 2.15 – MEV do nanocatalisador de Co/SiO₂ aplicado nos canais de 50 μm .
Fonte: Shetty *et al.* (2007).

A utilização de microrreatores para a síntese de Fischer-Tropsch foi recentemente avaliada por Almeida *et al.* (2011), utilizando diversos suportes metálicos recobertos com cargas variadas de catalisador de Co-Re/ γ -Al₂O₃, que foram avaliados e comparados com blocos de microcanais perpendiculares também recobertos, aproveitando-se para medir suas propriedades texturais, de aderência (dos catalisadores aos suportes metálicos) e morfológicas (Figuras 2.16 a 2.19) (ALMEIDA *et al.*, 2011).



Figura 2.16 – Monólito com 258 cm^2 de superfície disponível, de 16 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento.
Fonte: Almeida *et al.* (2011).



Figura 2.17 – Micromonólito com 510 cm^2 de superfície disponível, de 16 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento.
Fonte: Almeida *et al.* (2011).



Figura 2.18 – Espuma metálica 140 cm² de superfície disponível, de 16 mm de diâmetro e 2,5 cm de comprimento.
Fonte: Almeida *et al.* (2011).

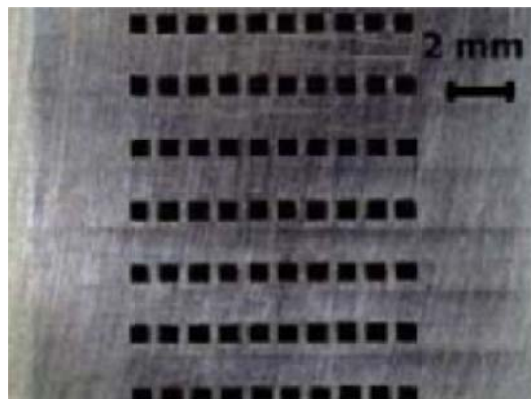


Figura 2.19 – Bloco de microcanais com 56 cm² de superfície disponível, de 2,0 cm de comprimento e largura.
Fonte: Almeida *et al.* (2011).

O recobrimento dos canais pode ser visto nas Figura 2.20. A Figura (A) é uma microscopia eletrônica de varredura mostrando os microcanais do bloco. As Figuras (B) a (D) são diferentes ângulos de visão mostrando que o recobrimento catalítico dos microcanais é homogêneo em toda sua estrutura.

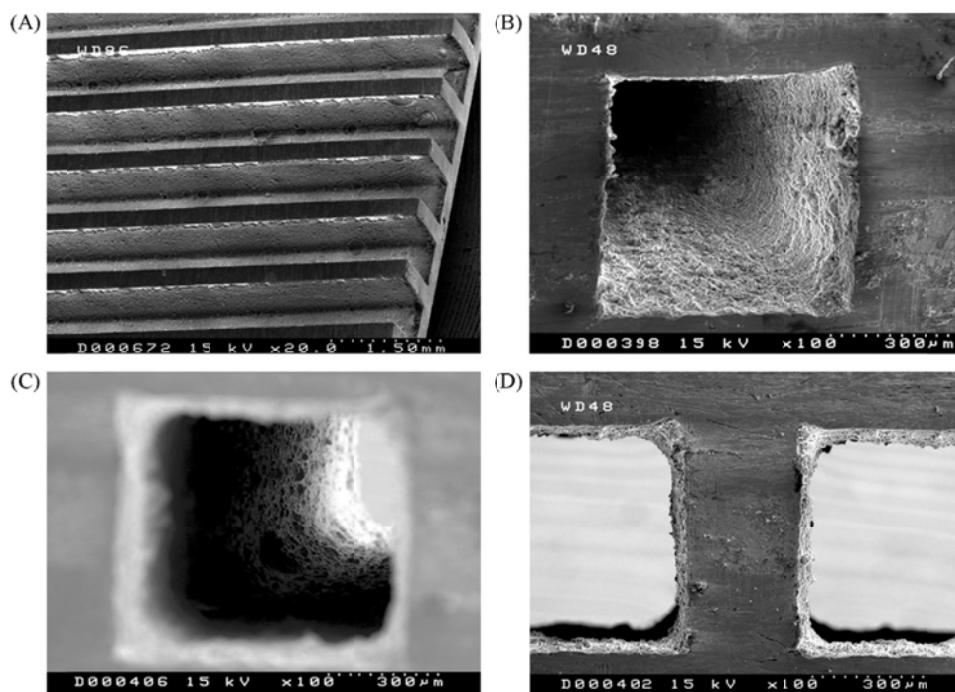


Figura 2.20 – Micrografias mostrando o catalisador de Co-Re/ γ -Al₂O₃ recobrindo os canais do bloco.
Fonte: Almeida *et al.* (2011).

2.1.1.13 Processos catalíticos em sistemas microestruturados

Processos reativos conduzidos em pequenos volumes têm seus parâmetros operacionais mais facilmente controlados, envolvendo temperatura, pressão, tempo de residência e vazão. Em consequência, suas aplicações em reações altamente exotérmicas com potencial para explosões são indicadas, devendo reduzir de forma considerável os perigos decorrentes. Em sistemas miniaturizados, têm-se efeitos imediatos sobre os mecanismos de reações em cadeia, nos quais radicais em desenvolvimento são suprimidos. Eliminações de reações gasosas homogêneas explosivas podem ocorrer em microrreatores, caso de oxidações (ARAI *et al.*, 1986), em razão da ocorrência de cadeias reativas, sujeitas a liberações térmicas rápidas.

Desenvolvimentos de média e recentes datas têm demonstrado resultados significantes de aplicações de tecnologias de microrreação. Na Tabela 2.1, estão relacionadas algumas dessas tecnologias representando aplicações catalíticas em processos de oxidação e reforma.

Tabela 2.1 – Tecnologias de microrreações catalíticas de oxidação e reforma

Processo	Catalisador	Aplicação	Referência
Oxidação da Amônia	Pt	Dados de conversão vs. seletividade, comportamento reacional de ignição-extinção.	Srinivasan <i>et al.</i> (1997)
Oxidação Parcial do Metano	Pd/Al ₂ O ₃	Observação de comportamento de extinção e ignição. Avaliação de energia de ativação.	Jensen (2001), Delsman <i>et al.</i> (2004), Younes-Metzler <i>et al.</i> (2005)
Oxidação do Monóxido de Carbono	Pt	Informação sobre cinética e mecanismo. Seleção de Catalisadores.	Ajmera <i>et al.</i> (2002)
Oxidação Parcial do Monóxido de Carbono	Pt/Al ₂ O ₃	Comparação com leito fixo. Aplicação em tecnologia de combustão.	Srinivas <i>et al.</i> (2004)
Water gas-shift	Ru/ZrO ₂	Redução do teor de CO para produção de H ₂ . Avaliação de Seletividade.	Goerke <i>et al.</i> (2004)
Síntese de Fischer-Tropsch	Co(-Re/-Ru)/Al ₂ O ₃	Desempenho da síntese desenvolvida em microcanais.	Almeida <i>et al.</i> (2011)

Vantagens da aplicação dos microrreatores relativamente aos leitos fixos tradicionais envolvem ocorrências de menores perdas de carga, embora se deva considerar a necessidade de uma expansão de suas estruturas, para se manter a mesma carga de catalisador do sistema empacotado. Nos sistemas miniaturizados, consegue-se facilidade de integração de acessórios estruturais e elementos funcionais do sistema (válvulas, sensores de temperatura, pressão e fluxo, misturadores, etc.). Procedimentos de extrapolação em escala são possíveis, tendo-se, por exemplo, a facilidade de se operar em disposição paralela, com condições de obtenção da mesma produção.

Os desempenhos de microrreatores estão diretamente relacionados com perfis de velocidades e distribuições de tempos de residência (COMMENGE *et al.*, 2002). Características geométricas das microestruturas exercem influências sobre as distribuições de fluxo e podem ser utilizadas para a otimização de projetos dos reatores.

2.1.1.14 Deposição catalítica

O interesse em reatores estruturados (CYBULSKI *et al.*, 1999; KHINAST *et al.*, 2003; VALENTINI *et al.*, 2001) é explicado em função das vantagens que os mesmos levam em relação aos processos químicos, tais como melhoria na transferência de calor e de massa (GROPPI *et al.*, 2001) e facilitação do escalonamento do processo reativo. O procedimento de deposição catalítica geralmente consiste em recobrir o reator com o suporte catalítico (material poroso), seguindo-se a impregnação com o precursor da fase catalítica, geralmente um sal metálico, cuja decomposição sob condições controladas levam à ativação da fase ativa.

Deposição de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre suportes como a $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, o alumínio ou a liga FeCrAl foi descrita em (VALENTINI *et al.*, 2001). Também (ZHAO *et al.*, 2003) apresentaram uma forma de promover uma boa deposição de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre suportes metálicos do tipo FeCrAl.

Liu *et al.* (2001) patentearam um método de deposição de alumina em superfícies metálicas.

Haas-Santo *et al.* (2001) também adaptaram uma técnica de carga do microrreator, inicialmente, promovendo a deposição do material de suporte, através da técnica de sol-gel, seguida de sua impregnação com o metal ativo. Com isso, obtiveram área de superfície

catalítica de 130 m²/g medida pela técnica de B.E.T. Conclui que, apesar dos estudos terem sido avaliados para a oxidação parcial do metano, a estrutura pode ser usada para estudo de outras reações exotérmicas.

Meille *et al.* (2005) avaliaram a deposição de gama-alumina em suportes estruturados para o projeto de novos reatores catalíticos, caracterizando as camadas depositadas em termos de espessura, área superficial e aderência no suporte, chegando à conclusão de que é possível se obter camadas de menos de 1 até 200 µm. Em todos os casos que estudaram, a camada de γ -Al₂O₃ obtida funciona como um bom suporte catalítico (com área B.E.T. em torno de 200 m²/g), com boa aderência, permitindo a utilização de sistemas catalíticos estruturados em reações químicas contínuas.

A deposição de fases ativas sobre as paredes dos microcanais dos microrreatores é realizada por um conjunto de métodos que inclui evaporação, impregnação úmida, deposição sol-gel, calcinação, redução. Decorrem então as seguintes principais operações:

- pré-tratamento da matriz em aço inox ou silício, com tempra em ar a 800°C-1000°C, de 2 a 4 horas;
- tratamento por deposição do suporte em microcanais em ar a 800°C-1000°C, com γ -Al₂O₃; com mistura ligante (poliálcool, ácido) em suspensão;
- deposição na microestrutura; matriz impregnada e calcinado em ar por 2 horas a 700°C-1900°C;
- redução em atmosfera de hidrogênio.

2.2 METODOLOGIA

Os materiais empregados, bem como a metodologia usada, são apresentados neste capítulo, abrangendo a preparação e caracterização do catalisador, e as operações realizadas em um sistema microestruturado, tendo em vista a avaliação do processo catalítico preparado e o estabelecimento de condições cinético-operacionais do processo de reforma seca do metano.

Mais especificamente, os experimentos convergiram para as operações em microrreatores estruturados, passando previamente por concepções e avaliações convencionais. Nesta direção, recorreu-se à aplicação da seguinte metodologia: preparação e

caracterização de catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina; concepção dos sistemas microestruturados, cuja base são monólitos de Fecralloy®; e preparação e caracterização de suspensões catalíticas para deposição nos monólitos concebidos.

2.2.1 Descrição de materiais e equipamentos

Os materiais e equipamentos utilizados nas operações dos processos de reforma realizados têm suas especificações e características técnicas descritas neste capítulo.

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada como suporte foi fornecida pela Procatalyse (AXENS) e os sais precursores foram o nitrato de níquel hexa-hidratado (Sigma-Aldrich) e nitrato de cério (III) hexa-hidratado (Alfa-Aesar). O éter de petróleo utilizado para os testes de aderência dos catalisadores nos monólitos foi fornecido por Analar Normapur (PROLABO).

Utilizou-se extensivamente uma estufa (Vaciotem, SELECTA) para as operações de secagem dos monólitos durante seus recobrimentos, bem como da secagem da alumina quando da preparação dos catalisadores.

As operações de pré-tratamento térmico da alumina e o tratamento térmico do aço Fecralloy® foram realizadas em uma mufla Heraeus M110. As operações de calcinação, com rampa de aquecimento, foram realizadas em duas muflas (Heraeus Thermicon P e Nabertherm Controller P320).

A redução *in situ* e os testes catalíticos foram realizados em um forno tubular marca/modelo Lindberg/Blue M (USA).

Os testes de aderência dos catalisadores nos monólitos foram realizados em um ultrassom Sonorex Digital 10 P (Bandelin).

As fotografias com microscópio óptico foram realizadas com uma Leica M165C acoplada a sistema computadorizado (programa LAS V3.6).

Para proceder o recobrimento dos monólitos com as suspensões catalíticas foi utilizado um sistema de avanço (Syringe Drive 735, ANTEK), de velocidade programável.

O reator de leito fixo utilizado para as etapas de redução *in situ* e testes catalíticos, de comprimento $h = 80$ cm e diâmetro interno $\varnothing = 18$ mm, possui estrutura de aço inoxidável 316L (Figura 2.21, a). Nele também foram acomodados em plataforma (ranhura interna) os monólitos recobertos para avaliação catalítica. Também foi utilizada uma cápsula de altura $h = 3$ cm e diâmetro externo $\varnothing = 18$ mm, onde era colocado o catalisador em pó, após o que era disposta no reator tubular apoiada em uma ranhura interna (Figura 2.21, b).

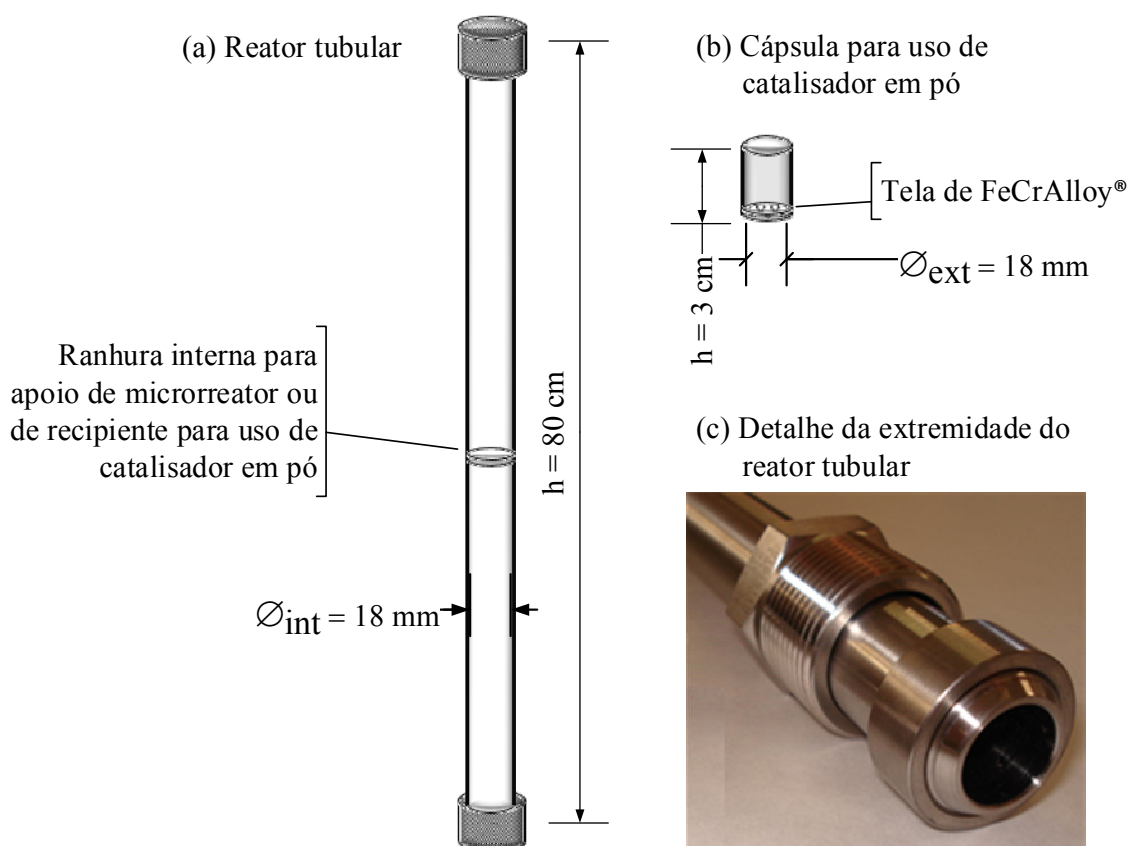


Figura 2.21 – (a) Reator de aço inoxidável 316 L, de diâmetro interno (\varnothing_{int}) de 18 mm e altura (h) de 80 cm; (b) Cápsula para uso de catalisador em pó, de diâmetro externo (\varnothing_{ext}) de 18 mm e altura (h) de 3 cm; (c) Detalhe (imagem) de uma das extremidades do reator tubular.

Foram utilizados rotâmetros calibrados para medir os fluxos de massa dos reagentes gasosos (metano e dióxido de carbono) e do inerte diluente (nitrogênio) a serem admitidos no reator para os testes catalíticos.

Análises dos meios gasosos efluentes do reator foram conduzidas em um cromatógrafo cromatógrafo Agilent 7890A, com duas colunas, sendo uma peneira molecular 5A e outra Hayefet M.

Os sistemas microestruturados usados foram monólitos de aço, Fecralloy® (Goodfellow), cujos diâmetros e dimensões foram determinados em função das finalidades a que se propunham (Figura 2.22).

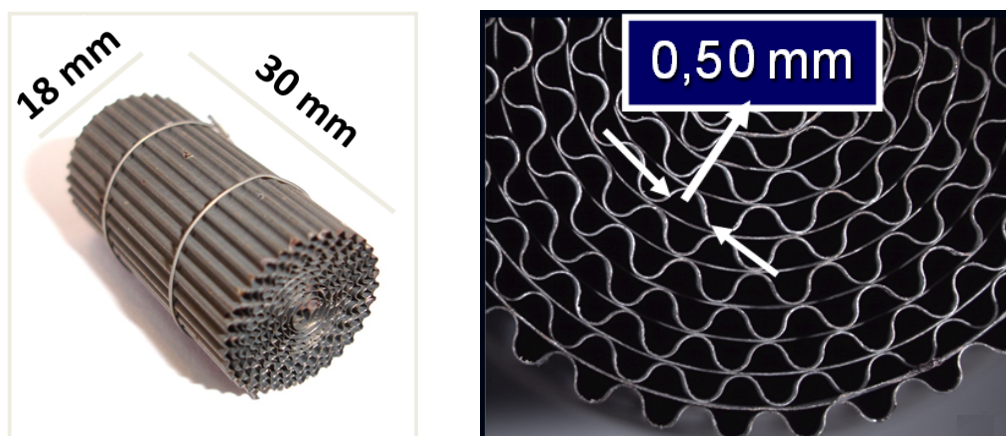


Figura 2.22 – Monólito de aço, com detalhes de suas dimensões e da dimensão de seus canais.

Foram preparadas suspensões a partir dos catalisadores concebidos, agregando-se álcool polivinílico e alumina coloidal (Nyacol), bem como água, para servirem de material a recobrir os monólitos.

Em seguida, deu-se o recobrimento dos monólitos, segundo planejamento relacionado com a carga de catalisador que deve conter cada monólito a ser usado nas reações de reforma.

Mais adiante, especialmente nas figuras apresentadas, quando houver referência ao catalisador em pó, deve-se entender que se trata dos processos ocorridos em minirreator de leito fixo, ao passo que, ao se fazer referência ao catalisador impregnado em monólito, deve-se compreender que se tratam de processos efetuados em monólitos recobertos com os catalisadores.

2.2.2 Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos catalisadores, adotou-se o método de impregnação a seco (*incipient wetness method*), que consiste basicamente em proceder o pré-tratamento térmico da alumina, com subsequente impregnação dos sais necessários à sua formulação.

A preparação dos catalisadores se sucedeu a uma revisão bibliográfica referente às opções indicadas para as fases ativa e passiva, esta mais conhecida como suporte, de catalisadores que se comportariam bem frente aos processos de reforma gasosa, mais especificamente para a reforma do metano (CATALUÑA *et al.*, 2001; CHOI *et al.*, 2009; LAOSIROJANA *et al.*, 2005; MAIA, 2007; PROFETI *et al.*, 2009; SILVEIRA, 2006).

Dois catalisadores foram preparados, sendo um de composição nominal Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ e outro de composição nominal Ni(5,0% em massa)/CeO₂(6,0% em massa)- γ -Al₂O₃.

A preparação de ambos os catalisadores envolveu etapas de pré-tratamento térmico da alumina, impregnação a seco dos sais precursores (*incipient wetness method*) e calcinação do(s) precursor(es) catalítico(s)¹⁹. Para ativação, o material catalítico foi submetido à redução *in situ*.

As propriedades da gama-alumina (Spheralite 505, AXENS) utilizada como suporte catalítico são as apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Propriedades da alumina (Spheralite 505)

Determinações	Resultados	Unidades
Tamanho das partículas (> 4 mm)	0,5	%
Tamanho das partículas (< 2 mm)	0,5	%
Densidade	693	kg/m ³
Área superficial (B.E.T.)	281	m ² /g
Volume de poros (< 8 µm)	58,8	cm ³ /100 g
Na como Na ₂ O	701	ppm
Al ₂ O ₃ /1000°C	≥ 93,5	%

Fonte: De Andres *et al.* (2011), Manya *et al.* (2005).

¹⁹ Um dos catalisadores possui um precursor catalítico, o nitrato de níquel hexa-hidratado, e o outro possui também, como precursor catalítico, o nitrato de cério III hexa-hidratado.

2.2.2.1 Pré-tratamento térmico

O suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi submetido às condições de pré-tratamento térmico, apresentadas na Tabela 2.3, em mufla.

A temperatura final programada foi de 900°C, quando passou a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a sofrer o pré-tratamento térmico propriamente dito, durante 60 min.

Tabela 2.3 – Condições para o pré-tratamento térmico da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Variável	Condição
Rampa de aquecimento:	5°C/min
Duração (25-900°C)	2:55 h
Pressão	1,0 bar
Tipo de atmosfera	ar comum
Pré-tratamento térmico:	
Temperatura	900°C
Duração	60 min
Pressão	1,0 bar
Tipo de atmosfera	ar comum

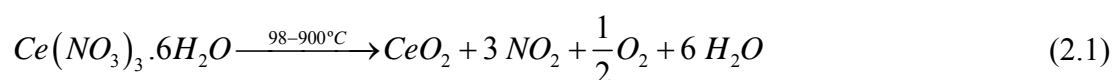
Ao término do pré-tratamento, o reator foi resfriado à temperatura ambiente, seguindo-se a retirada da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que foi armazenada em recipiente lacrado.

2.2.2.2 Impregnação do suporte

Pretendeu-se obter um teor de níquel de 5,0% a partir do sal precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para o catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para o catalisador contendo céria, $\text{Ni}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pretendeu-se obter o teor de 5,0% de níquel, também a partir do sal precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e de 6,0% de CeO_2 a partir do sal precursor $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Escolhido o catalisador para a reforma seca do metano, o método utilizado para prepará-lo foi o de impregnação seca (*incipient wetness method*) (VERNON *et al.*, 1992).

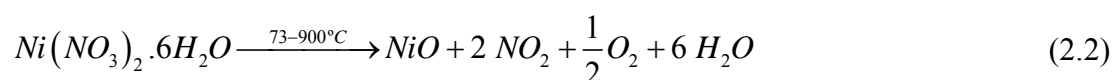
Inicialmente, a gama-alumina (Spheralite 505, Procatalyse) pré-tratada termicamente (ver Capítulo 2, parágrafo sobre suporte catalítico) foi submetida à secagem em estufa a 120°C, por pelo menos 12 horas. Nestas condições, seu volume de poros foi determinado (50%), seguindo-se a impregnação a seco com nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Alfa Aesar, pureza 99,5%) como precursor do óxido de cério. O material impregnado foi novamente seco em estufa, a 120°C, por pelo menos 12 horas, sendo, posteriormente, submetido à calcinação, a 900°C (rampa de 5°C/min, duração 5h), com vistas a se obter um suporte $\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A calcinação provocou a decomposição do sal precursor de cério da seguinte forma:



A temperatura de calcinação do $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi avaliada por Queiroz *et al.* (2001), através de termogravimetria (TG), quando concluíram que a perda de massa ocorre em três etapas, sendo a primeira, até 98°C, devida à eliminação de água. As outras etapas (entre 100°C e 253°C) estão relacionadas com a eliminação de NO_2 e de NO . Para temperaturas superiores a 255°C a variação de massa é insignificante, mostrando que o precursor de cério está praticamente decomposto a esta temperatura. Em suas avaliações, determinaram ainda que, após calcinação a 900 °C, o valor para a superfície específica do óxido de cério formado foi de 2,6 m².g⁻¹ (Figura 2.23).

Seguiu-se a determinação do volume de poros do novo suporte preparado (69%), com posterior impregnação a seco de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), usado como precursor do níquel, considerado a fase ativa do catalisador. Impregnado, o material foi submetido à secagem em estufa a 120°C, por pelo menos 12 horas, com posterior calcinação a 900°C (rampa de 5°C/min, duração 5h), com vistas à decomposição do nitrato de níquel a NiO sobre a superfície do suporte $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tornando-se o pré-catalisador de $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A calcinação provocou a decomposição do sal precursor de níquel da seguinte forma:



Em seus estudos, Dollimore *et al.* (1981) anteciparam, também através de termogravimetria (TG), que a temperatura de calcinação do nitrato de níquel hexa-hidratado se aproximaria dos 600°C (Figura 2.23). De Souza *et al.* (2010) comprovaram, através de análise térmica (TG, DTG e DTA), um pico referente à eliminação de água a 73°C. Um segundo pico, a 264°C refere-se à eliminação de NO₂. As curvas destes eventos também se sobrepõem até cerca de 540°C. Perdas menores se dão até os 900°C referentes à eliminação de NO (Figura 2.24).

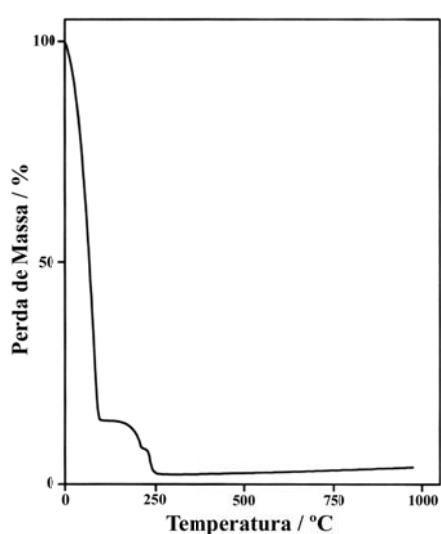


Figura 2.23 – Curva termogravimétrica de uma amostra de nitrato de cério (teor de 98,9% de CeO₂).
Fonte: Queiroz *et al.* (2001).

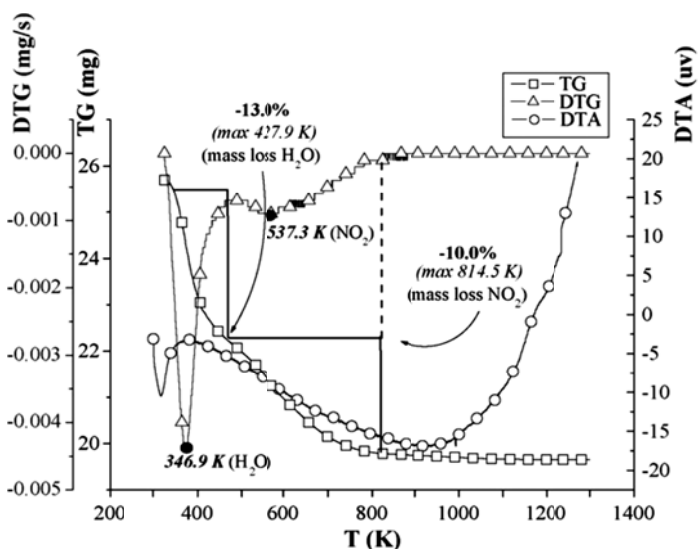
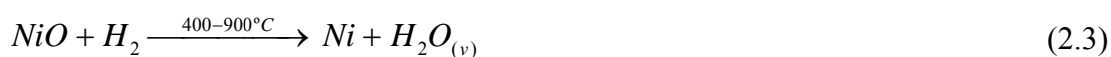


Figura 2.24 – Análise térmica do nitrato de níquel hexa-hidratado.
Fonte: De Souza *et al.* (2010).

No caso do pré-catalisador de NiO/ γ -Al₂O₃, exclui-se uma das etapas descritas nos parágrafos anteriores, a da impregnação com o nitrato de cério hexa-hidratado.

A etapa de redução do material impregnado e calcinado foi realizada *in situ* - equação (2.3), em um Forno tubular Lindberg Blue.



Valentini *et al.* (2003) demonstraram, através de redução à temperatura programada (TPR), que, para a amostra Ni/ γ -Al₂O₃, a redução inicia-se em 400°C, finalizando próximo de 900°C, apresentando dois valores de temperatura de consumo máximo de H₂. O primeiro pico (próximo dos 600°C) é devido, provavelmente, ao níquel mais exposto ou acessível, e o segundo pico, em temperatura mais elevada (próximo aos 770°C), ao níquel presente no interior dos poros do material, possuindo, além da menor acessibilidade ao H₂, maior interação com o suporte (CHEN *et al.*, 1991; MOLINA e PONCELET, 1998) (Figura 2.25).

Por sua vez, Maluf *et al.* (2003) chegaram a conclusões semelhantes com respeito à redução do NiO em catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃, ao avaliar o efeito do molibdênio como promotor. Puderam observar que a curva de TPR do catalisador sem molibdênio apresenta uma redução que se inicia aos 450°C e que há um máximo de consumo de hidrogênio na temperatura de 770°C. Na faixa de 450°C começa a ocorrer a redução do NiO em interações fracas com o suporte (TEIXEIRA e GIUDICI, 1999). Já aos 770°C e aos 800°C, onde se observa um “ombro”, ocorrem reduções de dois compostos com interações NiO-Al₂O₃ distintas. A 800°C ocorre a redução da fase cuja interação com o suporte é mais forte, sugerindo a presença de um aluminato de níquel estequiométrico (TEIXEIRA e GIUDICI, 1999), e aos 770°C reduz-se a outra fase NiO-Al₂O₃, com uma interação menos intensa que a anterior, porém com estrutura semelhante ao NiAl₂O₄ (CORDERO e AGUDO, 2000; TEIXEIRA e GIUDICI, 1999), podendo-se concluir que parte do níquel interage fortemente com o suporte (Figura 2.26).

Considerando o disposto nos parágrafos anteriores, as condições de redução adotadas são apresentadas na Tabela 2.4. O primeiro patamar, de 120°C é mantido para a retirada de umidade. O fluxo de hidrogênio só é admitido ao se alcançar os 400°C, uma vez que a redução do óxido de níquel ocorre a partir desta temperatura, com picos em 600°C e 770°C (MALUF *et al.*, 2003; VALENTINI *et al.*, 2003), como já mencionado.

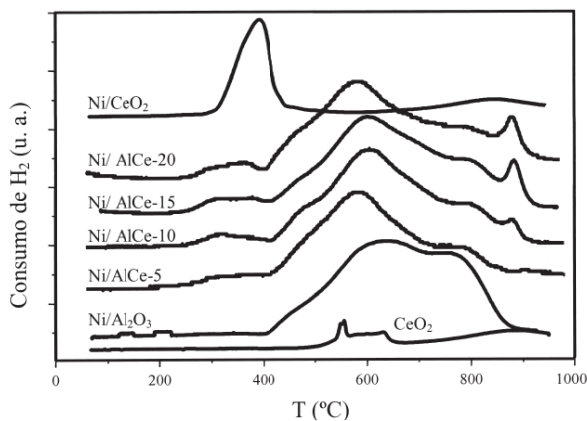


Figura 2.25 – Perfis de redução à temperatura programada (TPR) para catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃, para a fase CeO₂, e para catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ contendo CeO₂ em diversas proporções percentuais.

Fonte: Valentini *et al.* (2003)

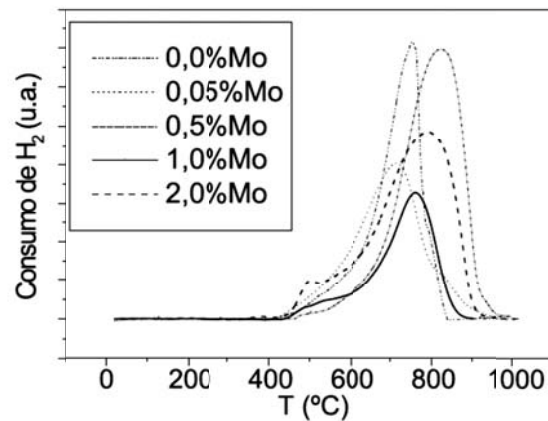


Figura 2.26 – Perfis de redução à temperatura programada (TPR) para catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ e para catalisadores de Ni/ γ -Al₂O₃ contendo Mo em diversas proporções percentuais.

Fonte: Maluf *et al.* (2003)

Tabela 2.4 – Condições para a redução dos catalisadores *in situ*

Variável	Condição	Controlador de Temperatura
Rampa de aquecimento	10°C/min	r ₁
Temperatura inicial	25°C	
Temperatura final	120°C	L ₁
Duração a 120°C	1 h	d ₁
Pressão	1,0 bar	
Tipo de gás	nitrogênio	
Vazão volumétrica	100 cm ³ /min	
Tipo de fluxo	descendente	
Rampa de redução	10°C/min	r ₂
Temperatura inicial	120°C	
Admissão de H ₂	400°C	
Temperatura final	800°C	L ₂
Duração a 800°C	30 min	d ₂
Pressão	1,0 bar	
Tipo de gás	nitrogênio/H ₂	
Vazão volumétrica	100 cm ³ /min Ar e 50 cm ³ /min H ₂	
Tipo de fluxo	descendente	

Observe-se ainda que, pela Figura 2.25, os perfis de CeO_2 e Ni/CeO_2 apresentam consumo de H_2 acima de 750°C , numa grande faixa de temperatura, tratando-se de redução parcial de CeO_2 (BARRAULT *et al.*, 1989; ZOTIN *et al.*, 1993). Já é sabido que a presença de Ni promove a redução do óxido cério em temperaturas inferiores (TROVARELLI, 1996). Como podem ser observados nos perfis de TPR, há um consumo de H_2 na faixa de temperatura entre 270 e 400°C , que pode estar relacionado ao Ni presente em regiões mais ricas em CeO_2 . Comparando as temperaturas de redução do Ni nas amostras Ni/CeO_2 e $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, a primeira apresenta um pico de redução em torno de 390°C , enquanto a segunda apresenta um pico máximo em torno de 600°C e outro em torno de 770°C . Observa-se na série de catalisadores o deslocamento dos picos (próximos a 600°C) para temperaturas inferiores com o acréscimo do teor de CeO_2 , porém não gradual.

2.2.3 Concepção dos sistemas microestruturados

A construção dos suportes microestruturados (monólitos), para a deposição de catalisadores, consistiu de etapas já consolidadas (ALMEIDA *et al.*, 2007).

2.2.3.1 Montagem dos monólitos

Monólitos de 16 mm de diâmetro e 3 cm de altura foram preparados com a finalidade de serem utilizados para análises iniciais, fossem relativas à sua estrutura propriamente dita, ou ainda com referência à capacidade de carga de recobrimento. Por sua vez, monólitos de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura foram preparados tanto para a realização de análises, bem como para serem utilizados em reações de reforma a seco do metano.

A metodologia de preparação dos monólitos envolveu as seguintes etapas: corte de folhas de Fecralloy®, em tamanhos apropriados para a construção dos mesmos, conforme o diâmetro e altura desejadas; limpeza das folhas cortadas; enrolamento dos monólitos; limpeza dos monólitos; secagem dos monólitos em estufa; e calcinação dos monólitos.

Os sistemas microestruturados foram preparados com base em aço Fecralloy®²⁰ (GOODFELLOW, 2013). O aço utilizado foi inicialmente lavado com sabão, seco e limpo com

²⁰ Uma liga contendo 72,8% de Fe, 22,0% de Cr, 5,0% de Al, 0,1% de Y e 0,1% de Zr.

acetona. Cortes de lâminas de largura de 3 cm foram efetuados, com comprimento suficiente para que, ao se enrolar tais lâminas, se pudesse obter monólitos de 16 ou 18 mm de diâmetro, conforme o tipo de monólito que se pretendia conceber. Cada tipo de monólito foi preparado com uma lâmina lisa (40 e 45 cm de comprimento, respectivamente) e outra ondulada (50 e 55 cm de comprimento respectivamente), enroladas conjuntamente em equipamento desenhado e construído para esse fim (Figuras 2.27 e 2.28).

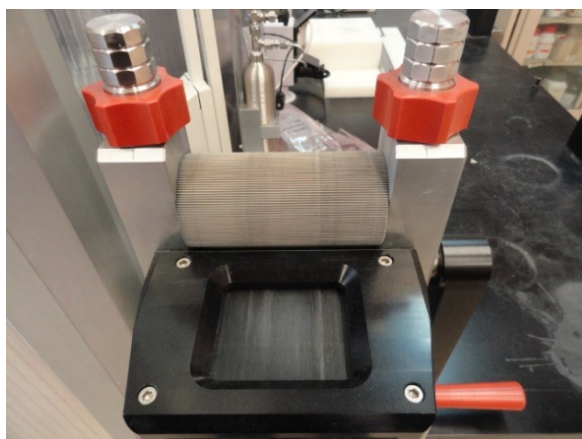


Figura 2.27 – Equipamento para preparação de lâmina ondulada de Fecralloy® a ser usada na concepção de monólitos.



Figura 2.28 – Equipamento de amarração dos monólitos.

Ao serem enroladas as duas lâminas de aço, foram gerados canais de largura aproximadamente igual a $500\ \mu\text{m}$ ($5 \times 10^{-4}\ \text{m}$) (Figuras 2.29 e 2.30).

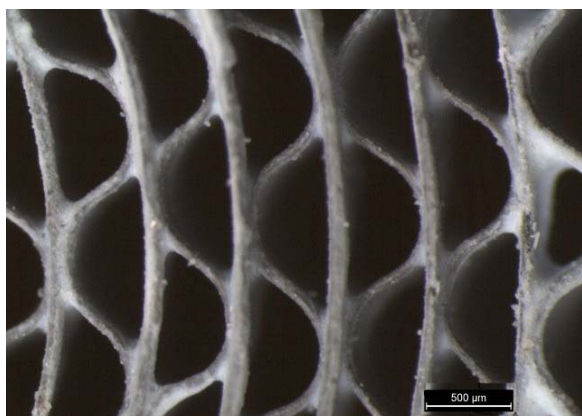


Figura 2.29 – Detalhe dos canais do monólito (com $500\ \mu\text{m}$ de diâmetro).

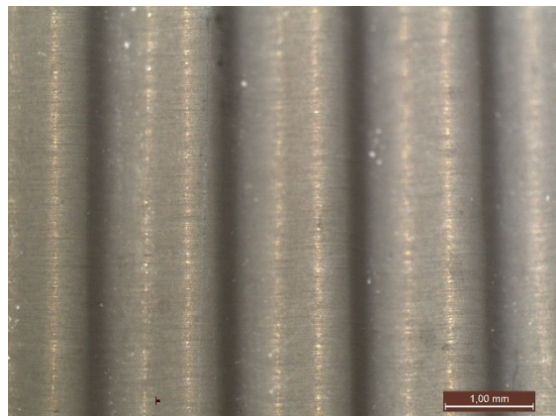


Figura 2.30 – Monólito aberto, medindo-se a distância entre as cristas das ondulações (1 mm).

Amarrados os monólitos com fios de resistência²¹ (com o equipamento apresentado na Figura 2.28), foram lavados com sabão, submetidos à retirada do excesso de sabão em ultrassom por 30 minutos, e finalmente limpos com acetona. Em seguida, os monólitos (Figura 2.31) foram colocados em estufa, a 120°C, por pelo menos 2 horas. Seguiu-se a calcinação dos monólitos a 900°C (rampa de 5°C/min, duração 22h) (ALMEIDA *et al.*, 2011) (Figura 2.32), a fim de que fosse promovido o afloramento da alumina formada pela oxidação do alumínio presente no aço, aumentando, por conseguinte, a rugosidade do mesmo, vindo a facilitar seu recobrimento com o catalisador preparado (Figura 2.34). Na Figura 2.33, se pode ver a superfície do Fecralloy® antes de sua calcinação.



Figura 2.31 – Monólitos de Fecralloy® de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura após sua montagem.



Figura 2.32 – Monólito de Fecralloy® de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura calcinado a 900°C durante 22 h.

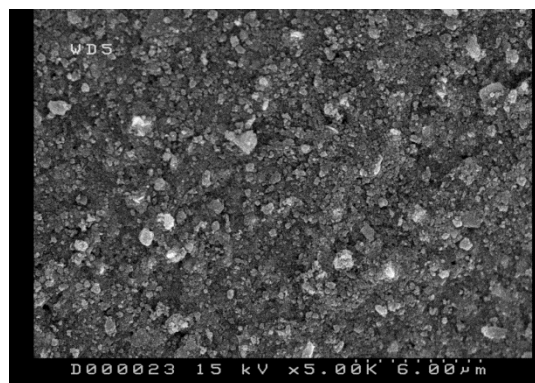


Figura 2.33 – Micrografia eletrônica a 10.000 vezes, Fecralloy® antes da calcinação.

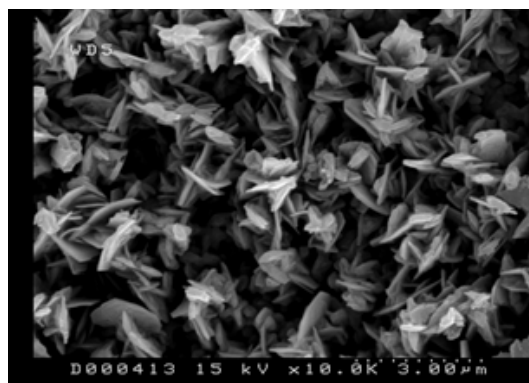


Figura 2.34 – Micrografia eletrônica a 10.000 vezes, Fecralloy® calcinado a 900°C durante 22 h.

²¹ Tratam-se de fios de resistência elétrica (que suportam as elevadas temperaturas de calcinação), que, uma vez montados os monólitos e recobertos com os catalisadores apropriados, são retirados para que sejam efetuadas as avaliações catalíticas. Esses fios servem para garantir a forma cilíndrica do monólito, antes de sua calcinação, bem como servir de suporte durante o processo de recobrimento dos mesmos com a suspensão catalítica.

2.2.3.2 *Preparação das suspensões catalíticas*

A preparação das suspensões para recobrir os monólitos a serem usados nas reações de reforma gasosa também seguiu os procedimentos já consolidados no trabalho de Almeida *et al.* (2010).

A composição das suspensões foi determinada em função de seus comportamentos reológicos, do tamanho das partículas dos sólidos (ver seção 2.3.2) e da concentração de catalisadores que se desejava depositar nos monólitos: água (80%); sólidos (20%): álcool polivinílico (8,9%), alumina coloidal (8,2%) e catalisador (82,9%)²².

Foram preparadas duas suspensões, cada uma referente aos catalisadores adotados, em quantidade suficiente para se recobrir ao menos 8 monólitos, cujas dimensões e cargas são descritas mais adiante (seção 2.2.3.5).

A metodologia de preparação das suspensões seguiu as seguintes etapas: dissolução do álcool polivinílico em água; adição da alumina coloidal; adição do catalisador.

2.2.3.3 *Recobrimento dos monólitos*

Com vistas a se alcançar uma massa nominal de 0,5 mg/cm² de catalisador sobre cada monólito, o sistema de recobrimento dos mesmos consistiu de várias etapas. Cada monólito era imerso, a uma velocidade constante de 1 cm/min, na suspensão contendo o catalisador, ficando mergulhado por 60 segundos, ao cabo dos quais era retirado, também a uma velocidade constante de 1 cm/min. Após isso, cada monólito era submetido a uma centrífuga por 2 min a 400 rpm, sendo em seguida retirado e soprado com ar comprimido para ainda se retirar algum excesso de suspensão catalítica e eventualmente se desobstruir alguns dos microcanais. Os monólitos eram então colocados em estufa a 120°C por 30 minutos, após o que eram pesados para se verificar a massa de solução que havia sido agregada até então, pelo que se determinava a massa catalítica efetivamente aderida no monólito, e, caso não alcançada a massa nominal de 0,5 mg/cm² de catalisador sobre o monólito, era então submetido à nova imersão em solução catalítica para novo recobrimento, seguindo-se este procedimento até se alcançar a massa desejada no monólito.

²² Composição mássica.

Foram determinadas cargas a recobrir os monólitos, de forma que se pudesse avaliar, quando das reações de reforma gasosa, aspectos relacionados com o tempo de residência, GHSV, bem como com a dispersão do catalisador na área superficial interna e externa dos referidos monólitos. Desta maneira, determinou-se que seriam recobertos monólitos seguindo-se as seguintes especificações (carga dada por área superficial disponível do monólito):

- Monólitos de 16 mm de diâmetro (usados para análises): 3 cm de altura, carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$;
- Monólitos de 18 mm de diâmetro (usados para análises e reações): 3 cm de altura, carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$.

A área superficial disponível do monólito de 16 mm de diâmetro era de 477 cm^2 e a do de 18 mm de diâmetro era de 600 cm^2 . Os canais dos monólitos construídos apresentam dimensões de cerca de $500 \mu\text{m}$ (Figura 2.35).

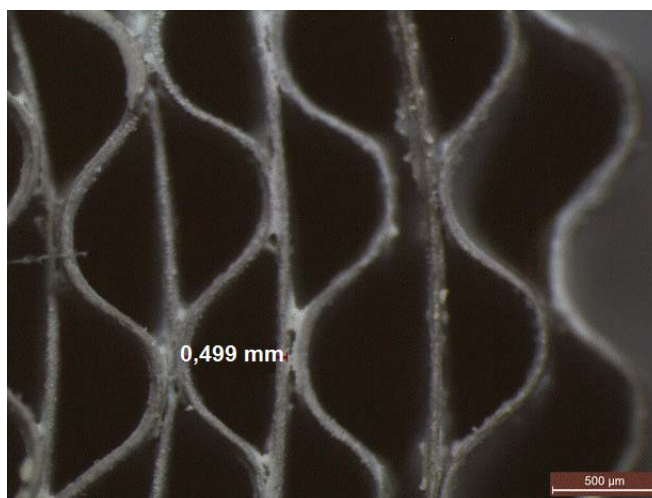


Figura 2.35 – Dimensão dos canais dos monólitos construídos ($500 \mu\text{m}$).

Alcançada a massa catalítica desejada para os monólitos preparados, tais monólitos foram calcinados a 850°C (rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, duração 5h), temperatura reacional máxima a que seriam submetidos quando da reforma seca (seção 3.1.1.1), a fim de haver impregnação efetiva do catalisador sobre os monólitos.

Na Figura 2.36, é apresentada a massa aderida a cada operação de recobrimento dos monólitos com as respectivas suspensões dos pré-catalisadores $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observe-se que, no primeiro caso ($\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), foram necessárias somente três etapas de recobrimento até se alcançar a carga necessária de catalisador; enquanto que, no segundo caso ($\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), foram necessárias quatro etapas de recobrimento. Já na Figura 2.37, pode-se avaliar a massa total aderida após cada etapa de recobrimento. Note-se, porém, que as massas representadas nesta figura são as massas totais de sólidos da suspensão, que também possui alumina coloidal. Assim, para se considerar a massa real dos catalisadores depositados, deve-se levar em conta a composição das suspensões, que foi de 82,9% de pré-catalisador (seção 2.2.3.2).

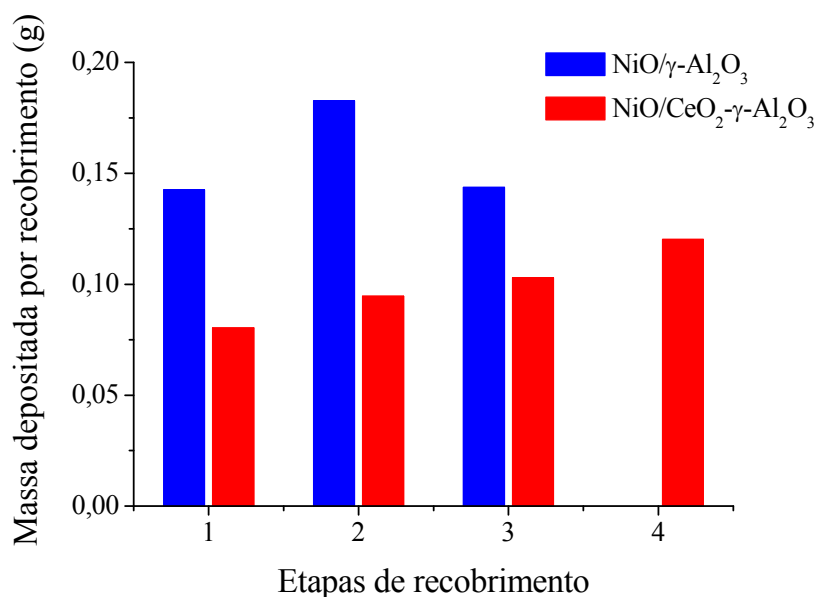


Figura 2.36 – Massa depositada por etapa de recobrimento com a suspensão dos pré-catalisadores de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e de $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ em um monólito de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura.

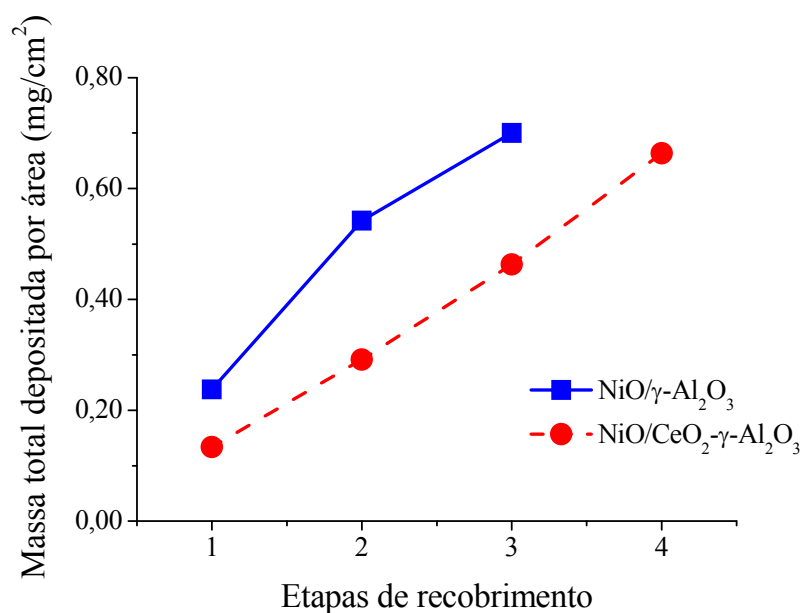


Figura 2.37 – Massa total depositada por área específica, após as etapas de recobrimento com a suspensão do pré-catalisador de NiO/γ-Al₂O₃ e de NiO/CeO₂-γ-Al₂O₃ em um monólito de 18 mm de diâmetro e 3 cm de altura.

2.2.3.4 Quantidade de catalisadores e suspensões

Foram preparados aproximadamente 100 g de cada um dos catalisadores concebidos, tendo restado, após o uso para a preparação de suspensões, cerca de 40 g de cada catalisador. Do catalisador de Ni(5,0%)/γ-Al₂O₃ (calcinado a 900°C), foram preparados mais 100 g de catalisador, que foram utilizados nos testes e análises iniciais.

Cada suspensão foi preparada usando-se 60 g de catalisador, tendo sido usados em recobrimento aproximadamente 40 g, valor constatado após conclusão das imersões, seguida da secagem de cada suspensão que restou, consideradas, naturalmente, as perdas inerentes aos procedimentos de imersão.

Os 20 g de cada catalisador restantes, obtidos a partir da secagem das suspensões usadas no recobrimento dos monólitos, foram usados em reações de reforma gasosa em leito fixo, servindo de parâmetro para comparação com o mesmo processo ocorrido ao se usar monólitos recobertos.

2.2.3.5 *Quantidade de monólitos*

Conforme o diâmetro e a altura dos monólitos confeccionados e recobertos, foram preparados:

- Monólitos de 3 cm de altura e 16 mm de diâmetro (para análises): recobertos com cargas do catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (calcinado a 900°C) de 0,5 mg/cm²: 8 monólitos;
- Monólitos de 3 cm de altura e 18 mm de diâmetro (para análises): recobertos com cargas do catalisador de Ni(5,0%)/ γ -Al₂O₃ (calcinado a 900°C) entre 0,5 mg/cm² e 1,0 mg/cm²: 8 monólitos;
- Monólitos de 3 cm de altura e 18 mm de diâmetro (para análises e provas): recobertos com cargas de cada um dos catalisadores concebidos, de 0,5 mg/: 24 monólitos;

2.3 ANÁLISES REALIZADAS

Foram realizadas análises com o fim de caracterizar os catalisadores sólidos concebidos, bem como as suspensões preparadas para o recobrimento dos sistemas microestruturados (monólitos).

Adicionalmente, foram realizadas caracterizações dos monólitos recobertos com suas suspensões.

2.3.1 **Caracterização dos catalisadores**

Os catalisadores formulados, propostos para as reações de reforma, estão sujeitos a caracterizações físicas e químicas, na direção de compatibilizações e justificativas para as transformações decorrentes. Os principais métodos previstos para aplicações são os seguintes: análise textural através da determinação da área específica, volume e diâmetro médio dos poros pelo método B.E.T.; difratometria de raios-X (DRX) (identificação de fases, cristalinidade, etc.); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR);

análise do tamanho das partículas por difração de raios laser; fluorescência de raios-X (análise da composição); análise elementar (análise da composição, apenas posterior às avaliações catalíticas).

2.3.2 Caracterização das suspensões catalíticas

As suspensões catalíticas foram submetidas às seguintes caracterizações: análise textural através da determinação da área específica, volume e diâmetro médio dos poros pelo método B.E.T. (suspensões secas); difratometria de raios-X (DRX) (identificação de fases, cristalinidade, etc.) (suspensões secas); espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (suspensões secas); tamanho das partículas dos catalisadores (antes de preparar as suspensões); determinação do ponto isoelétrico; fluorescência de raios-X (análise da composição).

2.3.3 Caracterização dos monólitos

Por fim, os monólitos concebidos, antes e após serem recobertos, foram submetidos às seguintes análises: análise textural através da determinação da área específica, volume e diâmetro médio dos poros pelo método B.E.T.; microscopia eletrônica de varredura (MEV) (espessura da camada, massa catalisador/área específica, morfologia, etc.); teste de aderência (resistência mecânica).

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Serão descritas a seguir todas as caracterizações realizadas com os catalisadores avaliados, suas suspensões catalíticas e os monólitos concebidos e recobertos com os referidos catalisadores.

2.4.1 Caracterização dos catalisadores

Os catalisadores formulados, propostos para as reações de reforma foram caracterizados através de diversos métodos, cujos resultados são apresentados a seguir.

2.4.1.1 *Análise textural*

Trata-se da análise de área específica superficial e porosidade pelo método de B.E.T.

Considerando-se a análise de adsorção de nitrogênio como sendo uma análise textural, foram realizadas avaliações da área de superfície específica (B.E.T.), do volume e do tamanho de poros, dos catalisadores obtidos, incluindo cada fase de preparação do mesmo (citadas mais à frente, no tópico difrações de raios-X), de suas suspensões, bem como do catalisador já impregnado sob a superfície dos monólitos.

Os valores determinados da área superficial, do volume de poros e microporos e do diâmetro médio dos poros, no suporte catalítico – alumina *in natura* – no suporte catalítico pré-tratado termicamente, nos pré-catalisadores não moídos (ou seja, cujas partículas não foram reduzidas aos tamanhos necessários a se preparar suspensões para efetivo recobrimento), e nos pré-catalisadores²³ moídos estão apresentados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 – Resultados da análise de B.E.T. (material pré-catalítico e catalisador)

Material	Área B.E.T. (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume de poros (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃ <i>in natura</i>	239 ²⁴	56	0,44
γ -Al ₂ O ₃ pré-tratada	59	223	0,43
NiO(5,0% em massa de Ni)/ γ -Al ₂ O ₃ NM	67	222	0,34
NiO(5,0% em massa de Ni)/ γ -Al ₂ O ₃ M	49	170	0,24
CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	88	121	0,35
NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃ NM	71	139	0,30
NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃ M	75	123	0,25

M = moído; NM = não moído

²³ É denominado pré-catalisador o material catalítico preparado com o sal precursor, mas ainda não reduzido, ou seja, com os metais ainda na forma de seus óxidos.

²⁴ O valor desta área apresentada discrepa entre a Tabela 2.2 e a Tabela 2.5. A primeira são os dados informados pelos fornecedores e constantes da literatura citada naquela tabela. A Tabela 2.5 apresenta os dados experimentais obtidos através de análise textural realizada em laboratório. Quanto ao diâmetro médio dos poros, o valor obtido em análise laboratorial é praticamente o mesmo que o informado pelos fornecedores.

Observa-se que a alumina *in natura* possui uma elevada área específica, que diminui ao ser tratada termicamente, sugerindo uma mudança de fase para a delta-alumina, como se discutirá mais adiante, quando das observações sobre as análises de DRX. Stumpf *et al.* (1950) mostraram que, a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ao ser submetida a temperaturas de 900°C e superiores, pode mudar de fase, transformando-se em delta-alumina. O pré-tratamento térmico favoreceu o aumento do diâmetro médio dos poros da alumina.

Por sua vez, os pré-catalisadores perderam em área superficial, ganhando em diâmetro médio dos poros. O volume dos poros sofreu pouca variação. O pré-catalisador de $\text{NiO}(5,0\% \text{ em massa de Ni})/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ apresentou uma área superficial maior que o $\text{NiO}(5,0\% \text{ em massa de Ni})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o oposto ocorrendo quando se fala de diâmetro médio dos poros. Quanto ao volume de poros, após a redução do tamanho das partículas (moagem), praticamente ambos os catalisadores mantiveram o mesmo valor.

Também se pode observar que a redução do tamanho das partículas através de moagem (Apêndice F) pode provocar uma redução na área específica, uma vez que a fração de finos pode fechar os poros. Observe-se, quanto a isso a redução da área específica de 67 para 49 m²/g do $\text{NiO}(5,0\% \text{ em massa de Ni})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (de NM, não moído, para M, moído).

2.4.1.2 Difratometria de raios-X (DRX)

Análises de difração de raios-X foram efetuadas com os catalisadores preparados, incluindo cada etapa de preparação: suporte (fase passiva do catalisador) *in natura*; suporte calcinado; suporte impregnado (com o sal precursor da fase passiva, quando existente); suporte calcinado (após impregnação de aditivo da fase passiva, quando existente); catalisador impregnado (com o sal precursor da fase ativa); catalisador calcinado (com o sal precursor da fase ativa); catalisador impregnado (com o sal precursor para dopagem da fase ativa, quando existente); catalisador calcinado (com o sal precursor para a dopagem da fase ativa, quando existente).

Também foram realizadas análises de difração de raios-X para as suspensões preparadas para recobrimento dos monólitos, após secagem e calcinação das mesmas.

Através dos padrões cristalográficos das principais fases de alumina possíveis, pôde-se identificar que estão presentes no suporte *in natura* no máximo a delta-alumina e a gama-alumina, com ênfase nesta última (Figura 2.38). Nesta figura, pode-se verificar que somente estas fases têm seus padrões coincidentes com o difratograma realizado do suporte utilizado ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

As evidências da ocorrência da gama-alumina se encontram nos valores de $2\theta = 19,4^\circ$, $31,9^\circ$, $37,6^\circ$, $39,5^\circ$, $45,9^\circ$, $60,9^\circ$ e $67,0^\circ$. Poder-se-ia dizer que o padrão da delta-alumina apresentou os seguintes valores de 2θ coincidentes com o difratograma do suporte catalítico utilizado: $19,4^\circ$, $32,8^\circ$, $34,4^\circ$, $39,5^\circ$, $46,5^\circ$, $61,0^\circ$, $66,4^\circ$ e $67,0^\circ$. Entretanto como a maior parte dos picos registrados referentes aos padrões da gama-alumina e da delta-alumina se sobrepõem, não se pode falar de evidência da existência da fase delta-alumina, mas apenas da possibilidade de sua presença.

Tal efeito não foi considerável, sugerindo no máximo uma estabilização de ambas as fases presentes na alumina *in natura*, a gama-alumina e a delta-alumina, registrada em forma de diminuição da amorficidade do registro do difratograma. Isto é assegurado pelo fato de que a mudança de fase prevista de gama para delta-alumina apenas se inicia em torno de 900°C (STUMPF *et al.*, 1950), justamente a temperatura em que ocorreu o pré-tratamento térmico. A DRX do suporte pré-tratado termicamente mostra apenas discretamente mais acentuada a presença da fase delta-alumina que no suporte *in natura*.

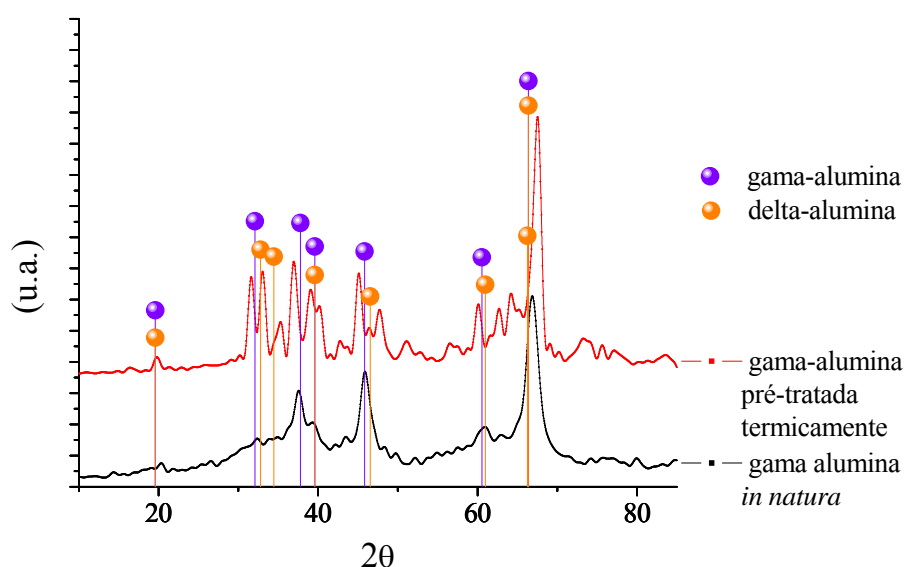


Figura 2.38 – Difratogramas do suporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) *in natura* e pré-tratado termicamente.

A seguir são comparados os difratogramas das fases de preparação do pré-catalisador de NiO/ γ -Al₂O₃.

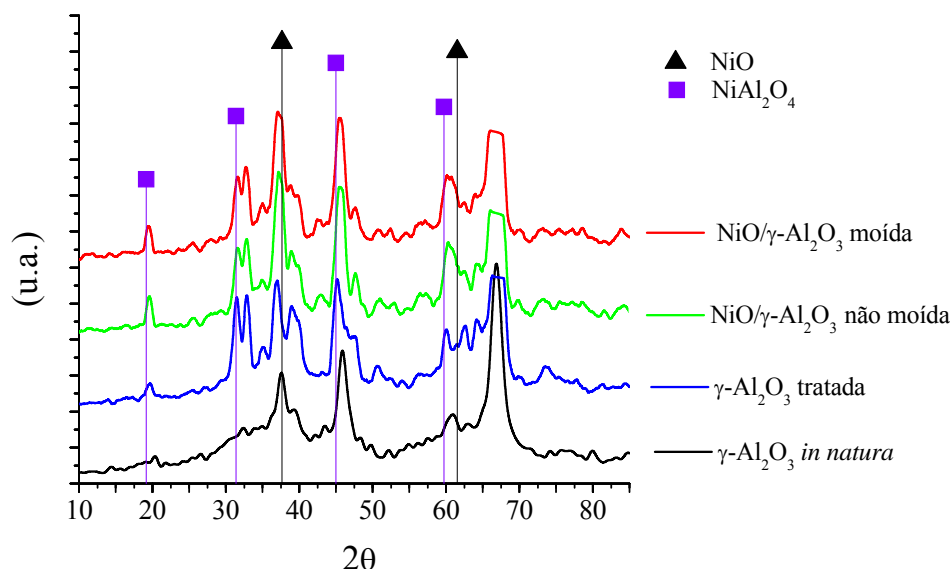


Figura 2.39 – Comparação dos difratogramas do suporte (γ -Al₂O₃) *in natura*, tratado termicamente, impregnado e calcinado com o precursor (NiO) não moído, e impregnado e calcinado com o precursor (NiO) moído.

A presença de NiO se constata segundo picos que surgiram após a calcinação em $2\theta = 37,2^\circ$ e $62,9^\circ$. A acentuação dos picos em $2\theta = 19,1^\circ$, $31,4^\circ$, $45,0^\circ$ e $59,7^\circ$ denota o surgimento de um espinélio, o aluminato de níquel, na forma de NiO.Al₂O₃ (ou NiAl₂O₄). Em picos cujos valores se aproximam dos acima citados, há também evidência da existência do espinélio, um pouco menos comum, NiO.5Al₂O₃ (ou NiAl₁₀O₁₆). Os espinélios citados são de difícil redução, costumando diminuir o teor de níquel aproveitável ao processo catalítico de reforma. O NiO costuma ser reduzido a 600°C e os espinélios, quando conseguem ser reduzidos, o fazem a 770°C (MALUF *et al.*, 2003; VALENTINI *et al.*, 2003). Não há grande variação na estrutura do pré-catalisador não moído e moído, conforme se pode observar de seus difratogramas comparados (Figura 2.40).

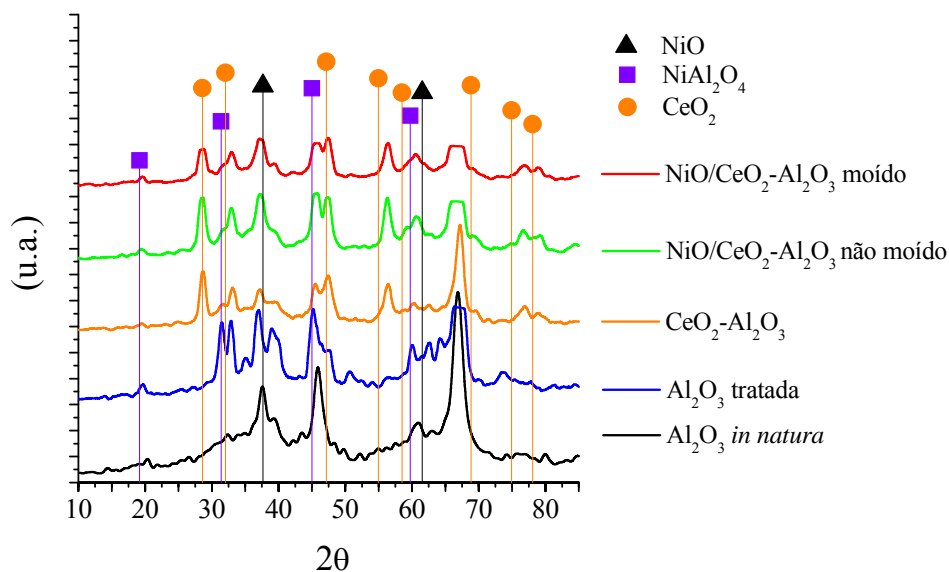


Figura 2.40 – Comparação dos difratogramas do suporte (γ -Al₂O₃) *in natura*, tratado termicamente, impregnado com o precursor (CeO₂), impregnado e calcinado com o precursor (NiO) não moído, e impregnado e calcinado com o precursor (NiO) moído.

Uma análise mais detalhada da Figura 2.40 permitiu identificar picos em $2\theta = 28,1^\circ$, $31,8^\circ$, $47,0^\circ$, $55,3^\circ$, $58,5^\circ$, $69,4^\circ$, $75,9^\circ$ e $78,5^\circ$ para o difratograma do suporte de cério-alumina, indicando a presença da estrutura fluorita, que advém do suporte céria. Na verdade, as intensidades desses picos está inclusive mais acentuadas, quando comparadas aos padrões da céria pura, reduzindo-se um pouco as intensidades relativas à presença da alumina. Isso levou a constatar que as duas fases persistem, não ocorrendo alteração sensível na estrutura cristalina.

Picos de baixa intensidade, em $2\theta = 28,5^\circ$ e $47,5^\circ$, no difratograma do NiO/CeO₂- γ -Al₂O₃, indicam que as partículas de céria estão muito dispersas. Permanecem picos em $2\theta = 37,3^\circ$ e $62,7^\circ$ referentes à presença do NiO (DAMYANOVA e BUENO, 2003).

2.4.1.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros IR²⁵ relativos às fases de preparação dos pré-catalisadores NiO/ γ -Al₂O₃ e NiO/CeO₂- γ -Al₂O₃ estão apresentados de forma conjunta na Figuras 2.41 e 2.42.

Através desses espectros IR, pôde-se observar a presença de água de cristalização e de pontes de hidrogênio (OH⁻) (3.451 e 1.637 cm⁻¹), verificando-se também que a quantidade de água de cristalização (intensidade nos picos) diminui após o catalisador ser submetido ao pré-tratamento térmico. Não é detectável acentuada presença de grupos -NO₂ (1.631 cm⁻¹) e ânions nitrato (1.383 e 827 cm⁻¹), o que permite afirmar que a calcinação dos sais precursores foi efetiva.

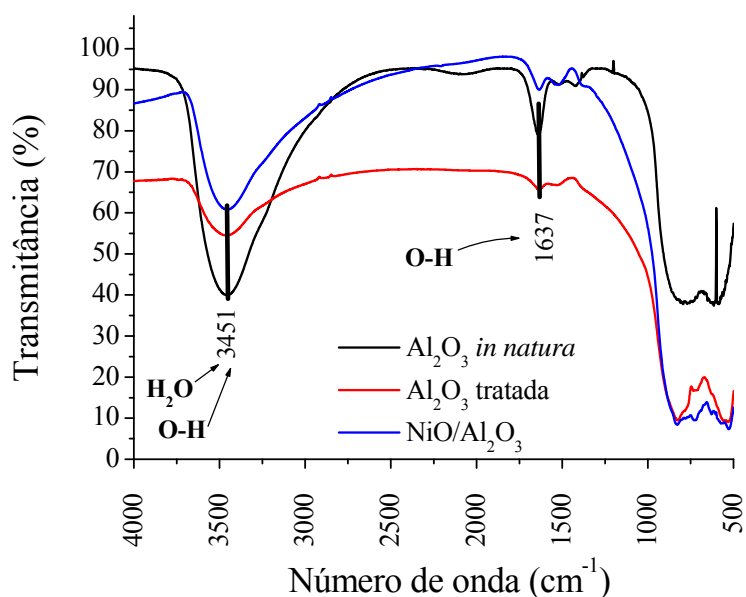


Figura 2.41 – Espectros IR superpostos das fases de preparação do pré-catalisador de NiO/ γ -Al₂O₃.

²⁵ Infrared.

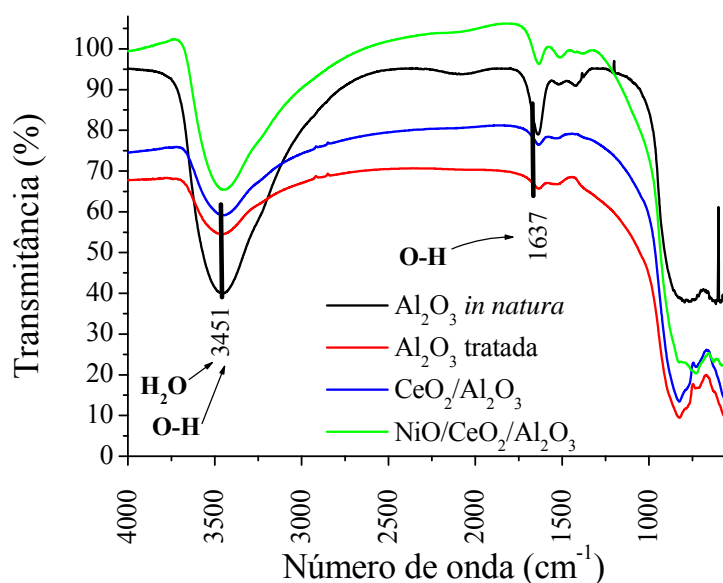


Figura 2.42 – Espectros IR superpostos das fases de preparação do pré-catalisador de $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

2.4.1.4 Fluorescência de raios-X (FRX)

A espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX ou XRF²⁶) é uma das técnicas analíticas mais utilizadas em geoquímica, prestando-se também à determinação de metais em forma de seus óxidos em catalisadores mássicos, uma vez que tais catalisadores assemelham-se a cerâmicas, se compactados. Em outras palavras, presta-se à determinação da composição química de compostos presentes nos catalisadores. Dentre os elementos possíveis de serem detectados, os mais favoráveis à determinação por FRX, em função de limites de detecção e abundância crustal, são Ba, Ce, Cr, Cu, Ga, La, Nb, Ni, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr. Os resultados da XRF sempre são de concentrações elementares totais. A XRF também pode ser útil na análise de amostras mineralizadas, para determinar elementos em concentração anômala (como os As, Sb, Bi, Ta, W).

Um dos principais atrativos da XRF é a relativa simplicidade de preparação da amostras já pulverizadas. A fusão das amostras com fundentes e o posterior resfriamento produz vidros. Esta forma de homogeneização da amostra facilita a determinação de elementos maiores e menores (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, Mn, Fe). A preparação direta de pastilhas prensadas a partir da amostras pulverizadas também é muito usada, mas encontra

²⁶ X-Ray Fluorescence.

aplicação mais frequente na determinação de elemento-traço. Os limites de detecção da XRF convencional, da ordem de alguns até dezenas de ppm, não são uniformes para todos os elementos. Elementos leves ($Z < 10$) não são analisados na XRF convencional e a baixa concentração de muitos elementos-traço (como os metais nobres) costuma impedir a sua determinação por esta técnica.

As análises de fluorescência de raios-X (FRX) foram realizadas no Núcleo de Estudos Geoquímicos (NEG), Laboratório de Isótopos Estáveis (LABISE), do Departamento de Geologia da UFPE.

Foram analisadas amostras do suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, do suporte dopado $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e do pré-catalisador de $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 – Resultado das análises de fluorescência de raios-X (valores percentuais) nos suportes $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ e no pré-catalisador $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Óxidos	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Al_2O_3	99,4	91,4	85,4
NiO	< 0,1	0,1	7,0
MgO			< 0,1
CeO_2		7,3	6,9
Na_2O	< 0,1	< 0,1	
SiO_2	0,4	1,0	0,2
SO_3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
K_2O	< 0,1	< 0,1	< 0,1
CaO	0,1	0,1	0,3
Fe_2O_3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Ga_2O_3	< 0,1	< 0,1	< 0,1
Total*	100,0	100,1	99,9

* Os valores apresentados nesta tabela são os resultados de detecção, originalmente com duas casas decimais, mas aqui apresentados com uma casa decimal, inferindo-se, portanto, haver ligeiros erros nesses.

Dos resultados obtidos, pode-se constatar que a presença de 7,0% de NiO confere ao catalisador a carga de 5,0% de níquel. Por sua vez, embora haja sido detectado 7,3% de CeO_2 no suporte $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, quando adicionado o NiO, a quantidade de CeO_2 passou a ser de 7,0% no $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, o que corresponde a 6,0% de CeO_2 neste (ou 5,0% de Ce). Os

resultados, portanto, confirmaram, com a certeza aproximada da análise de fluorescência de raios-X, a composição pretendida dos catalisadores formulados.

2.4.2 Caracterização das suspensões catalíticas

A caracterização das suspensões preparadas para recobrimento dos monólitos envolveu os seguintes procedimentos: determinação do tamanho das partículas do catalisador; estudo do ponto isoelétrico através do potencial zeta (ζ); avaliação do comportamento reológico (viscosidade); teste de sedimentação; secagem e calcinação da suspensão, com fins de observar a dispersão, área superficial do catalisador após uma segunda caracterização.

2.4.2.1 Tamanho das partículas

A estabilidade de uma suspensão depende de alguns fatores, que, por sua vez, são função da velocidade de sedimentação de uma partícula no seio de um fluido. Essa velocidade de sedimentação depende diretamente do coeficiente de arraste da lei de Stokes, que se aplica a uma partícula pequena e esférica em um meio muito diluído (equação 2.4). Para evitar a sedimentação, portanto, é necessário que a velocidade terminal seja a menor possível, o que, para um determinado sólido em suspensão se consegue ao se diminuir o tamanho da partícula para que a densidade do fluido se aproxime da densidade da partícula, bem como aumentando-se sua viscosidade.

$$v_s = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_p - \rho_f)}{\mu} \quad (2.4)$$

Foram avaliados os tamanhos das partículas de cada um dos catalisadores obtidos, procurando-se reduzir este tamanho a valores os menores possíveis, através de moagem apropriada (Apêndice F).

A medida do tamanho das partículas do pré-catalisador de NiO/ γ -Al₂O₃ foi realizada (Mastersizer 2000, Malvern) através de três tomadas (Apêndice F), tendo-se determinado que 90% das partículas teriam diâmetro de no máximo 24 μ m. Submetido o pré-catalisador a um moinho de bolas (Planetary Ball Mill PM 100), por 5 horas, a 400 rpm, invertendo-se a

rotação a cada 5 min, 90% das partículas do pré-catalisador alcançaram o diâmetro de no máximo 15 μm , tamanho necessário para as propriedades reológicas necessárias a um efetivo recobrimento dos monólitos (ALMEIDA *et al.*, 2010).

Quanto ao pré-catalisador de $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 90% das partículas teriam diâmetro de no máximo 32 μm , embora apenas uma medida tenha sido obtida com eficiência. O mesmo procedimento descrito no parágrafo anterior foi realizado, alcançando-se uma redução no diâmetro para no máximo 16 μm em 90% das partículas.

2.4.2.2 Ponto isoelétrico

Para se preparar uma suspensão estável, deve-se também evitar os fatores que naturalmente provocariam sua desestabilização, quais sejam a floculação e/ou aglomeração das partículas. Considerando-se que os suportes utilizados na preparação dos catalisadores foram óxidos, que costumam se carregar superficialmente em função do pH do meio da suspensão, foi necessário avaliar o ponto isoelétrico das suspensões preparadas para o recobrimento dos monólitos. O ponto isoelétrico ocorre quando a densidade de carga das partículas é zero. Acima deste ponto, as partículas carregam-se negativamente, e, abaixo, positivamente. Portanto, para que as partículas não se aglomerem, podendo vir a flocular ou sedimentar, é necessário se trabalhar com uma suspensão cujo pH seja o suficiente para afastar o meio da suspensão do ponto isoelétrico.

O potencial zeta (ζ) pode ser relacionado com a estabilidade das dispersões ou suspensões, indicando o grau de repulsão entre partículas adjacentes igualmente carregadas (HANAOR *et al.*, 2012).

Vallar *et al.* (1999) propuseram a relação entre o potencial zeta (ζ) e a estabilidade de uma suspensão (Figura 2.43).

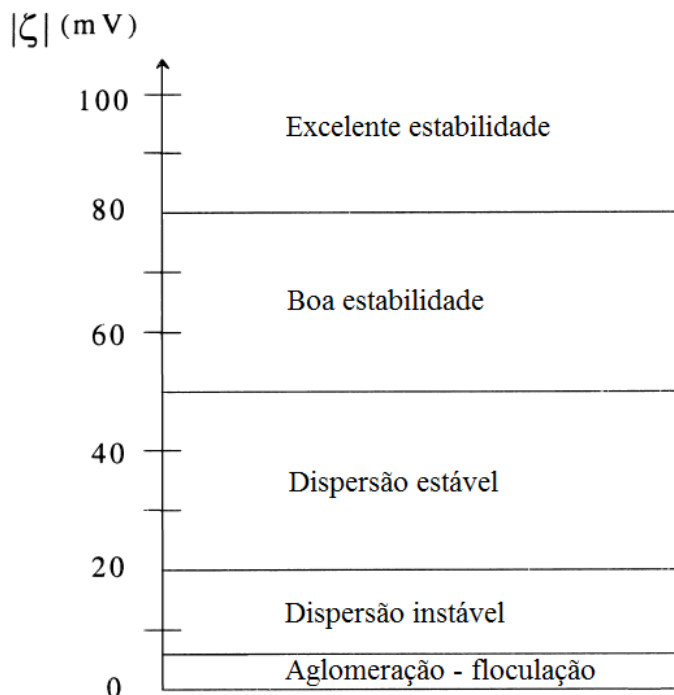


Figura 2.43 – Estabilidade de uma suspensão em função do potencial zeta (ζ).
Fonte: Vallar *et al.* (1999).

Uma vez que os pré-catalisadores formulados tiveram a dimensão de suas partículas reduzidas, foram preparadas suas suspensões para se determinar o ponto isoelétrico de cada pré-catalisador. As análises foram realizadas em um Zetasizer Nano Series (Malvern Instruments), usando-se soluções com pHs diferentes de ambos os catalisadores, a partir do que foram traçadas curvas pH *versus* potencial zeta (ζ) para cada pré-catalisador (Apêndice F). Para o pré-catalisador de níquel/alumina, o ponto isoelétrico foi verificado como correspondente ao pH = 8,5, e o maior valor de potencial zeta alcançado ficou em torno de 40 mV, para um pH = 4,0; para o pré-catalisador de níquel/céria-alumina, o ponto isoelétrico se verificou com o pH = 9,0, e o valor obtido do potencial zeta para o pH = 4,0 foi de cerca de 35 mV. Pela Figura 2.43, estes valores apontam para uma dispersão estável. Dessa forma, considerando-se que o pH da alumina coloidal, aditivo indicado para a formulação da suspensão (ALMEIDA *et al.*, 2010), é também 4,0, foram preparadas as suspensões de ambos os catalisadores com este pH.

2.4.2.3 Avaliação do comportamento reológico

Foram realizadas avaliações do comportamento reológico (reômetro AR 1500ex, TA Instruments) para cada suspensão preparada para recobrir os catalisadores, apenas para poder se constatar a reprodutibilidade dos resultados obtidos por Almeida *et al.* (2010), em função da técnica eleita para deposição dos catalisadores sobre monólitos. Comparam-se então os valores de capacidade de sedimentação das referidas suspensões sobre os sistemas microestruturados (monólitos), através das imersões realizadas, seguidas de retirada de excesso de suspensão por meio de centrífuga ajustada conforme as dimensões de cada monólito. A partir do reômetro, se pôde fazer duas caracterizações, relativas à viscosidade das suspensões, bem como suas estabilidades, medidas através de testes de sedimentação. Para a avaliação da viscosidade, deixou-se as suspensões de cada catalisador sob agitação por 24 horas. As viscosidades foram determinadas com 9 mL de suspensão. Quanto à avaliação da estabilidade, usou-se uma proveta graduada, adicionando-se 25 mL da suspensão e observando-se o deslocamento do líquido sobrenadante na interface durante 24 h. Concluiu-se que os resultados confirmaram, por reprodutibilidade, os já apresentados por Almeida *et al.* (2010), dispensando-se sua apresentação neste trabalho.

2.4.2.4 Análise textural

Também foi realizada análise de área específica superficial e porosidade pelo método B.E.T. para as suspensões catalíticas preparadas.

Os valores determinados da área superficial, do volume de poros e microporos e do diâmetro médio dos poros, para as duas suspensões catalíticas estão apresentados na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Resultados da análise de B.E.T. para as suspensões catalíticas

Suspensão	Área B.E.T. (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)	Volume de poros (cm ³ /g)
NiO(5,0% em massa de Ni)/ γ -Al ₂ O ₃	55	184	0,30
NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO ₂ - γ -Al ₂ O ₃	65	183	0,39

No caso da suspensão NiO(5,0% em massa de Ni)/ γ -Al₂O₃, houve um ganho de área superficial e, no caso da suspensão NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO₂- γ -Al₂O₃, praticamente o valor se manteve. Quanto ao tamanho e volume de poros, houve um ganho maior, comparado aos valores da Tabela 2.5.

Possivelmente isso se deve à presença de alumina coloidal na suspensão, conferindo novas propriedades texturais ao material pré-catalítico.

2.4.3 Caracterização dos monólitos

Finalmente, para caracterizar os monólitos, antes e após impregnação com a suspensão de cada catalisador obtido, foram realizadas as seguintes análises: avaliação da carga depositada; teste de aderência; análises texturais; microscopia óptica; microscopia eletrônica de varredura.

2.4.3.1 Avaliação da carga depositada

Para avaliar a carga depositada, foram consideradas as massas aderidas em cada imersão para cada monólito, de maneira que se alcançasse a carga proposta para o monólito em questão. Essas avaliações levaram em consideração também o tipo de catalisador com que foi recoberto cada monólito.

Representações, em tabelas e gráficos, da eficiência das adesões em cada imersão, bem como da soma das massas relacionadas com o número de imersões necessário para se alcançar a carga total por área, em função das dimensões de cada monólito e do tipo de catalisador, foram sugeridas e apresentadas.

Constatou-se que, dependendo da carga total por área específica, assim como do tipo de suspensão de catalisador utilizada, foram necessários entre 3 ou 4 imersões dos monólitos (Figuras 2.36 e 2.37).

2.4.3.2 Testes de aderência

Os testes foram realizados tomando-se cada monólito e mergulhando-o em éter de petróleo (em que os catalisadores preparados são insolúveis), dentro de um frasco apropriado, fechado e com uma abertura mínima de escape de gases. Este frasco contendo o monólito foi colocado em ultrassom por 30 minutos em condições severas. Ao final do teste, o monólito era retirado e pesado, comparando-se sua massa com a massa inicial do mesmo antes do teste. Verificou-se a diferença de massa perdida e registrou-se como massa não efetivamente aderida.

Tais testes permitiram concluir que a aderência alcançada, para qualquer dos catalisadores concebidos, foi de mais de 95,0% na maior parte dos casos, havendo pouquíssimos casos em que a aderência chegou a um mínimo de 92%, permitindo-se concluir que a técnica empregada para o recobrimento dos monólitos construídos obteve sucesso.

2.4.3.3 Análise textural

Também foi realizada análise de área específica superficial e porosidade pelo método B.E.T. para os monólitos preparados, utilizando-se, para isso, de aparato apropriado para conter monólitos de 16 mm de diâmetro (\varnothing) por 3 cm de altura (h). O aparato foi um bulbo de vidro preparado para ser utilizado quando das análises texturais, com o diâmetro de 16 mm (Figura 2.44).



Figura 2.44 – Bulbo de vidro contendo um monólito de 16 mm de diâmetro e 3 cm de altura.

Os valores determinados da área superficial, do volume de poros e microporos e do diâmetro médio dos poros, para os monólitos recobertos com as duas suspensões pré-catalíticas estão apresentados na Tabela 2.8.

Tabela 2.8 – Resultados da análise de B.E.T. (monólitos de $\varnothing = 16$ mm, $h = 3$ cm)

Monólito com	Área B.E.T. (m^2/g)	Diâmetro médio dos poros (\AA)	Volume de poros (cm^3/g)
NiO(5,0% em massa de Ni)/ γ - Al_2O_3	59	146	0,29
NiO(5,0% em massa de Ni)/ CeO_2 - γ - Al_2O_3	62	157	0,40

Pode-se agora avaliar a perda de área específica e o aumento no diâmetro médio e no volume de poros para ambos os catalisadores, desde o início de sua preparação até o recobrimento nos monólitos concebidos (Figuras 2.45 a 2.47).

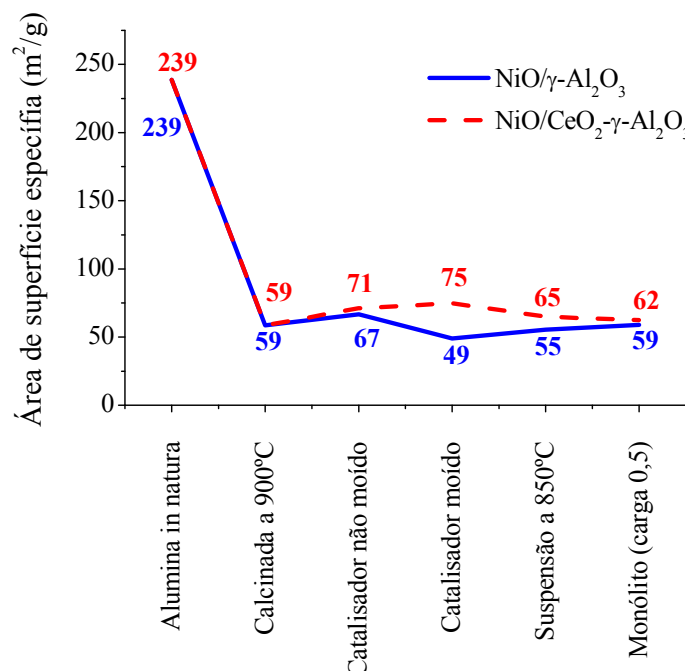


Figura 2.45 – Variação da área de superfície específica (B.E.T.) (m^2/g) durante o processo de preparação dos pré-catalisadores de NiO(5,0% em massa de Ni)/ γ - Al_2O_3 e de NiO(5,0% em massa de Ni)/ CeO_2 - γ - Al_2O_3 e recobrimento dos monólitos com carga 0,5 mg/cm^2 .

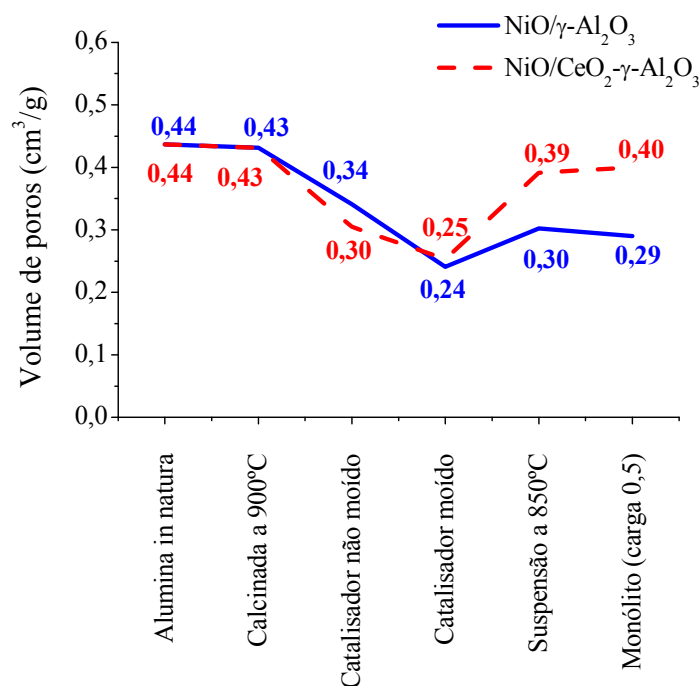


Figura 2.46 – Variação do volume de poros (m³/g) durante o processo de preparação dos pré-catalisadores de NiO(5,0% em massa de Ni)/γ-Al₂O₃ e de NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO₂-γ-Al₂O₃ e recobrimento dos monólitos com carga 0,5 mg/cm².

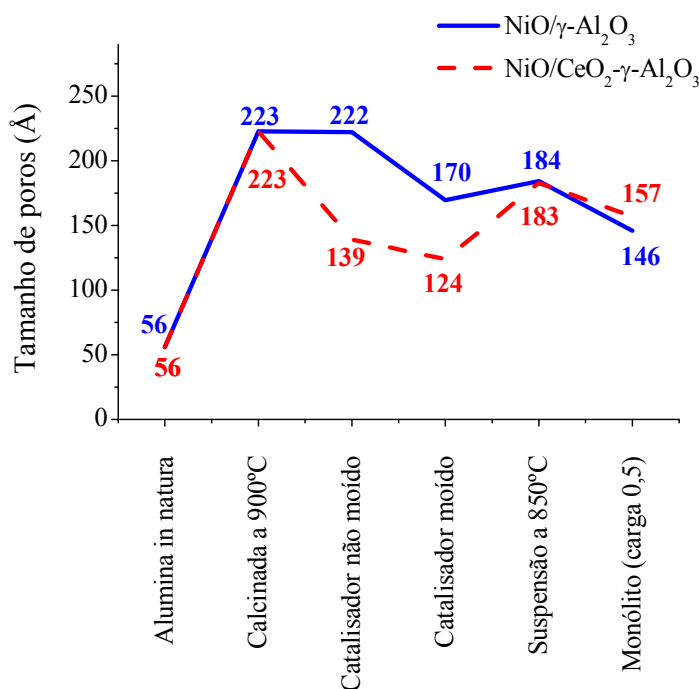


Figura 2.47 – Variação do tamanho dos poros (Å) durante o processo de preparação do pré-catalisador de NiO(5,0% em massa de Ni)/γ-Al₂O₃ e de NiO(5,0% em massa de Ni)/CeO₂-γ-Al₂O₃ e recobrimento dos monólitos com carga 0,5 mg/cm².

Através de análise textural, avaliando-se isotermas de B.E.T., observou-se que a alumina *in natura* perdeu muito de sua área específica ao ser tratada termicamente, sugerindo uma mudança de fase para a delta-alumina (STUMPF *et al.*, 1950), embora o mesmo tratamento térmico haja provocado o aumento do diâmetro médio dos poros da alumina (de 56 Å para 223 Å). Por sua vez, a análise textural (B.E.T.) dos monólitos calcinados permitiu observar um ligeiro ganho na área superficial do catalisador impregnado (em torno de 60 m²/g), mas uma diminuição no diâmetro médio dos poros (150 Å), devendo-se este fato possivelmente à presença da alumina coloidal (suspensão catalítica). O volume de poros sofreu redução em ambos os pré-catalisadores, primeiro em função da calcinação, que provoca a dilatação da alumina com consequente redução do volume de poros, e, em seguida, em função da redução do tamanho das partículas através de moagem. Na preparação das suspensões catalíticas, a adição de alumina coloidal mascara os resultados dos volumes de poros, fazendo com que seus valores sejam aumentados.

2.4.3.4 Microscopia óptica

Os monólitos, depois de recobertos com o material catalítico e calcinados, foram avaliados através de microscopia óptica (Leica M165C acoplada a sistema computadorizado, programa LAS V3.6).

A microscopia ótica permitiu avaliar a forma de deposição das suspensões catalíticas sobre os monólitos, conforme a posição relativa (centro e periferia), bem como com respeito à carga de suspensão impregnada por área específica.

Nas Figuras 2.48 e 2.49, podem ser vistos os efeitos da carga de material sobre a superfície do monólito (que fora aberto para que se pudesse realizar as referidas imagens), tanto na borda do monólito, quanto em seu centro, longitudinalmente falando. Os monólitos foram abertos e as fotografias foram realizadas da lâmina lisa, em que parte do material catalítico aderiu. A superfície não coberta da lâmina lisa corresponde à região onde se tocam as lâminas lisa e ondulada.



Figura 2.48 – Catalisador recobrindo a região da borda da lâmina lisa de um monólito. Ampliação de 4 vezes.

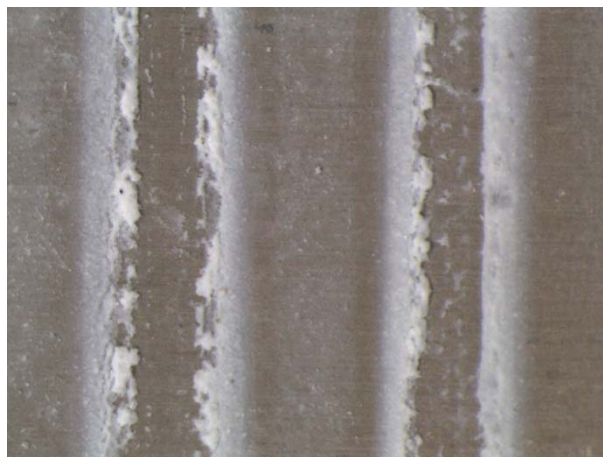


Figura 2.49 – Catalisador recobrindo a região do centro longitudinal da lâmina lisa de um monólito. Ampliação de 4 vezes.

2.4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura permite ter-se um conhecimento detalhado da superfície de um sólido. Neste método de caracterização, uma pequena amostra do sólido que se quer analisar é varrida com um padrão de rastreamento por um feixe de elétrons energéticos, utilizando-se para isso um microscópio eletrônico.

O equipamento utilizado para a realização deste tipo de análise foi um Hitachi S2700, com uma câmara que pode acomodar espécies de até 150 mm, sob alto vácuo, com resolução de 3,0 nm e uma ampliação de 5 a 300.000 vezes.

A microscopia eletrônica de varredura, por sua vez, tornou possível se observar que a superfície da liga metálica de Fecralloy® se altera sensivelmente ao ser submetida à calcinação concernente ao método de preparação dos monólitos, ao promover a eflorescência de óxido de alumínio em forma de camadas rugosas, favorecendo a deposição das suspensões catalíticas que contêm alumina (compare as Figuras 2.50 e 2.51).

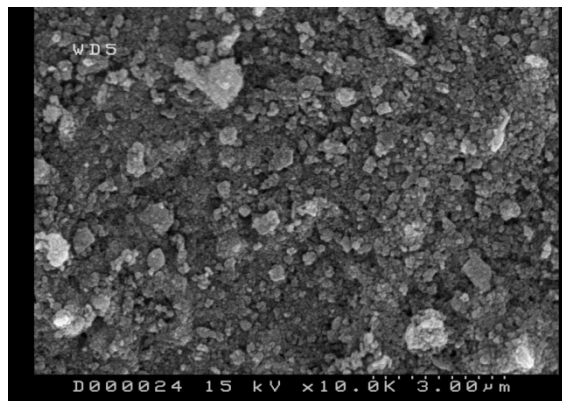


Figura 2.50 – Liga de Fecralloy® utilizada na concepção dos monólitos.



Figura 2.51 – Liga de Fecralloy® calcinada a 900°C por 22 h.

A microscopia eletrônica também permitiu observar a forma de dispersão dessas suspensões, após calcinação, sobre os referidos monólitos (Figuras 2.52 a 2.54).



Figura 2.52 – Micrografia eletrônica a 1000 vezes (pré-catalisador de NiO/CeO₂-γ-Al₂O₃ sobre Fecralloy®). Região destacada apresentada na Figura 2.53.

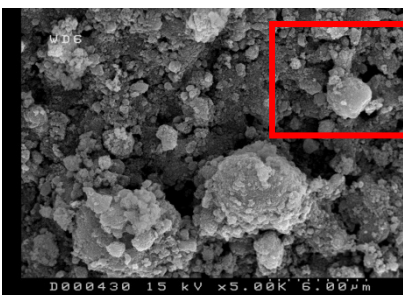


Figura 2.53 – Micrografia eletrônica a 5000 vezes (pré-catalisador de NiO/CeO₂-γ-Al₂O₃ sobre Fecralloy®). Região destacada apresentada na Figura 2.54.

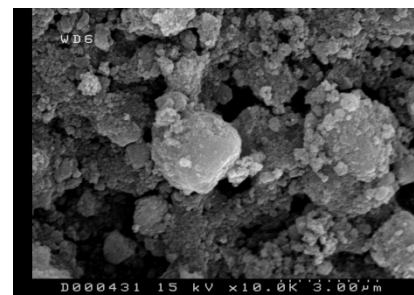


Figura 2.54 – Micrografia eletrônica a 10000 vezes (pré-catalisador de NiO/CeO₂-γ-Al₂O₃ sobre Fecralloy®).

É possível admitir que haja catalisador impregnado sobre a superfície do Fecralloy®, uma vez que a superfície isenta do catalisador se apresenta como na Figura 2.51.

2.5 CONCLUSÕES

A formulação dos catalisadores preparados foi eficaz no que diz respeito a diversos aspectos. Primeiramente, pode-se comentar sobre a carga nominal de fase ativa que se pretendia para ambos, de 5,0% em massa de níquel metálico, e, em segundo lugar, sobre a carga de 6,0% em massa que também se pretendia para a composição de CeO_2 em um dos catalisadores. Estes valores, pelo que sugere a análise de fluorescência de raios-X (FRX, Tabela 2.6), foi alcançado com certa precisão.

As análises de raios-X (DRX) permitiram constatar que não há indicação de que a calcinação dos suportes tenha provocado a transformação da gama-alumina em outra estrutura tal qual a delta-alumina (Figura 2.38). Por sua vez, a formação das espécies correspondentes ao NiO e ao CeO_2 pode ser detectada nitidamente através das Figuras 2.39 e 2.40. As intensidades dos picos correspondentes à fluorita da céria formada se apresentam mais acentuadas, pelo que se pode depreender a persistência da presença das duas fases.

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) de ambos os catalisadores (Figuras 2.41 e 2.42), durante as etapas de suas preparações, também apontam para uma boa formulação dos mesmos, visto que não apresentaram picos correspondentes à existência dos nitratos precursores do níquel e do cério.

Análises da área específica superficial apontam para uma diminuição nesta, durante as etapas de preparação dos catalisadores (Tabela 2.5), entretanto tal diminuição se deu a valores que não comprometem o êxito das operações de reforma seca. O diâmetro médio dos poros aumentou, mas o volume destes permanece estável.

A preparação das suspensões catalíticas para recobrir os monólitos, apesar da presença da alumina coloidal, não alterou muito as propriedades estruturais dos catalisadores (Tabela 2.7).

Os monólitos foram concebidos, montados, estruturados e recobertos com os catalisadores a serem avaliados. As análises por que passaram permitiu constatar que os valores da área superficial (B. E. T.), do volume de poros e do diâmetro médio de poros também não se alterou significativamente (Tabela 2.8). Testes de aderência foram realizados, visando a avaliação da resistência mecânica dos monólitos, obtendo-se valores de perda de

massa (catalítica) de no máximo 8%. Microscopias ópticas e eletrônicas de varredura complementaram as análises, permitindo se verificar os efeitos de borda no recobrimento dos monólitos, bem como a eflorescência da alumina formada no aço Fecralloy® por ocasião de sua calcinação, conferindo-lhe maior capacidade de deposição das suspensões catalíticas.

2.6 REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACIFICO, J. A.; LIMA FILHO, N. M. **Kinetic evaluation of methane-carbon dioxide reforming process based on the reaction steps.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **47** (14), 4617-4622, 2008.

AJMERA, S. K.; DELATTRE, C.; SCHMIDT, M. A.; JENSEN, K. F. **Microfabricated differential reactor for heterogeneous gas phase catalyst testing.** Journal of Catalysis, **209** (2), 401-412, 2002.

ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. **Fischer-Tropsch synthesis in microchannels.** Chemical Engineering Journal, **167** (2-3), 536-544, 2011.

ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. **Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors.** Studies in Surface Science and Catalysis, **175**, 25-33, 2010.

ALMEIDA, L. C.; GONZALEZ, O.; SANZ, O.; PAUL, A.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. **Fischer-Tropsch catalyst deposition on metallic structured supports.** Studies in Surface Science and Catalysis, **167**, 79-84, 2007.

ALMEIDA, L. C.; SANZ, O.; D'OLHABERRIAGUE, J.; YUNES, S.; MONTES, M. **Microchannel reactor for Fischer-Tropsch synthesis: adaptation of a commercial unit for testing microchannel blocks.** Fuel, **110**, 171-177, 2013.

AMIN, A. M.; CROISET, E.; EPLING, W. **Review of methane catalytic cracking for hydrogen production.** International Journal of Hydrogen Energy, **36** (4), 2904-2935, 2011.

ANJIER, J. L.; ROBERSON, M. L.; ATCHISON, W. E. **Bayer process production of alumina hydrate:** Google Patents, 1985

ARAI, H.; YAMADA, T.; EGUCHI, K.; SEIYAMA, T. **Catalytic combustion of methane over various perovskite-type oxides.** Applied Catalysis, **26** (1-2), 265-276, 1986.

BAE, J. M.; AHMED, S.; KUMAR, R.; DOSS, E. **Microchennel development for autothermal reforming of hydrocarbon fuels.** Journal of Power Sources, **139** (1-2), 91-95, 2005.

BARBIER, J. **Deactivation of reforming catalysts by coking - a review.** Applied Catalysis, **23** (2), 225-243, 1986.

BARRAULT, J.; ALOUCHE, A.; PAULBONCOUR, V.; HILAIRE, L.; PERCHERONGUEGAN, A. **Influence of the support on the catalytic properties of nickel ceria in carbon-monoxide and benzene hydrogenation.** Applied Catalysis, **46** (2), 269-279, 1989.

BARTHOLOMEW, C. H. **Carbon deposition in steam reforming and methanation.** Catalysis Reviews-Science and Engineering, **24** (1), 67-112, 1982.

BAYER, K. J. **Process of obtaining alumina.** US382505, 1888.

BENZ, K.; JACKEL, K. P.; REGENAUER, K. J.; SCHIEWE, J.; DRESE, K.; EHRFELD, W.; HESSEL, V.; LOWE, H. **Utilization of micromixers for extraction processes.** Chemical Engineering & Technology, **24** (1), 11-17, 2001.

BERGH, S.; GUAN, S. H.; HAGEMEYER, A.; LUGMAIR, C.; TURNER, H.; VOLPE, A. F.; WEINBERG, W. H.; MOTT, G. **Gas phase oxidation of ethane to acetic acid using high-throughput screening in a massively parallel microfluidic reactor system.** Applied Catalysis A: General, **254** (1), 67-76, 2003.

BODIS, J. **Preparation and characterization of supported rhodium catalysts in REPPE reactions.** Revista de Chimie, **56** (10), 1062-1065, 2005.

BOYANO, A.; LAZARO, M. J.; CRISTIANI, C.; MALDONADO-HODAR, F. J.; FORZATTI, P.; MOLINER, R. **A comparative study of V_2O_5/AC and V_2O_5/Al_2O_3 catalysts for the selective catalytic reduction of NO by NH_3 .** Chemical Engineering Journal, **149** (1-3), 173-182, 2009.

CATALUÑA, R.; BAIBICH, I. M.; DALLAGO, R. M.; PICININI, C.; MARTÍNEZ-ARIAS, A.; SORIA, J. **Caracterização de catalisadores $Cu/CeO_2/Al_2O_3$ por redução a temperatura programada e atividade para oxidação de CO.** Química Nova, **24**, 55-59, 2001.

CHEN, I.; LIN, S. Y.; SHIUE, D. W. **Calcination of nickel alumina catalysts.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **27** (6), 926-929, 1988.

CHEN, S. L.; ZHANG, H. L.; HU, J.; CONTESCU, C.; SCHWARZ, J. A. **Effect of alumina supports on the properties of supported nickel-catalysts.** Applied Catalysis, **73** (2), 289-312, 1991.

CHEN, Y. G.; REN, J. **Conversion of methane and carbon dioxide into synthesis gas over alumina-supported nickel catalysts - effect of $Ni-Al_2O_3$ interactions.** Catalysis Letters, **29** (1-2), 39-48, 1994.

CHEN, Y. Z.; WANG, Y. Z.; XU, H. Y.; XIONG, G. X. **Efficient production of hydrogen from natural gas steam reforming in palladium membrane reactor.** Applied Catalysis B: Environmental, **81** (3-4), 283-294, 2008.

CHOI, S. O.; AHN, I. Y.; MOON, S. H. **Effect of CeO₂-addition sequence on the performance of CeO₂-modified Ni/Al₂O₃ catalyst in autothermal reforming of iso-octane.** Korean Journal of Chemical Engineering, **26** (5), 1252-1258, 2009.

CHOUDHARY, V. R.; MAMMAN, A. S. **Energy efficient conversion of methane to syngas over NiO-MgO solid solution.** Applied Energy, **66** (2), 161-175, 2000.

CHOUDHARY, V. R.; MONDAL, K. C.; CHOUDHARY, T. V. **Oxy-methane reforming over high temperature stable NiCoMgCeOx and NiCoMgOx supported on zirconia-hafnia catalysts: accelerated sulfur deactivation and regeneration.** Catalysis Communications, **8** (3), 561-564, 2007.

CHRISTENSEN, K. O.; CHEN, D.; LODENG, R.; HOLMEN, A. **Effect of supports and Ni crystal size on carbon formation and sintering during steam methane reforming.** Applied Catalysis A: General, **314** (1), 9-22, 2006.

CHRISTIAN; MITCHELL, M.; KIM, D. P.; KENIS, P. J. A. **Ceramic microreactors for on-site hydrogen production.** Journal of Catalysis, **241** (2), 235-242, 2006.

COMMENGE, J. M.; FALK, L.; CORRIOU, J. P.; MATLOSZ, M. **Optimal design for flow uniformity in microchannel reactors.** AIChE Journal, **48** (2), 345-358, 2002.

CONSTANTINO, V. R. L.; ARAKI, K.; DE OLIVEIRA, D. D. S. E. W. **Preparation of aluminum compounds from bauxite: Considerations about some aspects involved in a didactic experiment.** Química Nova, **25** (3), 490-498, 2002.

CORDERO, R. L.; AGUDO, A. L. **Effect of water extraction on the surface properties of Mo/Al₂O₃ and NiMo/Al₂O₃ hydrotreating catalysts.** Applied Catalysis A: General, **202** (1), 23-35, 2000.

COURSON, C.; UDRON, L.; SWIERCZYNSKI, D.; PETIT, C.; KIENNEMANN, A. **Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts - tests for dry reforming of methane.** Catalysis Today, **76** (1), 75-86, 2002.

CRACIUN, R.; DANIELL, W.; KNOZINGER, H. **The effect of CeO₂ structure on the activity of supported Pd catalysts used for methane steam reforming.** Applied Catalysis A: General, **230** (1-2), 153-168, 2002.

CYBULSKI, A.; STANKIEWICZ, A.; ALBERS, R. K. E.; MOULIJN, J. A. **Monolithic reactors for fine chemicals industries: a comparative analysis of a monolithic reactor and a mechanically agitated slurry reactor.** Chemical Engineering Science, **54** (13-14), 2351-2358, 1999.

DAL SANTO, V.; GALLO, A.; NALDONI, A.; GUIDOTTI, M.; PSARO, R. **Bimetallic heterogeneous catalysts for hydrogen production.** Catalysis Today, **197** (1), 190-205, 2012.

DAMYANOVA, S.; BUENO, J. M. C. **Effect of CeO₂ loading on the surface and catalytic behaviors of CeO₂-Al₂O₃-supported Pt catalysts.** Applied Catalysis A: General, **253** (1), 135-150, 2003.

DAN, M.; LAZAR, M. D.; REDNIC, V.; ALMASAN, V. **Methane steam reforming over Ni/Al₂O₃ promoted by CeO₂ and La₂O₃.** *Revue Roumaine De Chimie*, **56** (6), 643+, 2011.

DAN, M.; MIHET, M.; BIRIS, A. R.; MARGINEAN, P.; ALMASAN, V.; BORODI, G.; WATANABE, F.; BIRIS, A. S.; LAZAR, M. D. **Supported nickel catalysts for low temperature methane steam reforming: comparison between metal additives and support modification.** *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, **105** (1), 173-193, 2012.

DANTAS, S. C.; ESCRITORI, J. C.; SOARES, R. R.; HORI, C. E. **Ni/CeZrO₂-based catalysts for H₂ production.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, **167**, 487-492, 2007.

DANTAS, S. C.; ESCRITORI, J. C.; SOARES, R. R.; HORI, C. E. **Effect of different promoters on Ni/CeZrO₂ catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane.** *Chemical Engineering Journal*, **156** (2), 380-387, 2010.

DE ANDRES, J. M.; NARROS, A.; RODRIGUEZ, M. E. **Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: effect of alumina as a primary catalyst.** *Fuel Processing Technology*, **92** (3), 433-440, 2011.

DE SOUZA, A. E. M.; MACIEL, L. J. L.; DE LIMA, N. M.; DE ABREU, C. A. M. **Catalytic activity evaluation for hydrogen production via autothermal reforming of methane.** *Catalysis Today*, **149** (3-4), 413-417, 2010.

DELANNAY, F. **Characterization of heterogeneous catalysts.** New York: M. Dekker, 1984

DELSMAN, E. R.; DE CROON, M. H. J. M.; KRAMER, G. J.; COBDEN, P. D.; HOFMANN, C.; COMINOS, V.; SCHOUTEN, J. C. **Experiments and modelling of an integrated preferential oxidation-heat exchanger microdevice.** *Chemical Engineering Journal*, **101** (1-3), 123-131, 2004.

DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M. **Influence of calcium content in Ni/CaO/gamma-Al₂O₃ catalysts for CO₂-reforming of methane.** *Catalysis Today*, **85** (1), 59-68, 2003.

DISKIN, A. M.; CUNNINGHAM, R. H.; ORMEROD, R. M. Z. **The oxidative chemistry of methane over supported nickel catalysts.** *Catalysis Today*, **46** (2-3), 147-154, 1998.

DOLLIMORE, D.; GAMLEN, G. A.; TAYLOR, T. J. **The mass-spectrometric and thermogravimetric determination of rising temperature kinetic-parameters for the solid-state decomposition of nickel nitrate hexahydrate.** *Thermochimica Acta*, **51** (2-3), 269-276, 1981.

DOWDEN, D. A. **The catalytic effects of water and halogens on the alteration of catalyst surfaces.** *Progress in Catalyst Deactivation*, Algarve, Portugal, 54, (NATO Advanced Study Institutes Series), 281-314p, 1982.

DU, X. J.; ZHANG, D. S.; SHI, L. Y.; GAO, R. H.; ZHANG, J. P. **Coke- and sintering-resistant monolithic catalysts derived from in situ supported hydrotalcite-like films on Al wires for dry reforming of methane.** *Nanoscale*, **5** (7), 2659-2663, 2013.

EA, Portal. Extrusora Argentina S.R.L. **Historia, análisis y aplicaciones del aluminio:** Como se hace el aluminio. Disponível em <<http://extrusora-argentina.com.ar/frame1.htm>>. Acesso em 07 Ago 2013.

FEIO, L. S. F.; HORI, C. E.; DAMYANOVA, S.; NORONHA, F. B.; CASSINELLI, W. H.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. **The effect of ceria content on the properties of Pd/CeO₂/Al₂O₃ catalysts for steam reforming of methane.** Applied Catalysis A: General, **316** (1), 107-116, 2007.

FERREIRA-APARICIO, P.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. **Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts.** Applied Catalysis A: General, **148** (2), 343-356, 1997.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; ÓRGÃO, J. M.; LEMOS, F.; GUISNET, M. **Catálise heterogênea.** 2.^a ed. Lisboa. 2007. 548 p.

FOO, S. Y.; CHENG, C. K.; NGUYEN, T. H.; ADESINA, A. A. **Kinetic study of methane CO₂ reforming on Co-Ni/Al₂O₃ and Ce-Co-Ni/Al₂O₃ catalysts.** Catalysis Today, **164** (1), 221-226, 2011.

FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. **Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions.** Journal of Power Sources, **87** (1-2), 28-38, 2000.

GALETTI, A. E.; GOMEZ, M. F.; ARRUA, L. A.; ABELLO, M. C. **Ethanol steam reforming over Ni/ZnAl₂O₄-CeO₂. Influence of calcination atmosphere and nature of catalytic precursor.** Applied Catalysis A: General, **408** (1-2), 78-86, 2011.

GANLEY, J. C.; RIECHMANN, K. L.; SEEBAUER, E. G.; MASEL, R. I. **Porous anodic alumina optimized as a catalyst support for microreactors.** Journal of Catalysis, **227** (1), 26-32, 2004.

GARCIA-DIEGUEZ, M.; PIETA, I. S.; HERRERA, M. C.; LARRUBIA, M. A.; MALPARTIDA, I.; ALEMANY, L. J. **Transient study of the dry reforming of methane over Pt supported on different gamma-Al₂O₃.** Catalysis Today, **149** (3-4), 380-387, 2010.

GARCIA-RIO, L.; LEIS, J. R.; MEJUTO, J. C.; PEREZ-LORENZO, M. **Microemulsions as microreactors in physical organic chemistry.** Pure and Applied Chemistry, **79** (6), 1111-1123, 2007.

GAVALAS, G. R.; PHICHITKUL, C.; VOECKS, G. E. **Structure and activity of NiO/ α -Al₂O₃ and NiO/ZrO₂ calcined at high temperatures.** Journal of Catalysis, **88**, 54-64, 1984.

GOERKE, O.; PFEIFER, P.; SCHUBERT, K. **Water gas shift reaction and selective oxidation of CO in microreactors.** Applied Catalysis A: General, **263** (1), 11-18, 2004.

GONZALEZ-DELACRUZ, V. M.; TERNERO, F.; PERENIGUEZ, R.; CABALLERO, A.; HOLGADO, J. P. **Study of nanostructured Ni/CeO₂ catalysts prepared by combustion synthesis in dry reforming of methane.** Applied Catalysis A: General, **384** (1-2), 1-9, 2010.

GOODFELLOW, Portal. **Fecralloy® - Iron/Chromium - Foil: Fecralloy® - Iron/Chromium - Foil.** Disponível em <http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4.php?ewd_token=Llgq8upCIwZS0K4AodOcpUj40LPaJ&n=LZPZmIWLNrALCyjQ9MIROWi1VwqWql>. Acesso em 03 Set 2013.

GROPPI, G.; IBASHI, W.; TRONCONI, E.; FORZATTI, P. **Structured reactors for kinetic measurements in catalytic combustion.** Chemical Engineering Journal, **82** (1-3), 57-71, 2001.

GUDLAVALLETI, S.; ROS, T.; LIEFTINK, D. **Thermal sintering studies of an autothermal reforming catalyst.** Applied Catalysis B-Environmental, **74** (3-4), 251-260, 2007.

GUINET, M.; CERQUEIRA, H. S.; FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Desactivação e regeneração de catalisadores.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 2008. 377 p.

HAAS-SANTO, K.; FICHTNER, M.; SCHUBERT, K. **Preparation of microstructure compatible porous supports by sol-gel synthesis for catalyst coatings.** Applied Catalysis A: General, **220** (1-2), 79-92, 2001.

HAMAKAWA, S.; SHIOZAKI, R.; HAYAKAWA, T.; SUZUKI, K.; MURATA, K.; TAKEHIRA, K.; KOIZUMI, M.; NAKAMURA, J.; UCHIJIMA, T. **Partial oxidation of methane to synthesis gas using Ni/Ca_{0.8}Sr_{0.2}TiO₃ anode catalyst.** Journal of the Electrochemical Society, **147** (3), 839-844, 2000.

HANAOR, D.; MICHELAZZI, M.; LEONELLI, C.; SORRELL, C. C. **The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO₂.** Journal of the European Ceramic Society, **32** (1), 235-244, 2012.

HASWELL, S. J.; SKELTON, V. **Chemical and biochemical microreactors.** TrAC Trends in Analytical Chemistry, **19** (6), 389-395, 2000.

HE, P.; HASWELL, S. J.; FLETCHER, P. D. I.; KELLY, S. M.; MANSFIELD, A. **Acetylation of alcohols and phenols using continuous-flow, tungstosilicic acid-supported, monolith microreactors with scale-up capability.** Journal of Flow Chemistry, **2** (2), 47-51, 2012.

HOANG, D. L.; CHAN, S. H.; DING, O. L. **Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support.** Chemical Engineering Journal, **112** (1-3), 1-11, 2005.

HOANG, D. L.; CHAN, S. H.; DING, O. L. **Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support.** Journal of Power Sources, **159** (2), 1248-1257, 2006.

INUI, T. **Rapid catalytic reforming of methane with CO₂ and its application to other reactions.** Applied Organometallic Chemistry, **15** (2), 87-94, 2001.

INUI, T.; SAIGO, K.; FUJII, Y.; FUJIOKA, K. **Catalytic combustion of natural gas as the role of on-site heat supply in rapid catalytic CO₂-H₂O reforming of methane.** Catalysis Today, **26** (3-4), 295-302, 1995.

JENSEN, K. F. **Microreaction engineering - is small better?** Chemical Engineering Science, **56** (2), 293-303, 2001.

JENSEN, M. B.; MORANDI, S.; PRINETTO, F.; OLAFSEN SJÅSTAD, A.; OLSBYE, U.; GHIOTTI, G. **FT-IR characterization of supported Ni-catalysts: influence of different supports on the metal phase properties.** Catalysis Today, **197**, 38-49, 2012.

KHINAST, J. G.; BAUER, A.; BOLZ, D.; PANARELLO, A. **Mass-transfer enhancement by static mixers in a wall-coated catalytic reactor.** Chemical Engineering Science, **58** (3-6), 1063-1070, 2003.

KIWI-MINSKER, L.; RENKEN, A. **Microstructured reactors for catalytic reactions.** Catalysis Today, **110** (1-2), 2-14, 2005.

KNITTER, R.; LIAUW, M. A. **Ceramic microreactors for heterogeneously catalysed gas-phase reactions.** Lab on a Chip, **4** (4), 378-383, 2004.

KOCKMANN, N.; GOTTSPONER, M.; ROBERGE, D. M. **Scale-up concept of single-channel microreactors from process development to industrial production.** Chemical Engineering Journal, **167** (2-3), 718-726, 2011.

KOLB, G.; HESSEL, V. **Micro-structured reactors for gas phase reactions.** Chemical Engineering Journal, **98** (1-2), 1-38, 2004.

LAOSIRIPOJANA, N.; SUTTHISRIPOK, W.; ASSABUMRUNGRAT, S. **Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation.** Chemical Engineering Journal, **112** (1-3), 13-22, 2005.

LI, X. W.; ZHANG, J.; ZHENG, L. Q.; CHEN, B.; WU, L. Z.; LV, F. F.; DONG, B.; TUNG, C. H. **Microemulsions of N-alkylimidazolium ionic liquid and their performance as microreactors for the photocycloaddition of 9-substituted anthracenes.** Langmuir, **25** (10), 5484-5490, 2009.

LIANG, L.; LI, J. B.; LIN, H.; YANG, X. Z.; GUO, G. F.; HE, M. H. **Relation between porosity and permeability of ceramic membrane supports.** Aicam 2005, **11-12**, 39-42, 2006.

LISBOA, J. S.; TERRA, L. E.; SILVA, P. R. J.; SAITOVITCH, H.; PASSOS, F. B. **Investigation of Ni/Ce-ZrO₂ catalysts in the autothermal reforming of methane.** Fuel Processing Technology, **92** (10), 2075-2082, 2011.

LIU, D.-J. U.; VAN DEN BUSSCHE, N. U.; WINSTEAD, D., R.; (US) **Method of preparing a catalyst layer over a metallic surface of a recuperator.** WO 2002/034391 2001.

LOWE, H.; EHRFELD, W. **State-of-the-art in microreaction technology: concepts, manufacturing and applications**. *Electrochimica Acta*, **44** (21-22), 3679-3689, 1999.

LOWE, H.; HESSEL, V.; MUELLER, A. **Microreactors. Prospects already achieved and possible misuse**. *Pure and Applied Chemistry*, **74** (12), 2271-2276, 2002.

MACIEL, L. J. L.; SOUZA, A. E. Á. M.; CAVALCANTI-FILHO, V. O.; KNOECHELMANN, A.; ABREU, C. A. M. **Kinetic evaluation of the tri-reforming process of methane for syngas production**. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **101** (2), 407-416, 2010.

MACIEL, L. J. L.; SOUZA, A. E. Á. M.; VASCONCELOS, S. M.; KNOECHELMANN, A.; ABREU, C. A. M. **Dry reforming and partial oxidation of natural gas to syngas production**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, **167**, 469-474, 2007.

MAIA, T. A. **Desenvolvimento de catalisadores de cobalto suportados em matrizes de Al_2O_3 , CeO_2 e ZrO_2 para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor e oxidativa do etanol**, 175 p. p. São Carlos-SP, Universidade de São Paulo. 2007.

MAKARSHIN, L. L.; ANDREEV, D. V.; GRIBOVSKIY, A. G.; PARMON, V. N. **Influence of the microchannel plates design on the efficiency of the methanol steam reforming in microreactors**. *International Journal of Hydrogen Energy*, **32** (16), 3864-3869, 2007.

MALUF, S. S.; ASSAF, E. M.; ASSAF, J. M. **Catalisadores $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano**. *Química Nova*, **26**, 181-187, 2003.

MANYA, J. J.; SANCHEZ, J. L.; GONZALO, A.; ARAUZO, J. **Air gasification of dried sewage sludge in a fluidized bed: Effect of the operating conditions and in-bed use of alumina**. *Energy & Fuels*, **19** (2), 629-636, 2005.

MARQUES, M. P. C.; CABRAL, J. M. S.; FERNANDES, P. **Bioprocess scale-up: quest for the parameters to be used as criterion to move from microreactors to lab-scale**. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **85** (9), 1184-1198, 2010.

MCCARTY, J. G.; HOU, P. Y.; SHERIDAN, D.; WISE, H. **Reactivity of surface carbon on nickel-catalysts - temperature-programmed surface-reaction with hydrogen and water**. *Acs Symposium Series*, **202**, 253-282, 1982.

MEILLE, V.; PALLIER, S.; BUSTAMANTE, G. V. S. C.; ROUMANIE, M.; REYMOND, J. P. **Deposition of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ layers on structured supports for the design of new catalytic reactors**. *Applied Catalysis A: General*, **286** (2), 232-238, 2005.

MEN, Y.; GNASER, H.; ZAPF, R.; HESSEL, V.; ZIEGLER, C.; KOLB, G. **Steam reforming of methanol over $\text{Cu}/\text{CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in a microchannel reactor**. *Applied Catalysis A: General*, **277** (1-2), 83-90, 2004.

MOLINA, R.; PONCELET, G. **Alpha-alumina-supported nickel catalysts prepared from nickel acetylacetonate: a TPR study**. *Journal of Catalysis*, **173** (2), 257-267, 1998.

MONTOYA, J. A.; ROMERO-PASCUAL, E.; GIMON, C.; DEL ANGEL, P.; MONZON, A. **Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel.** *Catalysis Today*, **63** (1), 71-85, 2000.

MORANDI, S.; MANZOLI, M.; PRINETTO, F.; GHIOTTI, G.; GÉRARDIN, C.; KOSTADINOVA, D.; TICHIT, D. **Supported Ni catalysts prepared by intercalation of Layered Double Hydroxides: Investigation of acid-base properties and nature of Ni phases.** *Micropor. Mesopor. Mat.*, **147**, 178-187, 2012.

NANDINI, A.; PANT, K. K.; DHINGRA, S. C. **K-, CeO₂-, and Mn-promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for stable CO₂ reforming of methane.** *Applied Catalysis A: General*, **290** (1-2), 166-174, 2005.

NAVARRO, R. M.; ALVAREZ-GALVAN, M. C.; ROSA, F.; FIERRO, J. L. G. **Hydrogen production by oxidative reforming of hexadecane over Ni and Pt catalysts supported on Ce/La-doped Al₂O₃.** *Applied Catalysis A: General*, **297** (1), 60-72, 2006.

NICHIO, N.; CASELLA, M.; FERRETTI, O.; GONZALEZ, M.; NICOT, C.; MORAWECK, B.; FRET, R. **Partial oxidation of methane to synthesis gas. Behaviour of different Ni supported catalysts.** *Catalysis Letters*, **42** (1-2), 65-72, 1996.

NICHIO, N. N.; CASELLA, M. L.; FERRETTI, O. A. **Influence of the support and precursor compounds on the sintering and coking of supported nickel oxyreforming catalysts.** *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **66** (1), 27-32, 1999.

NIEUWLAND, P. J.; SEGERS, R.; KOCH, K.; VAN HEST, J. C. M.; RUTJES, F. P. J. T. **Fast scale-up using microreactors: pyrrole synthesis from micro to production scale.** *Organic Process Research & Development*, **15** (4), 783-787, 2011.

NOZAKI, T.; MUTO, N.; KADO, S.; OKAZAKI, K. **Dissociation of vibrationally excited methane on Ni catalyst - Part 1. Application to methane steam reforming.** *Catalysis Today*, **89** (1-2), 57-65, 2004.

OCSACHOQUE, M.; QUINCOCES, C. E.; GONZALEZ, M. G. **Effect of Rh addition on activity and stability over Ni/gamma-Al₂O₃ catalysts during methane reforming with CO₂.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, **167**, 397-402, 2007.

OUYANG, X.; BESSER, R. S. **Development of a microreactor-based parallel catalyst analysis system for synthesis gas conversion.** *Catalysis Today*, **84** (1-2), 33-41, 2003.

PARIZOTTO, N. V.; ROCHA, K. O.; DAMYANOVA, S.; PASSOS, F. B.; ZANCHET, D.; MARQUES, C. M. P.; BUENO, J. M. C. **Alumina-supported Ni catalysts modified with silver for the steam reforming of methane: effect of Ag on the control of coke formation.** *Applied Catalysis A: General*, **330**, 12-22, 2007.

PARK, J. H.; LEE, D.; LEE, H. C.; PARK, E. D. **Steam reforming of liquid petroleum gas over Mn-promoted Ni/gamma-Al₂O₃ catalysts.** *Korean Journal of Chemical Engineering*, **27** (4), 1132-1138, 2010.

PECHIMUTHU, N. A.; PANT, K. K.; DHINGRA, S. C.; BHALLA, R. **Characterization and activity of K, CeO₂, and Mn promoted Ni/Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **45** (22), 7435-7443, 2006.

PENA, M. A.; GOMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. **New catalytic routes for syngas and hydrogen production.** Applied Catalysis A: General, **144** (1-2), 7-57, 1996.

PIETERSE, J. A. Z.; BOON, J.; VAN DELFT, Y. C.; DIJKSTRA, J. W.; VAN DEN BRINK, R. W. **On the potential of nickel catalysts for steam reforming in membrane reactors.** Catalysis Today, **156** (3-4), 153-164, 2010.

POMPEO, F.; GAZZOLI, D.; NICHIO, N. N. **Characterization of alpha-Al₂O₃ supports modified with CeO₂ and ZrO₂.** Materials Letters, **63** (3-4), 477-479, 2009.

POMPEO, F.; NICHIO, N. N.; FERRETTI, O. A.; RESASCO, D. **Study of Ni catalysts on different supports to obtain synthesis gas.** International Journal of Hydrogen Energy, **30** (13-14), 1399-1405, 2005.

PROFETI, L. P. R.; TICIANELLI, E. A.; ASSAF, E. M. **Production of hydrogen via steam reforming of biofuels on Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts promoted by noble metals.** International Journal of Hydrogen Energy, **34** (12), 5049-5060, 2009.

PROLL, T.; KOLBITSCH, P.; BOLHAR-NORDENKAMPF, J.; HOFBAUER, H. **Chemical looping pilot plant results using a nickel-based oxygen carrier.** Oil & Gas Science and Technology-Revue D Ifp Energies Nouvelles, **66** (2), 173-180, 2011.

QUEIROZ, C. A. S.; ÁVILA, D. M.; ABRÃO, A.; MUCCILLO, E. N. S. **Síntese e caracterização de precursores de cério de alta pureza.** Cerâmica, **47**, 45-50, 2001.

RÅBERG, L. B.; JENSEN, M. B.; OLSBYE, U.; DANIEL, C.; HAAG, S.; MIRODATOS, C.; OLAFSEN SJÅSTAD, A. **Propane dry reforming to synthesis gas over Ni-based catalysts: influence of support and operating parameters on catalyst activity and stability.** Journal of Catalysis, **249**, 250-260, 2007.

REN, S. B.; QIU, J. H.; WANG, C. Y.; XU, B. L.; FAN, Y. N.; CHEN, Y. **Influence of nickel salt precursors on the hydrogenation activity of Ni/gamma-Al₂O₃ catalyst.** Chinese Journal of Catalysis, **28** (7), 651-656, 2007.

REQUIES, J.; CABRERO, M. A.; BARRIO, V. L.; CAMBRA, J. F.; GUEMEZ, M. B.; ARIAS, P. L.; LA PAROLA, V.; PENNA, M. A.; FIERRO, J. L. G. **Nickel/alumina catalysts modified by basic oxides for the production of synthesis gas by methane partial oxidation.** Catalysis Today, **116** (3), 304-312, 2006.

REUSE, P.; RENKEN, A.; HAAS-SANTO, K.; GORKE, O.; SCHUBERT, K. **Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor.** Chemical Engineering Journal, **101** (1-3), 133-141, 2004.

RODRIGUEZ, J. C.; VIVEROS, T.; MONZON, A. **Deactivation by sintering and coking of sol-gel NiO-Al₂O₃-TiO₂ hydrogenation catalysts**. Amsterdam: Elsevier Science Publ B V, **111**. 1997. 609-616 p.

ROH, H. S.; JUN, K. W.; DONG, W. S.; BAEK, S. C.; PARK, S. E. **Methane reforming reactions over stable Ni/theta-Al₂O₃ catalysts**. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **8** (5), 464-471, 2002.

ROH, H. S.; JUN, K. W.; PARK, S. E. **Methane-reforming reactions over Ni/Ce-ZrO₂/theta-Al₂O₃ catalysts**. Applied Catalysis A: General, **251** (2), 275-283, 2003.

RUCKENSTEIN, E.; HU, Y. H. **Interactions between Ni and La₂O₃ in Ni/La₂O₃ catalysts prepared using different Ni precursors**. Journal of Catalysis, **161** (1), 55-61, 1996.

SCHIRMEISTER, S. **Microstructured reactors for gas phase reactions**. Proceedings of the 6th International Conference on Nanochannels, Microchannels, and Minichannels, Pts a and B, 1731-1732, 2008.

SCHMAL, M.; PEREZ, C. A.; DA SILVA, V. T.; PADILHA, L. F. **Hydrogen and ethylene production from partial oxidation of methane on CuCe, CuZr mixed oxides and ZrO₂ catalysts**. Applied Catalysis A: General, **375** (2), 205-212, 2010.

SEHESTED, J.; GELTEN, J. A. P.; REMEDIKIS, I. N.; BENGGAARD, H.; NORSKOV, J. K. **Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures**. Journal of Catalysis, **223** (2), 432-443, 2004.

SEO, J. G.; YOUN, M. H.; PARK, S. Y.; CHUNG, J. S.; SONG, I. K. **Hydrogen production by steam reforming of liquefied natural gas (LNG) over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ xerogel catalysts: effect of calcination temperature of Al₂O₃-ZrO₂ xerogel supports**. International Journal of Hydrogen Energy, **34** (9), 3755-3763, 2009.

SEO, J. G.; YOUN, M. H.; SONG, I. K. **Hydrogen production by steam reforming of LNG over Ni/Al₂O₃-ZrO₂ catalysts: effect of Al₂O₃-ZrO₂ supports prepared by a grafting method**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **268** (1-2), 9-14, 2007.

SHETTY, K.; ZHAO, S. H.; CAO, W.; SIRIWARDANE, U.; SEETALA, N. V.; KUILA, D. **Synthesis and characterization of non-noble nanocatalysts for hydrogen production in microreactors**. Journal of Power Sources, **163** (2), 630-636, 2007.

SILVEIRA, E. B. **Decomposição de NO_x em catalisadores de óxidos mistos CeO₂.ZrO₂ e CuO.ZrO₂**, 106 p. p. Rio de Janeiro-RJ, COPPE/UFRJ. 2006.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTI-FILHO, V. O.; LIMA, N. M.; ABREU, C. A. M. **Kinetic-operational mechanism to autothermal reforming of methane**. Industrial & Engineering Chemistry Research, **50** (5), 2585-2599, 2011.

SRINIVAS, S.; DHINGRA, A.; IM, H.; GULARI, E. **A scalable silicon microreactor for preferential CO oxidation: performance comparison with a tubular packed-bed microreactor**. Applied Catalysis A: General, **274** (1-2), 285-293, 2004.

SRINIVASAN, R.; HSING, I. M.; BERGER, P. E.; JENSEN, K. F.; FIREBAUGH, S. L.; SCHMIDT, M. A.; HAROLD, M. P.; LEROU, J. J.; RYLEY, J. F. **Micromachined reactors for catalytic partial oxidation reactions**. *AIChE Journal*, **43** (11), 3059-3069, 1997.

STEGENGA, S.; VANWAVEREN, M.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J. A. **Stability of carbon-supported catalysts in an oxidizing environment**. *Carbon*, **30** (4), 577-585, 1992.

STUMPF, H. C.; RUSSELL, A. S.; NEWSOME, J. W.; TUCKER, C. M. **Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates - Reaction with 44% Technical Acid**. *Industrial & Engineering Chemistry*, **42** (7), 1398-1403, 1950.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GIUDICI, R. **Deactivation of steam reforming catalysts by sintering: experiments and simulation**. *Chemical Engineering Science*, **54** (15-16), 3609-3618, 1999.

TEIXEIRA, A. C. S. C.; GIUDICI, R. **Sintering of metal crystallites in Ni/Al₂O₃ catalysts used for steam reforming: an experimental design study**. *Catalyst Deactivation 2001, Proceedings*, **139**, 495-502, 2001.

TORBATI, R.; CIMINO, S.; LISI, L.; RUSSO, G. **The effect of support on sulphur tolerance of Rh based catalysts for methane partial oxidation**. *Catalysis Letters*, **127** (3-4), 260-269, 2009.

TROVARELLI, A. **Catalytic properties of ceria and CeO₂-containing materials**. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **38** (4), 439-520, 1996.

TSANG, S. C.; CLARIDGE, J. B.; GREEN, M. L. H. **Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas**. *Catalysis Today*, **23** (1), 3-15, 1995.

TURLIER, P.; MARTIN, G. A. **Evidence for a weak metal-support interaction in alumina-supported nickel-catalysts**. *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, **19** (3-4), 275-278, 1982.

VALENTINI, A.; CARRENO, N. L. V.; LEITE, E. R.; GONCALVES, R. F.; SOLEDADE, L. E. B.; MANIETTE, Y.; LONGO, E.; PROBST, L. F. D. **Improved activity and stability of Ce-promoted Ni/gamma-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane**. *Latin American Applied Research*, **34** (3), 165-172, 2004.

VALENTINI, A.; PROBST, L. F. D.; CARREÑO, N. L. V.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LONGO, E.; SCHREINER, W. H.; LISBOA-FILHO, P. N. **Estudo microestrutural do catalisador Ni/γ-Al₂O₃: efeito da adição de CeO₂ na reforma do metano com dióxido de carbono**. *Química Nova*, **26**, 648-654, 2003.

VALENTINI, M.; GROPPI, G.; CRISTIANI, C.; LEVI, M.; TRONCONI, E.; FORZATTI, P. **The deposition of gamma-Al₂O₃ layers on ceramic and metallic supports for the preparation of structured catalysts**. *Catalysis Today*, **69** (1-4), 307-314, 2001.

VALLAR, S.; HOUIVET, D.; EL FALLAH, J.; KERVADEC, D.; HAUSSONNE, J. M. **Oxide slurries stability and powders dispersion: optimization with zeta potential and rheological measurements.** Journal of the European Ceramic Society, **19** (6-7), 1017-1021, 1999.

VERNON, P. D. F.; GREEN, M. L. H.; CHEETHAM, A. K.; ASHCROFT, A. T. **Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon-dioxide as an oxidizing-agent for methane conversion.** Catalysis Today, **13** (2-3), 417-426, 1992.

VESER, G. **Experimental and theoretical investigation of H₂ oxidation in a high-temperature catalytic microreactor.** Chemical Engineering Science, **56** (4), 1265-1273, 2001.

WANG, S. B.; LU, G. Q. **Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: effect of nickel precursor.** Applied Catalysis A: General, **169** (2), 271-280, 1998a.

WANG, S. B.; LU, G. Q. **Role of CeO₂ in Ni/CeO₂-Al₂O₃ catalysts for carbon dioxide reforming of methane.** Applied Catalysis B-Environmental, **19** (3-4), 267-277, 1998b.

WANG, S. B.; LU, G. Q. M.; MILLAR, G. J. **Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art.** Energy & Fuels, **10** (4), 896-904, 1996.

WÖRZ, O.; JÄCKEL, K. P.; RICHTER, T.; WOLF, A. **Microreactors, a new efficient tool for optimum reactor design.** Chemical Engineering Science, **56** (3), 1029-1033, 2001.

YAO, L.; ZHU, J. Q.; PENG, X. X.; TONG, D. M.; HU, C. W. **Comparative study on the promotion effect of Mn and Zr on the stability of Ni/SiO₂ catalyst for CO₂ reforming of methane.** International Journal of Hydrogen Energy, **38** (18), 7268-7279, 2013.

YOUN, M. H.; SEO, J. G.; KIM, P.; KIM, J. J.; LEE, H. I.; SONG, I. K. **Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni/-gamma-Al₂O₃ catalysts: effect of second metal addition.** Journal of Power Sources, **162** (2), 1270-1274, 2006.

YOUN, M. H.; SEO, J. G.; KIM, P.; SONG, I. K. **Role and effect of molybdenum on the performance of Ni-Mo/-gamma-Al₂O₃ catalysts in the hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **261** (2), 276-281, 2007.

YOUNES-METZLER, O.; SVAGIN, J.; JENSEN, S.; CHRISTENSEN, C. H.; HANSEN, O.; QUADE, U. **Microfabricated high-temperature reactor for catalytic partial oxidation of methane.** Applied Catalysis A: General, **284** (1-2), 5-10, 2005.

ZABORENKO, N.; BEDORE, M. W.; JAMISON, T. F.; JENSEN, K. F. **Kinetic and scale-up investigations of epoxide aminolysis in microreactors at high temperatures and pressures.** Organic Process Research & Development, **15** (1), 131-139, 2011.

ZHANG, X. F.; LAI, E. S. M.; MARTIN-ARANDA, R.; YEUNG, K. L. **An investigation of Knoevenagel condensation reaction in microreactors using a new zeolite catalyst.** Applied Catalysis A: General, **261** (1), 109-118, 2004.

ZHANG, Z. L.; VERYKIOS, X. E.; MACDONALD, S. M.; AFFROSSMAN, S. **Comparative study of carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La₂O₃ and conventional nickel-based catalysts.** Journal of Physical Chemistry, **100** (2), 744-754, 1996.

ZHAO, S.; ZHANG, J. Z.; WENG, D.; WU, X. D. **A method to form well-adhered gamma-Al₂O₃ layers on FeCrAl metallic supports.** Surface & Coatings Technology, **167** (1), 97-105, 2003.

ZHU, J.; ZHANG, D.; KING, K. D. **Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses.** Fuel, **80** (7), 899-905, 2001.

ZOTIN, F. M. Z.; TOURNAYAN, L.; VARLOUD, J.; PERRICHON, V.; FRETY, R. **Temperature-Programmed Reduction - Limitation of the technique for determining the extent of reduction of either pure ceria or ceria modified by additives.** Applied Catalysis A: General, **98** (1), 99-114, 1993.

CAPÍTULO 3

AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

3 AVALIAÇÃO DOS SISTEMAS CATALÍTICOS

A avaliação dos catalisadores e dos monólitos utilizados requer a descrição do sistema empregado para o processamento da reforma seca, detalhando-se o reator utilizado e a forma de obtenção dos resultados quando da realização dos experimentos. As equações concernentes aos cálculos desenvolvidos também são explicitadas neste capítulo.

Ao final, seguem-se os resultados e discussões quanto ao desempenho dos catalisadores individualmente, e ainda com os monólitos recobertos.

3.1 FUNDAMENTOS

As operações de reforma seca do metano envolvem reações paralelas que podem aumentar ou diminuir o desempenho dos catalisadores, pelo que sempre se sugere a determinação de uma faixa ótima de temperatura e/ou pressão para evitar a desativação catalítica.

3.1.1 Termodinâmica das reações

A modelagem, com base na termodinâmica de equilíbrio, para a reforma seca do metano se faz necessária para se avaliar o efeito das condições operacionais (temperatura, pressão e composição) sobre o equilíbrio químico das etapas reacionais.

Primeiramente, é necessário determinar as condições possíveis de ocorrência de reações dentro de uma dada faixa de temperatura, com vistas a manejar as condições operacionais dentro desta faixa, fixada uma pressão constante, por exemplo.

Para isto, são propostas todas as reações razoavelmente possíveis no processo de reforma seca do metano, e, a partir destas reações, é avaliado o valor da energia livre de Gibbs para cada uma delas, nas temperaturas a que se propõe submeter o processo.

Em seguida, a partir do valor da energia livre de Gibbs, é possível se determinar a constante de equilíbrio, K , para cada reação proposta para mecanismo reacional, segundo a equação:

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = -\ln K \quad (3.1)$$

sendo ΔG^o energia de Gibbs da reação padrão e R a constante universal dos gases ideais. O estado-padrão é arbitrário, porém deve sempre estar na temperatura de equilíbrio T (temperatura absoluta).

Um ponto de partida adequado para uma dedução mais rigorosa do efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio vem da relação geral:

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad (3.2)$$

sendo ΔH^o o calor de reação padrão e ΔS^o a entropia de reação padrão.

Por fim, se pode calcular a composição no equilíbrio durante a reforma, quando se pode obter a máxima conversão do processo no reator e os melhores rendimentos.

3.1.1.1 Determinação da faixa de temperatura de operação

Uma vez que a reforma seca do metano é um processo em que o metano reage com o dióxido de carbono, produzindo principalmente o hidrogênio, o monóxido de carbono, água em forma de vapor e carbono em forma de coque, neste processo, podem ocorrer diversas reações que, conjuntamente, são chamadas de mecanismo da reação. Para que se possa propor tal mecanismo, são necessários, inicialmente, os valores de ΔH_{298}^o , de S_{298}^o e de ΔG_{298}^o (valores expressos à temperatura de 298 K) para os componentes reacionais, sejam reagentes ou produtos, apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Entalpia, entropia e energia livre de Gibbs para os componentes da reação

Substância	Estado	ΔH_{298}^o ⁽¹⁾ (kJ.mol ⁻¹)	ΔG_{298}^o ⁽¹⁾ (kJ.mol ⁻¹)	S_{298}^o ⁽²⁾ (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
C	(s)	–	–	5,833 ⁽³⁾
CH ₄	(g)	–74,520	–50,460	186,25
CO	(g)	–110,525	–137,169	197,66
CO ₂	(g)	–393,509	–394,359	213,79
H ₂	(g)	–	–	130,68
H ₂ O	(g)	–241,818	–228,572	188,84

Fontes: (1) Wagman *et al.* (1982), Smith *et al.* (2000).
 (2) Chase (1998).
 (3) Takahashi e Westrum Jr (1970).

Dessa forma, propõem-se de maneira razoável as reações apresentadas na Tabela 3.2, que podem ocorrer com esses componentes, o que permite avaliar a faixa de temperatura em que se deve operar, dados os produtos que se deseja obter neste tipo de reforma. Para isso, considerando a equação (3.2) e adotando como estado-padrão a temperatura ambiente, 298 K:

$$\Delta G_{298}^o = \Delta H_{298}^o - T \cdot \Delta S_{298}^o \quad (3.3)$$

O valor da energia livre de Gibbs no estado-padrão, em função da temperatura, para cada uma das reações que se propõe inicialmente com fins à determinação do mecanismo da reação, é então calculado e também disposto na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Reações possíveis na reforma seca do metano

Reação	Energia livre de Gibbs	Espontaneidade	Eq.
$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	$\Delta G^\circ = +74,52 - 0,081T$ kJ/mol	$T > 921$ K	(3.4)
$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	$\Delta G^\circ = +205,81 - 0,215T$ kJ/mol	$T > 959$ K	(3.5)
$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	$\Delta G^\circ = +164,65 - 0,173T$ kJ/mol	$T > 954$ K	(3.6)
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2C + 2H_2O$	$\Delta G^\circ = -15,61 + 0,011T$ kJ/mol	$T < 1.459$ K	(3.7)
$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	$\Delta G^\circ = +246,98 - 0,257T$ kJ/mol	$T > 962$ K	(3.8)
$CH_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons C + 2CO + 2H_2O$	$\Delta G^\circ = +156,85 - 0,165T$ kJ/mol	$T > 951$ K	(3.9)
$CH_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons 3CO + H_2 + H_2O$	$\Delta G^\circ = +288,14 - 0,299T$ kJ/mol	$T > 965$ K	(3.10)
$CH_4 + 3CO_2 \rightleftharpoons 4CO + 2H_2O$	$\Delta G^\circ = +329,31 - 0,341T$ kJ/mol	$T > 967$ K	(3.11)
$CH_4 + CO \rightleftharpoons 2C + H_2 + H_2O$	$\Delta G^\circ = -56,77 + 0,053T$ kJ/mol	$T < 1.077$ K	(3.12)
$CH_4 + 2CO \rightleftharpoons 3C + 2H_2O$	$\Delta G^\circ = -188,07 + 0,186T$ kJ/mol	$T < 1.009$ K	(3.13)
$CH_4 + 2CO \rightleftharpoons 2C + CO_2 + 2H_2$	$\Delta G^\circ = -97,94 + 0,095T$ kJ/mol	$T < 1.034$ K	(3.14)
$CH_4 + 3CO \rightleftharpoons 3C + CO_2 + H_2 + H_2O$	$\Delta G^\circ = -229,23 + 0,228T$ kJ/mol	$T < 1.004$ K	(3.15)
$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	$\Delta G^\circ = +131,29 - 0,134T$ kJ/mol	$T > 982$ K	(3.16)
$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	$\Delta G^\circ = +90,13 - 0,092T$ kJ/mol	$T > 984$ K	(3.17)
$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$ ⁽²⁷⁾	$\Delta G^\circ = +172,46 - 0,176T$ kJ/mol	$T > 982$ K	(3.18)
$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ⁽²⁸⁾	$\Delta G^\circ = -41,17 + 0,042T$ kJ/mol	$T < 979$ K	(3.19)
$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2 O_2$	$\Delta G^\circ = +241,82 - 0,044T$ kJ/mol	$T > 5.449$ K	(3.20)

Através do valor da energia livre de Gibbs para cada uma das equações sugeridas, pôde-se concluir o seguinte:

- o craqueamento do metano - reação (3.4) - ocorre a partir de 921 K (648°C);
- as reformas a vapor - reações (3.5) e (3.6) - se tornam possíveis a partir dos 959 K (686°C), sendo que as duas consomem CH_4 , mas uma delas forma o CO_2 , produto não desejado na reforma seca;
- para possibilitar as reformas secas - reações (3.7) a (3.11), deve-se operar entre 967 K (694°C) e 1.459 K (1.186°C);
- acima de 1.077 K (804°C), as reações entre o metano e o monóxido de carbono são desfavorecidas, evitando a formação de coque - reações (3.12) e (3.15) -, pelo que se sugere trabalhar a temperaturas superiores;

²⁷ Reação inversa de Boudouard.

²⁸ Reação de deslocamento gás-água.

- a regeneração parcial do catalisador, por eliminação do coque - reações (3.16) a (3.18) -, é facilitada sobremaneira se se operar acima de 984 K (711°C);
- na WGS²⁹ - reação (3.19) -, abaixo de 979 K (706°C), se consome CO, promovendo-se a formação de H₂;
- a água não deve se decompor, senão acima dos 5.499 K (5.226°C).

Por todo o exposto, a faixa de temperatura ótima para a reforma seca é de 984 K (711°C) a 1.004 K (731°C). Nessas condições, são favorecidas as reações de craqueamento e combustão do metano, as de reforma seca, e as de eliminação de coque. Entretanto, uma outra faixa, de 967 K (694°C) a 984 K (711°C) somente desfavorece a regeneração do coque formado, pelo que é possível trabalhar com essas temperaturas, uma vez que as reações (3.12) e (3.15) podem fazer esse efeito.

Assim, poderia se escolher a faixa de temperatura de trabalho, como sendo entre 967 K (694°C) a 1.004 K (731°C). Entretanto, para efeitos de avaliação catalítica, com quatro temperaturas, foram propostas as temperaturas de 973 K (700°C), 1.023 K (750°C), 1.073 K (800°C) e 1.123 K (850°C). A temperatura de 1.023 K (750°C) está próxima do limite da faixa ótima. Já as temperaturas de 1.073 K (800°C) e 1.123 K (850°C), embora fora da faixa, ainda favorecem a reforma seca, por conta das reações (3.4) a (3.12), bem como a produção de hidrogênio, segundo o que se pode depreender das equações (3.4) a (3.6) e ainda (3.8), (3.10), (3.12), (3.16) e (3.17). Na última temperatura, ainda se tem a vantagem de evitar o coqueamento, através das reações (3.12) e (3.15).

Uma vez definidas as temperaturas de operação, as constantes de equilíbrio (*K*) das reações possíveis de ocorrer na reforma seca, nas referidas temperaturas, podem ser determinadas a partir da combinação das equações (3.1) e (3.2). O desenvolvimento desse raciocínio consta do Apêndice G. Os valores calculados dessas constantes se encontram na Tabela 3.3.

A partir da Tabela 3.3, pode-se observar o seguinte, na faixa de temperatura escolhida:

- à medida que a temperatura aumenta, o craqueamento do metano - reação (3.4) - se torna mais efetivo;

²⁹ *Water-gas shift reaction.*

- as reformas a vapor são favorecidas com a elevação de temperatura - reações (3.5) e (3.6);
- também as reações de reforma seca são favorecidas com a elevação de temperatura - reações (3.8) a (3.11), com exceção da reação (3.7), evitando se formar coque;

Tabela 3.3 – Constantes de reações na reforma seca do metano, a 973 K, 1.023 K, 1.073 K e 1.123 K

	Reação	K_{973K}	$K_{1.023K}$	$K_{1.073K}$	$K_{1.123K}$
(3.4)	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	7,66	13,12	21,42	33,54
(3.5)	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	12,23	47,67	164,16	507,59
(3.6)	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	20,06	63,41	181,10	473,37
(3.7)	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2C + 2H_2O$	2,93	2,72	2,53	2,38
(3.8)	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	7,46	35,84	148,81	544,28
(3.9)	$CH_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons C + 2CO + 2H_2O$	2,85	7,42	17,60	38,57
(3.10)	$CH_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons 3CO + H_2 + H_2O$	4,55	26,94	134,89	583,63
(3.11)	$CH_4 + 3CO_2 \rightleftharpoons 4CO + 2H_2O$	2,77	20,25	122,27	625,82
(3.12)	$CH_4 + CO \rightleftharpoons 2C + H_2 + H_2O$	4,8	3,61	2,79	2,22
(3.13)	$CH_4 + 2CO \rightleftharpoons 3C + 2H_2O$	3,01	0,99	0,36	0,15
(3.14)	$CH_4 + 2CO \rightleftharpoons 2C + CO_2 + 2H_2$	7,88	4,80	3,08	2,07
(3.15)	$CH_4 + 3CO \rightleftharpoons 3C + CO_2 + H_2 + H_2O$	4,94	1,32	0,40	0,14
(3.16)	$C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	1,6	3,63	7,66	15,13
(3.17)	$C + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2$	2,62	4,83	8,46	14,11
(3.18)	$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$	0,97	2,73	6,95	16,23
(3.19)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	1,64	1,33	1,10	0,93
(3.20)	$H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2 O_2$	$3,8 \times 10^{-11}$	$1,7 \times 10^{-10}$	$6,7 \times 10^{-10}$	$2,3 \times 10^{-09}$

- a formação de coque, a partir da reação de metano com monóxido de carbono, é desfavorecida - reações (3.12) a (3.15) - com a elevação de temperatura;
- por sua vez, a regeneração parcial através da reação com vapor d'água - reações (3.16) e (3.17) - é favorecida com o aumento de temperatura, embora as constantes de equilíbrio daquelas reações sejam módicas;
- ainda com o aumento de temperatura, observa-se que a reação inversa de Boudouard - reação (3.18) - é favorecida, permitindo também a regeneração parcial do catalisador, através da diminuição do coqueamento;

- a reação de deslocamento gás-água (WGSR) - (3.19) - diminui sua velocidade com a elevação de temperatura;
- a reação de decomposição da água - reação (3.20) -, como já previsto anteriormente, não deve se verificar, uma vez que suas constantes de equilíbrio são extremamente baixas.

3.1.1.2 Condições de equilíbrio

Para a determinação da composição de equilíbrio, utilizou-se o método da minimização da energia livre de Gibbs, que consiste em determinar o número de moles das espécies participantes do processo que minimize a energia livre de Gibbs para determinadas condições de temperatura e pressão em um sistema monofásico, respeitadas as restrições do balanço de massa. Apesar de as espécies químicas não se conservarem durante o processo, a massa se conserva, ou ainda, o número de átomos de cada elemento é constante. A solução disto é baseada no método dos multiplicadores de Lagrange, λ_k , onde k é cada elemento participante da reação (SMITH *et al.*, 2000).

$$\Delta G_{f_i}^o + RT \ln \left(y_i \phi_i \frac{P}{P^o} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (3.21)$$

$$\sum_i n_i a_{ik} - A_k = 0 \quad (3.22)$$

sendo $\Delta G_{f_i}^o$ a energia de Gibbs de formação padrão da espécie i , R a constante dos gases universais, T a temperatura absoluta, y_i a fração molar da espécie i , ϕ_i o coeficiente de fugacidade da espécie i , P a pressão de operação, P^o a pressão padrão nas condições de formação da espécie i , λ_k o multiplicador de Lagrange para cada espécie atômica k , a_{ik} o número de átomos do k -ésimo elemento presentes em cada molécula da espécie química i , n_i o número de moles da espécie i que minimiza a energia livre de Gibbs, e A_k o número total de massas atômicas do k -ésimo elemento no sistema, como determinado pela constituição inicial deste.

A equação (3.21) representa N equações de equilíbrio, uma para cada espécie química i , e a equação (3.22) representa w equações de balanços de massa, uma para cada elemento k . O número total de equações, $N+w$, é suficiente para determinar todas as incógnitas destas

equações, que são os n_i 's para a equação (3.22) (lembrando que $y_i = n_i / \sum_i n_i$) e os λ_k 's para a equação (3.21).

O procedimento para a determinação da composição de equilíbrio para as temperaturas de operação (973, 1.023, 1.073 e 1.123 K) consta do Apêndice H.

Na Tabela 3.4, encontram-se as composições de equilíbrio, em termos de frações molares, para as citadas temperaturas, consideradas as espécies químicas gasosas presentes na ATR.

Tabela 3.4 – Composição no equilíbrio (frações molares) na reforma seca do metano, com $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$, $P = 1,0$ bar, diluição da mistura reacional com 55% de nitrogênio

	T = 973 K	T = 1.023 K	T = 1.073 K	T = 1.123 K
y_{CH_4}	5,13%	2,19%	0,80%	0,27%
$y_{\text{H}_2\text{O}}$	3,90%	3,28%	3,01%	3,00%
y_{H_2}	37,73%	41,46%	43,20%	43,77%
y_{CO}	45,53%	48,02%	49,21%	49,77%
y_{CO_2}	7,72%	5,05%	3,78%	3,18%
N (moles)	15,41	16,29	16,73	16,91

Desta tabela, pode-se perceber que, no equilíbrio termodinâmico, nas condições de minimização da energia livre de Gibbs, as conversão do CH_4 e de CO_2 tendem a aumentar com a elevação da temperatura, enquanto que a formação de H_2O tende a diminuir, não se formando nunca O_2 , o que não permite reações de combustão. Os produtos H_2 e CO também tendem a aumentar proporcionalmente na mistura com a elevação da temperatura.

Através da Tabela 3.5, é possível avaliar alguns parâmetros no equilíbrio termodinâmico (as equações de definição desses parâmetros serão apresentadas no Capítulo 4). Dessa tabela, ainda se pode inferir que a relação máxima de H_2/CO aumenta com a elevação de temperatura, devendo ficar, no equilíbrio, entre 0,83 e 0,88. Pode-se perceber ainda que a seletividade para o H_2 também aumenta com a temperatura, bem como a para o CO diminui, ainda que ambas de forma muito discreta.

Tabela 3.5 – Conversão, seletividade e razão molar H_2/CO previstas no equilíbrio da reforma seca do metano, com $CH_4:CO_2 = 4:5$, $P = 1,0$ bar, diluição da mistura reacional com 55% de nitrogênio

	Espécie	T = 973 K	T = 1.023 K	T = 1.073 K	T = 1.123 K
Conversão	CH_4	88,46%	95,07%	98,19%	99,38%
	CO_2	86,11%	90,91%	93,20%	94,27%
Seletividade	H_2	43,29%	44,70%	45,27%	45,33%
	CO	52,24%	51,77%	51,58%	51,56%
	H_2O	4,47%	3,54%	3,15%	3,11%
Razão molar	H_2/CO	0,83	0,86	0,88	0,88

As Figuras 3.1 e 3.2, respectivamente, ilustram bem a variação das frações molares dos reagentes e produtos, respectivamente, no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura de reação.

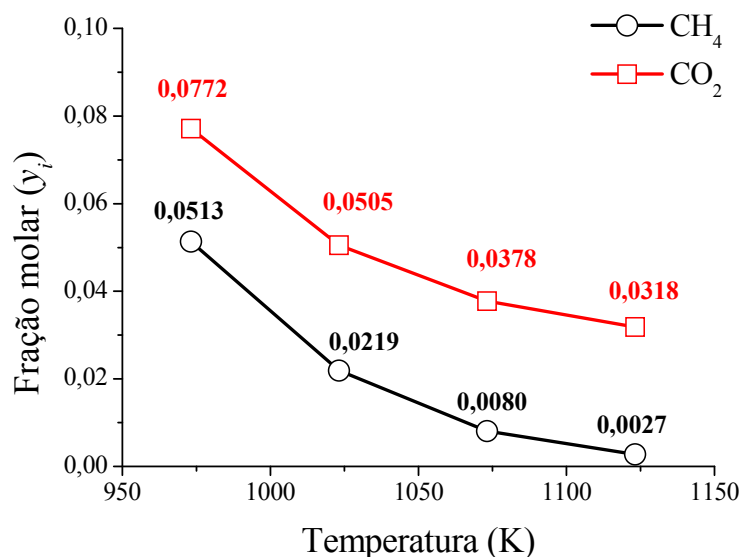


Figura 3.1 – Frações molares dos reagentes CH_4 e CO_2 no equilíbrio termodinâmico, durante a reforma seca, composição de alimentação de $CH_4:CO_2 = 4:5$ nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K, $P = 1$ bar.

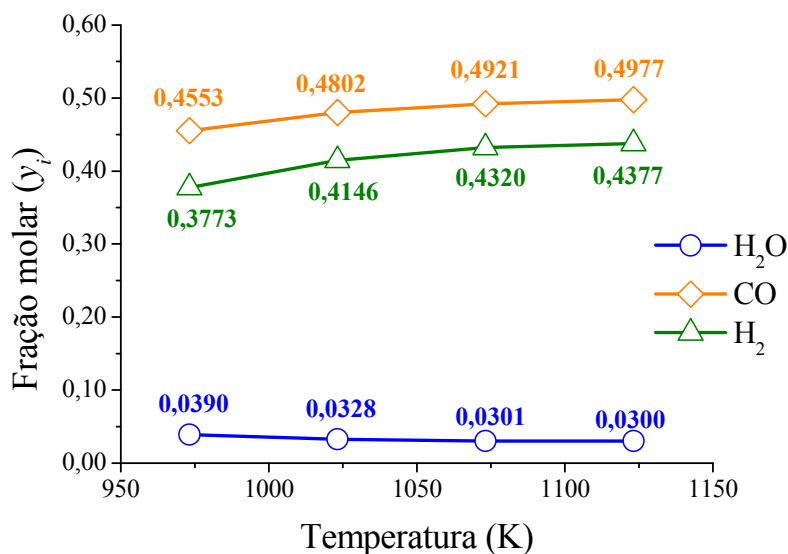


Figura 3.2 – Frações molares dos produtos H₂, CO e H₂O no equilíbrio termodinâmico, durante a reforma seca, composição de alimentação de CH₄:CO₂ = 4:5 nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K, P = 1 bar.

3.1.2 Mecanismo reacional

Para eleger o mecanismo reacional, a partir das reações Tabela 3.2, foi considerado o seguinte:

- a reação de craqueamento do metano - (3.4) - deve ocorrer, em virtude de sua espontaneidade (Tabela 3.2), para a faixa de temperatura operacional eleita;
- as reações de reforma a vapor - reações (3.5) e (3.6) – dificilmente ocorrerão, em função da sua composição ínfima no equilíbrio (Tabelas 3.4 e 3.5);
- as reações de reforma seca do metano - (3.7) a (3.11) – possuem constantes que aumenta com a temperatura (Tabela 3.3), sendo plausíveis de ocorrerem; entretanto como todas elas formam água, e a proporção de água no equilíbrio é diminuta (Tabelas 3.4 e 3.5), então realmente não devem ocorrer; exceção para a reação (3.8), que não forma água;
- a reação (3.8), embora representa a reforma seca propriamente dita, é desconsiderada, em função de mecanismo já avaliado por Abreu *et al.* (2008), que

revelou que é possível que se forme coque e vapor d'água nesse processo, ainda que em pequenas proporções, o que inadmitiria esta reação;

- as reações de desproporcionalização do CO através de sua reação com o metano - reações (3.13) a (3.15) - não serão consideradas no mecanismo, uma vez que são adotadas as seguintes medidas necessárias à minimização de formação de coque, através da admissão de proporção de CO₂ maior que de CH₄;
- as reações (3.16) e (3.17) - de regeneração parcial do catalisador por reação do coque formado com o vapor d'água também não devem ocorrer em função da já mencionada pequena quantidade de vapor d'água no equilíbrio (Tabelas 3.4 e 3.5);
- a clássica reação inversa de Boudouard (3.18) - será considerada, em função da possibilidade de regeneração do coque formado em função da presença de proporção maior de CO₂ que de CH₄ nos reagentes, apesar de sua constante de equilíbrio possuir um valor pequeno, na faixa de temperatura estudada;
- a **reversa** da reação de deslocamento gás-água (WGSR) - reação (3.19) - também será considerada, por ser favorecida a temperaturas superiores a 979 K, além de suas constantes aumentarem com a diminuição da temperatura;
- a reação de decomposição da água - reação (3.20) - não será considerada, uma vez que sua constante de equilíbrio, na faixa de temperatura avaliada, é muito pequena, indicando a impossibilidade de sua ocorrência.

Assim, pode ser indicada, para a reforma seca do metano, a seguinte série de reações (também apresentadas na **Figura 3.3** – Mecanismo reacional proposto para a reforma seca.):



Observe-se que o craqueamento do metano, reação (3.4), foi considerado irreversível, em função de cinética proposta por Snoeck *et al.* (1997).

A reforma seca do metano foi avaliada por Munera *et al.* (2007), utilizando catalisadores de Rh suportados sobre La₂O₃, quando chegaram a propor um mecanismo de reação, a partir do que se pôde estabelecer uma expressão cinética. Concluíram ainda que a

reversa da reação de deslocamento de vapor d'água (*reverse water-gas shift reaction*) se encontra sempre em equilíbrio para a faixa de temperatura estudada.

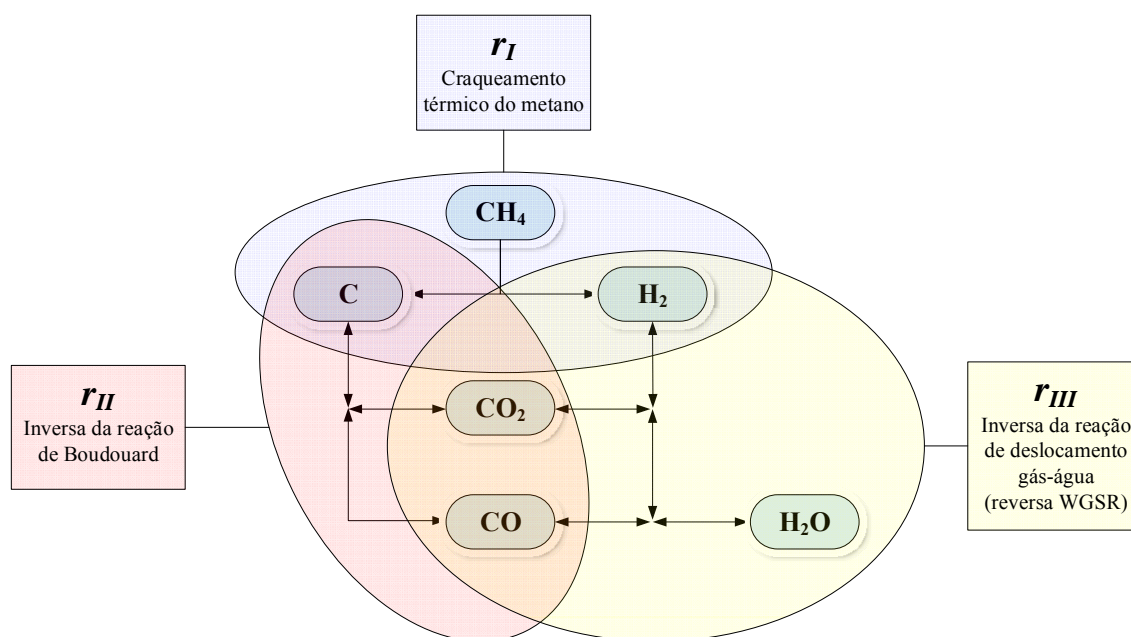


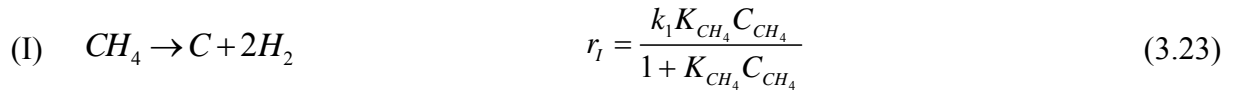
Figura 3.3 – Mecanismo reacional proposto para a reforma seca.

Outra cinética para a reforma seca do metano foi proposta por Quiroga e Luna (2007), utilizando um catalisador de Ni-Rh/ Al_2O_3 , tendo sido consideradas as reações de reforma seca e a reversa da reação de deslocamento de vapor d'água (*reverse water-gas shift reaction*). Uma análise termodinâmica também apontou estar esta última reação em equilíbrio termodinâmico ou muito próximo a ele. Por fim, elegeu-se um modelo cinético que leva em consideração a adsorção molecular do CO_2 , a adsorção dissociativa do CH_4 , e a posterior reação química na superfície como sendo a etapa controladora da reação.

3.1.3 Cinética das reações de reforma

O desdobramento relativo à determinação das taxas de reação foi feito seguindo os princípios adotados pelos mecanismos de Langmuir-Hinshelwood, de Rideal-Eley, e de Yang-Hougen.

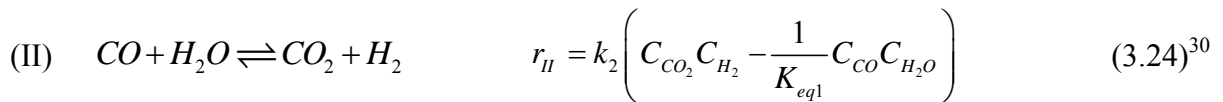
1ª REAÇÃO (r_I): craqueamento do metano (SNOECK *et al.*, 1997).



sendo:

- r_I taxa da reação I, irreversível, catalítica e adsortiva ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{cat.s}^{-1}}$);
 k_I constante cinética da reação I, com adsorção não-dissociativa do metano ($\text{mol.kg}^{-1}_{\text{cat.s}^{-1}}$);
 K_{CH_4} constante de equilíbrio de adsorção para o metano ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$)

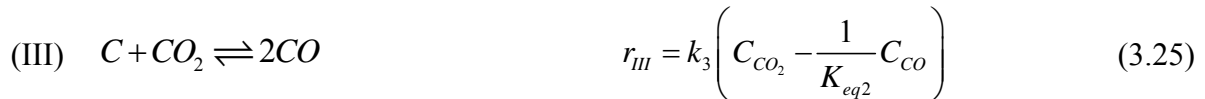
2ª REAÇÃO (r_{II}): reação de deslocamento gás-água (TRIMM e LAM, 1980; YANG e HOUGEN, 1950).



sendo:

- r_{II} taxa da reação II, reversível, homogênea e adsortiva ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$);
 k_2 constante cinética da reação II (s^{-1});
 K_{eq1} constante de equilíbrio da reação II (adimensional).

3ª REAÇÃO (r_{III}): reação inversa de Boudouard (CHEN *et al.*, 2000).



sendo:

- r_{III} taxa da reação III, reversível, heterogênea, não adsortiva e não catalítica ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$);
 k_3 constante cinética da reação III (s^{-1});
 K_{eq2} constante de equilíbrio da reação III (adimensional).

³⁰ Note-se que essa equação refere-se à reversa da reação de deslocamento gás-água.

3.2 METODOLOGIA

Para avaliação e testes catalíticos, trabalhou-se com uma linha de processamento constituída de reator, alimentação dos gases reagentes e cromatógrafo em linha para avaliação dos efluentes reacionais.

3.2.1 O reator e a linha de processamento

As operações reativas e testes catalíticos foram realizados em uma linha constituída de cilindros para alimentação de gases (nitrogênio, metano, dióxido de carbono e hidrogênio), controladores de fluxo volumétrico, fluxímetros, um minirreator de leito fixo, um forno para aquecimento do reator e um cromatógrafo acoplado *on line* para análise dos efluentes gasosos das operações (Figura 3.4). A linha 3 opera também a redução *in situ* dos catalisadores e/ou monólitos recobertos.

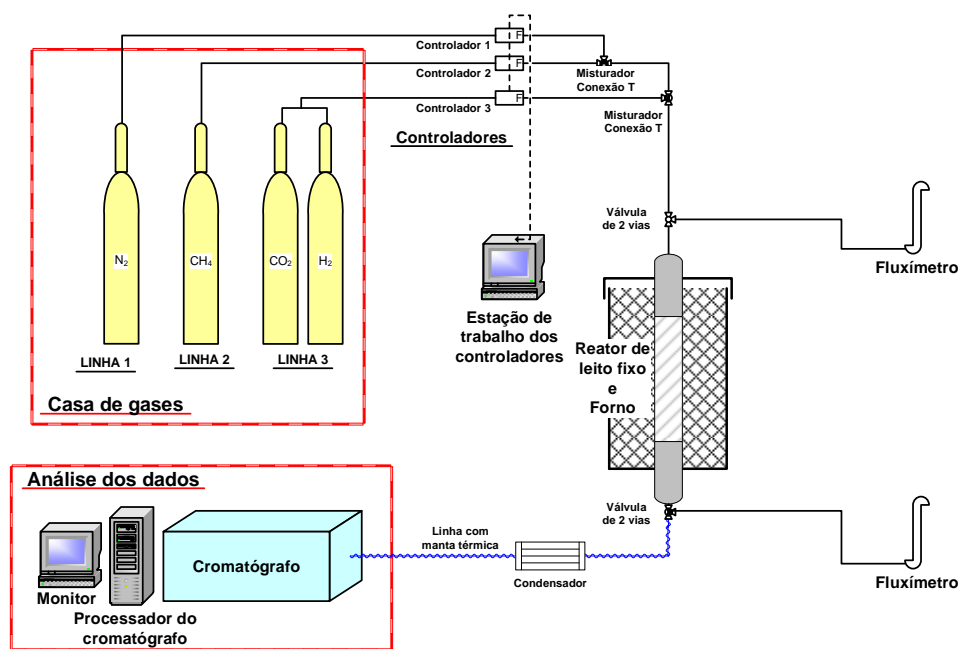


Figura 3.4 – Diagrama da unidade de operações para reformas do metano.

Através das linhas 1 e 3 se obtém a mistura necessária para se realizar a ativação *in situ* do catalisador que estiver no reator. A admissão do processo de reforma seca é feita mediante mistura dos componentes da linha 1 (N_2 , para compor 55% da mistura reacional,

como diluente), e das linhas 2 e 3 (CH_4 e CO_2 , respectivamente), nas vazões necessárias para compor o fluxo pretendido. Entre os misturadores e a entrada do reator, há um fluxímetro para se confirmar a vazão de entrada da mistura reagente. Também há outro fluxímetro entre a saída do reator e o cromatógrafo, para se determinar a variação de volume gasoso, função dos reagentes convertidos e não convertidos. Após a saída do reator, uma linha de manta térmica leva os efluentes gasosos para um cromatógrafo, que registra sua composição, passando antes por um condensador para reter o vapor d'água. A vazão de saída da mistura foi realizada através de um segundo fluxímetro, permitindo se constatar possíveis variações de volume.

3.2.2 Condições operacionais da reforma seca do metano

As reações de reforma seca foram realizadas em um minirreator de leito fixo e em monólitos de 18 mm de diâmetro e 3 cm de comprimento (ou altura). A massa de catalisador utilizada para as operações com o minirreator de leito fixo foi de 100 mg, e as vazões volumétricas totais dos reagentes variaram foram de 200 e 250 cm^3/min (STP). Operou-se com 2 vazões, nas temperaturas de 973, 1.023, 1.073 e 1.123 K. A composição da alimentação da mistura reacional foi de $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$, com diluição em nitrogênio a 55,0%.

3.2.3 Análises cromatográficas

As concentrações dos efluentes das operações dos processos de reforma foram determinadas através de cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo em linha Agilent 7890A, com duas colunas, sendo uma peneira molecular 5A e outra Hayefet M, operando com um detector de condutividade térmica (TCD). O gás de arraste utilizado foi hélio a 99,9990%.

Foi utilizada uma mistura-padrão contendo os gases reacionais e prováveis produtos (3,042% CH_4 ; 5,020% CO_2 ; 1,000% CO ; 1,002% H_2 ; 2,011% O_2 ; e balanço de nitrogênio - tudo molar), para a padronização do registro cromatográfico.

A mistura-padrão foi lançada na corrente em linha com o cromatógrafo e foram tomadas as áreas registradas. Com as áreas e as concentrações dos componentes conhecidas, calculou-se um fator de calibração (fator de resposta, equação 3.26) para cada um desses componentes. A temperatura em que foi feita a padronização foi de 298 K (25°C), e a pressão

foi a ambiente, 1,0 bar. A concentração dos componentes da mistura (em mol/m³) foi calculada segundo a equação (3.27).

$$F_i = \frac{x_{i,p}}{\bar{A}_{i,p}} \frac{P}{RT_a} \quad (3.26)$$

$$C_{i,p} = x_{i,p} \frac{P}{RT_a} \quad (3.27)$$

sendo:

F_i = fator de calibração ou fator de resposta para a espécie i (mol.m⁻³);

$C_{i,p}$ = concentração molar da espécie i , na mistura-padrão (mol.m⁻³);

$x_{i,p}$ = fração molar da espécie i na mistura-padrão (adimensional);

$\bar{A}_{i,p}$ = área média medida da espécie i na mistura-padrão (adimensional);

P = pressão (bar);

R = constante universal dos gases ideais; 0,000082 bar.m³.mol⁻¹.K⁻¹;

T_a = temperatura ambiente (K) - condições em que foi realizada a padronização.

Um cromatograma da mistura-padrão é apresentado na Figura 3.5.

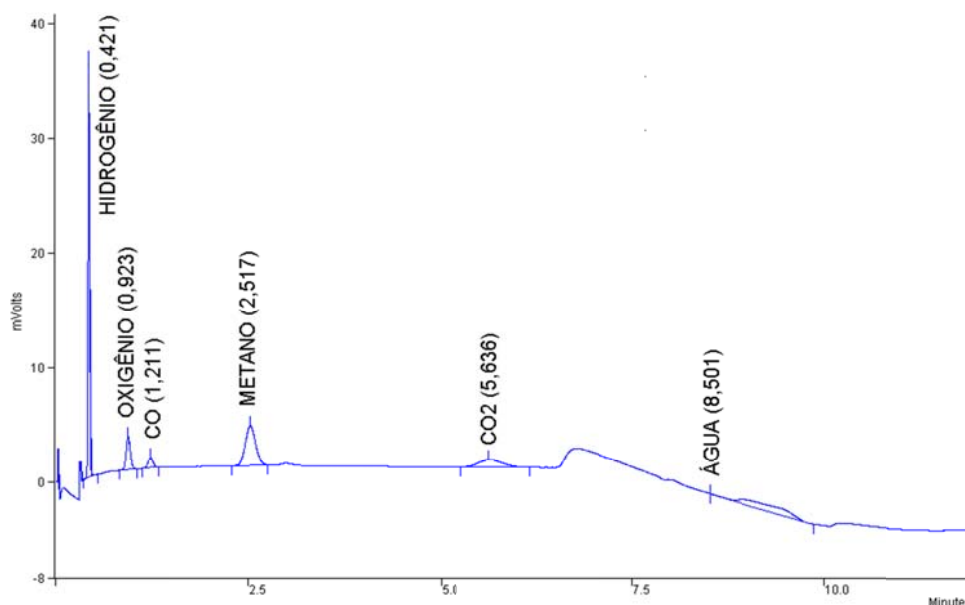


Figura 3.5 – Cromatograma da mistura-padrão gasosa. Cromatógrafo em linha Agilent 7890A, com duas colunas (uma peneira molecular 5A e outra Hayefet M), operando com um detector de condutividade térmica (TCD). Gás de arraste: hélio a 99,9990%.

A concentração dos efluentes foi calculada através da seguinte equação:

$$C_i = F_i \cdot A_i \quad (3.28)$$

sendo:

A_i = área medida pelo cromatógrafo da espécie i nos efluentes (adimensional);

3.2.4 Procedimento operacional

As operações dos processos de reforma seguiram o procedimento seguinte:

- alimentação da quantidade de catalisador necessária à operação (100 mg ou o monólito recoberto com carga de 0,5 mg/cm³);
- programação de temperatura do forno com taxa de aquecimento $r_1 = 10^\circ\text{C}/\text{min}$, atingindo-se as temperaturas de operação, $L_1 = 973, 1.023, 1.073$ ou 1.123 K, e duração da operação, $d_1 = 2400$ minutos³¹;
- aquecimento do reator no forno, até a temperatura de 500°C , com fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ de nitrogênio;
- aos 500°C , admissão de um fluxo de hidrogênio de $50 \text{ cm}^3/\text{min}$, concomitante com o fluxo de nitrogênio;
- acompanhamento do processo de redução *in situ*, via consumo de hidrogênio;
- purga da linha de operação com argônio para eliminar vestígios de hidrogênio;
- alimentação dos componentes reativos e tomadas de amostras automaticamente a cada 12 minutos;
- por se tratar de reforma seca, a ordem de alimentação foi CO_2 , seguido do CH_4 , para evitar o coqueamento do material catalítico;
- acompanhamento, até obtenção do estado estacionário, em termos de concentração dos efluentes, por período não inferior a 120 minutos de operação.

³¹ Na realidade, este período não era completamente necessário, mas apenas um período mais elástico para que se alcançasse o estado estacionário da reação sem problemas de desligamento do forno.

3.2.5 Definição das grandezas quantificadas nas análises dos resultados

Será definida a forma de cálculo de três grandezas a serem avaliadas nos resultados e discussões deste capítulo: tempo espacial de contato, velocidade espacial horária dos gases e atividade catalítica.

3.2.5.1 Tempo espacial de contato

O tempo espacial de contato gás-sólido, para as operações, foi calculado através da equação (3.29):

$$\tau = \frac{m_{cat}}{Q_{total, reag}} \quad (3.29)$$

em que m_{cat} é a massa do catalisador em kg e $Q_{total, reag}$ é o fluxo volumétrico total dos gases na entrada do reator em m³/h, nas STP.

3.2.5.2 Velocidade espacial horária dos gases

A velocidade espacial horária dos gases (GHSV) representa a velocidade com que os gases percolam o leito catalítico, em unidade temporal inversa, tendo sido calculada, para cada operação, através da equação (3.30):

$$GHSV = \frac{\rho_{cat} \cdot Q_{total, reag}}{m_{cat}} \quad (3.30)$$

em que ρ_{cat} é a densidade média do catalisador (kg/m³).

Os valores de τ e $GHSV$ estão listados na Tabela 3.6, considerando que a densidade média de ambos os catalisadores utilizados é de 2,2 g/cm³ ou 2.200 kg/m³.

A faixa de $GHSV$ operada permite considerar que não haja limitações à transferência de massa externa nas operações realizadas (MA *et al.*, 1996).

Tabela 3.6 – Valores de τ e $GHSV$ (298 K)

Processo	$Q_{total, reag}$ (cm ³ /min)	τ (kg _{cat} .s.m ⁻³)	$GHSV$ (h ⁻¹)
Reforma seca, catalisador em leito fixo (100 mg)	200	30	264.000
Reforma seca, catalisador em leito fixo (100 mg)	250	24	330.000
Reforma seca, monólito recoberto (300 mg)	200	90	88.000
Reforma seca, monólito recoberto (300 mg)	250	72	110.000

3.2.5.3 Atividade catalítica

A atividade catalítica pode ser mensurada ao menos de duas formas: por unidade de massa do catalisador e por área específica de catalisador.

A atividade catalítica por unidade de massa do catalisador é determinada através da equação (3.31).

$$\mathbb{A}_{i,j}^m = \frac{F_i^0 \cdot X_{i,j}}{m_{cat}} \quad (3.31)$$

sendo:

- $\mathbb{A}_{i,j}^m$ = atividade catalítica por unidade de massa do catalisador em relação à espécie i no tempo j (reagente) (mol.s⁻¹.g⁻¹_{cat});
- F_i^0 = fluxo inicial da espécie i (mol/s);
- $X_{i,j}$ = conversão da espécie i no tempo j (adimensional);
- m_{cat} = massa do catalisador (g).

A atividade catalítica também pode ser calculada por área específica de catalisador, equação (3.32).

$$\mathbb{A}_{i,j}^A = \frac{F_i^0 \cdot X_{i,j}}{A_{cat}} \quad (3.32)$$

sendo:

- $\mathbb{A}_{i,j}^A$ = atividade catalítica por área específica de catalisador em relação à espécie i no tempo j (reagente) (mol.s⁻¹.m⁻²);
- A_{cat} = área específica do catalisador (m²).

3.2.6 Avaliação e operação dos catalisadores e dos sistemas estruturados

Os sistemas formulados foram avaliados de forma convencional, em minireator de leito fixo com 100 mg do catalisador, em operações isotérmicas e isobáricas, a 1,0 bar, na faixa de 973 a 1123 K, tendo em vista processamentos por reforma seca do metano. As variáveis operacionais foram vazão e temperatura, garantidos os regimes estacionários de funcionamentos.

Para avaliar o uso de microrreatores estruturados, foram utilizados monólitos concebidos e recobertos com os catalisadores escolhidos para o trabalho, operando-se nas mesmas condições citadas no parágrafo anterior, exceto quanto à massa catalítica, que depende da área recoberta de cada monólito (Figura 2.31), que, em função de sua área média de recobrimento (600 cm^2), com carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$, perfazia um total de 300 mg de catalisador.

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os efeitos da temperatura e do tempo espacial nas atividades catalíticas dos catalisadores empregados serviram de parâmetros para a avaliação de seus desempenhos.

3.3.1 Avaliações catalíticas em termos de atividade

Avaliações do processo de reforma seca do metano, realizadas em minirreator de leito fixo e em microrreatores, em função do tempo de operação, estão representadas nas Figuras 3.6 a 3.13. Foram avaliadas as atividades catalíticas das duas formas citadas nas equações (3.31) e (3.32), ou seja, por unidade de massa do catalisador e por área específica de catalisador. Apresentaremos, entretanto, somente as considerações sobre as atividades catalíticas por área específica de catalisador, apenas por uma questão de economia de espaço, e visto também que qualquer das formas leva às mesmas conclusões.

As atividades catalíticas, calculadas portanto a partir da equação (3.32), em função dos valores obtidos das amostras dos efluentes do reator e de balanços mássicos, mostraram evoluções na direção de estados estacionários alcançados em no máximo 100 minutos de operação.

Mantidas as mesmas condições de pressão e composição de alimentação, diferentes vazões da fase gasosa foram aplicadas nas operações, em presença da mesma massa do catalisador de níquel ou nas mesmas condições operacionais relativas aos microrreatores (monólitos), para cada uma das quatro temperaturas estudadas. Em função das vazões utilizadas, o processo foi realizado com diferentes tempos espaciais de contato, tendo em vista o estudo do seu comportamento cinético.

Pelas Figuras 3.6 e 3.7, pode-se observar que a atividade catalítica do catalisador de níquel/alumina aumenta com a temperatura, apresentando-se um pouco mais elevada, ao alcançar o regime estacionário, para a vazão de 250 cm³/min que para a vazão de 200 cm³/min, ou seja, em um tempo espacial de contato menor. Registre-se ainda que a atividade catalítica do CO₂ supera a do CH₄ na vazão de 250 mL nas temperaturas mais elevadas, de 1073 e 1123 K.

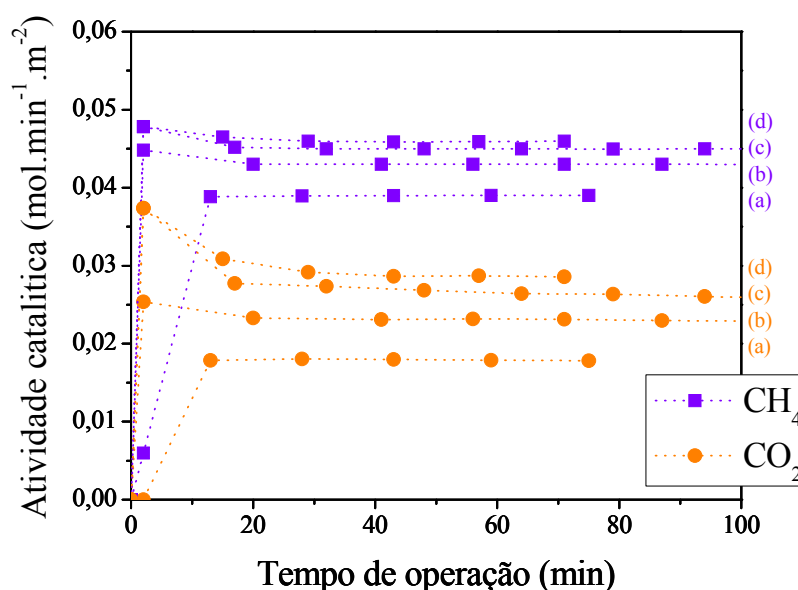


Figura 3.6 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **200 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃** (granulometria: 15 μm) **em leito fixo**; (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

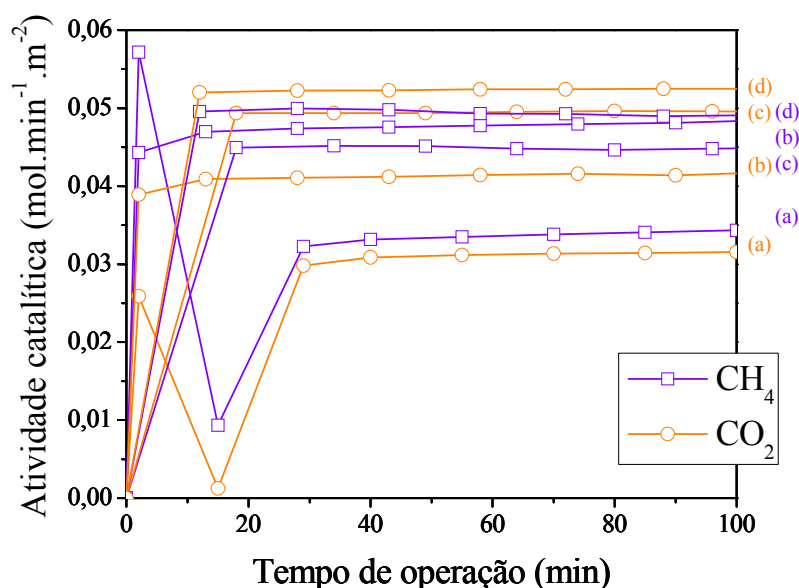


Figura 3.7 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **250 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃** (granulometria: 15 μm) **em leito fixo**; (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

Nas Figuras 3.8 e 3.9, o mesmo catalisador de gama/alumina é avaliado, ocorrendo de também a atividade catalítica aumentar com a temperatura, bem como maior para a vazão de 250 cm³/min, se comparada à vazão de 200 cm³/min. Entretanto, percebe-se que essas atividades catalíticas são mais discretas, se comparadas ao catalisador em minirreator de leito fixo. Nota-se também uma atividade bem reduzida nas temperaturas de 973 e 1023 K, para a vazão de 200 cm³/min, e na temperatura de 973 K, para a vazão de 250 cm³/min. É possível que se estabeleça uma diferença de desempenho em função de que o consumo de CO₂ é facilitado acima de 706°C, pela inversa da WGSR – equação (3.19), e isso se percebe somente em tempos de residência maiores nos processos realizados com monólitos.

A diminuição de atividade catalítica em tempos espaciais de contato menores sugere um provável depósito de carbono, até por conta do craqueamento térmico do metano – equação (3.4), que se opera a partir dos 921 K. Esse coqueamento pode ser evitado ao se operar a temperaturas superiores a 982 K, quando a reação inversa de Boudouard é possível – equação (3.18). Observe-se, por fim, que na GHSV menor, a atividade catalítica é melhor para o CH₄, o contrário ocorrendo para a GHSV maior, quando a atividade catalítica para o CO₂ é melhor.

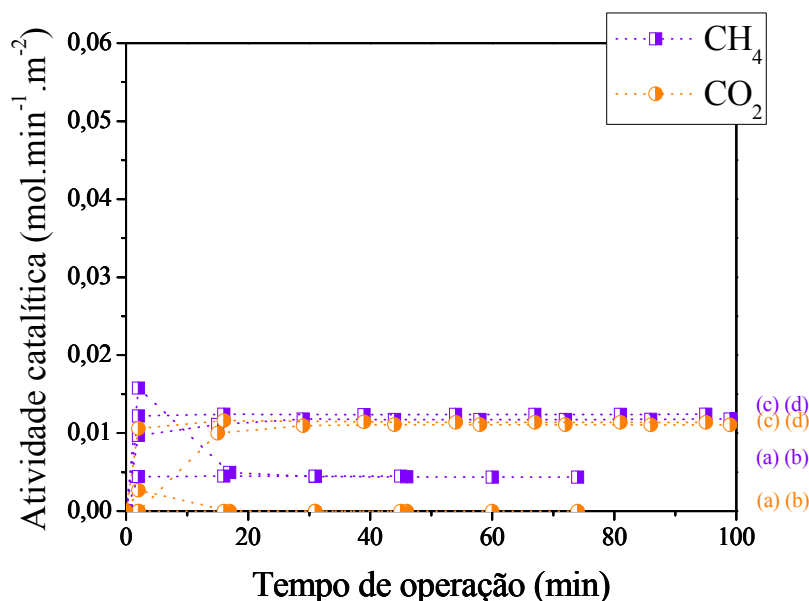


Figura 3.8 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **200 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃** (granulometria: 15 μm) **em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

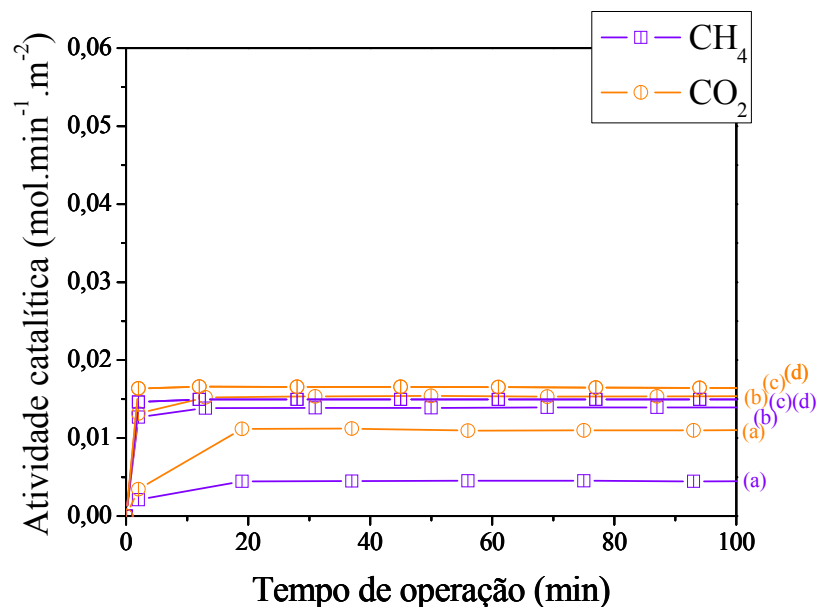


Figura 3.9 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **250 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃** (granulometria: 15 μm) **em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

Com o catalisador de níquel/céria-alumina, também a atividade catalítica aumenta com a temperatura, verificando-se que, a 973 K, em tempo espacial de contato menor ($250 \text{ cm}^3/\text{min}$), esta atividade é bem reduzida, sugerindo-se, novamente, a possibilidade da dificuldade de ocorrência da inversa da WGS – equação (3.19) (Figuras 3.10 e 3.11), bem como alguma formação de carbono pelo craqueamento do metano – equação (3.4), contribuindo para isso o maior tempo de contato, e por não dever ocorrer a reação inversa de Boudouard – equação (3.18) a temperaturas abaixo de 982 K, que regeneraria o catalisador ao consumir o carbono formado através da conversão de CO_2 . Em todos os casos, a atividade catalítica para o CO_2 é maior que para o CH_4 , exceto justamente a 973 K, em GHSV menor ($250 \text{ cm}^3/\text{min}$).

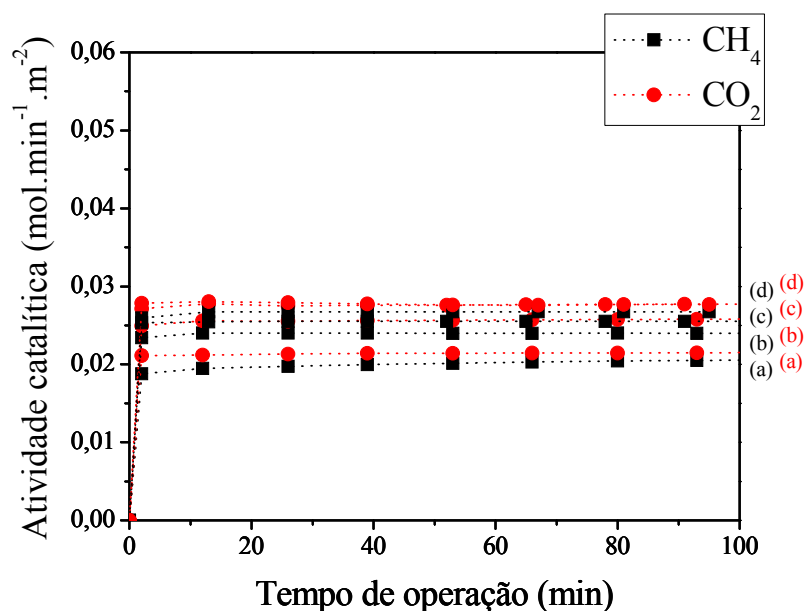


Figura 3.10 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ de vazão total, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2); catalisador de Ni(5,0% em massa)/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16 \mu\text{m}$) em leito fixo; (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

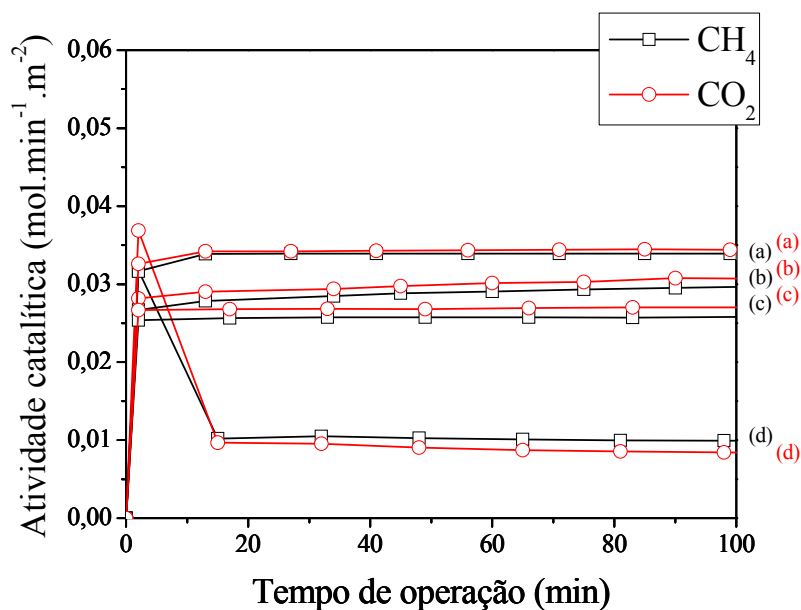


Figura 3.11 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **250 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm) **em leito fixo**; (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

Nos monólitos, o catalisador de níquel/céria-alumina se comporta melhor que o de níquel/alumina, considerando que tem suas atividades catalíticas aumentadas a 973 e 1023 K. Pode-se observar que, ao se atingir o regime estacionário, as atividades catalíticas para este catalisador são praticamente as mesmas, nas GHSVs estudadas (Figuras 3.12 e 3.13). Em todas as situações, a atividade catalítica é um pouco maior para o CO₂ que para o CH₄.

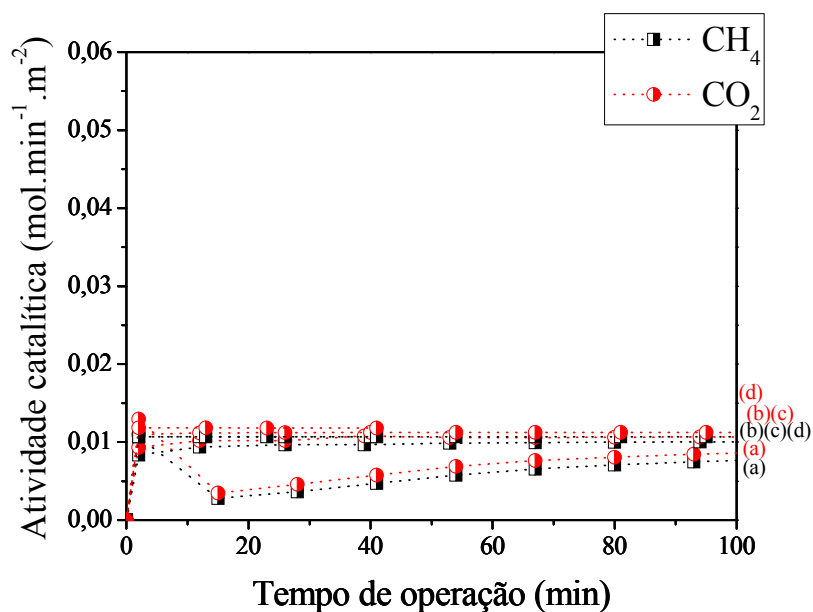


Figura 3.12 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **200 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm) **em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

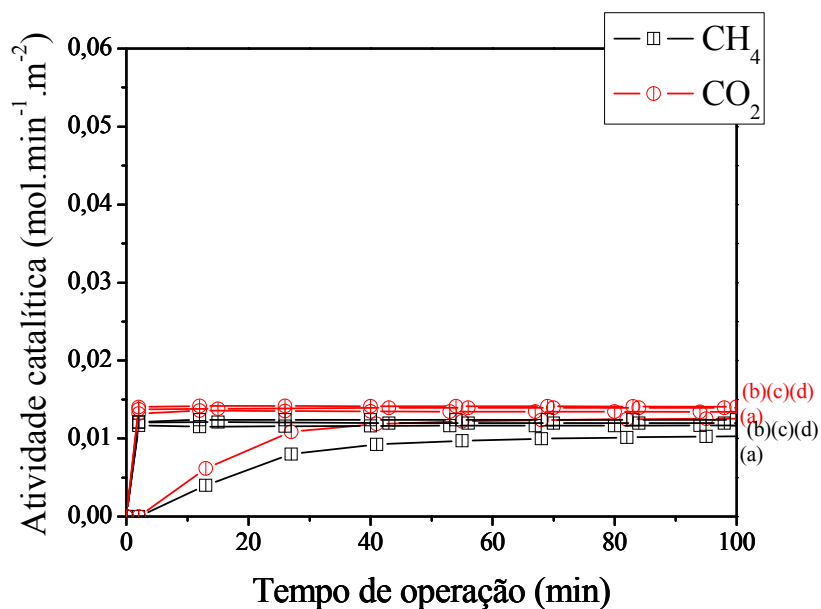


Figura 3.13 – Reforma seca do metano. Evolução da atividade catalítica por área específica de catalisador. Condições operacionais: 1,0 bar, **250 cm³/min** de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm) **em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

3.3.2 Efeito da temperatura sobre a atividade catalítica (catalisador de níquel/alumina)

Pode-se observar, pela Figura 3.14 (a) e (b), que a atividade catalítica decai para o metano, com o catalisador de níquel/alumina, em minirreator de leito fixo, com o aumento de temperatura, quando a reforma seca é realizada à vazão de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$, elevando-se porém para o dióxido de carbono. É possível sugerir que a diminuição do tempo de contato espacial dificulte o craqueamento do metano – equação (3.4), mas não a conversão do dióxido de carbono, que é facilitada a temperaturas superiores a 979 K por duas reações, a inversa da WGSR – equação (3.19) e a reação inversa de Boudouard – equação (3.18).

Para os monólitos recobertos com catalisador, a atividade catalítica melhora à vazão de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$, Figura 3.14 (c) e (d), ainda com o catalisador de níquel/alumina, entretanto, na vazão de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, é bastante perceptível a baixa atividade catalítica nas temperaturas de 973 e 1023 K , certamente em função de a conversão do metano – equação (3.4) formar carbono, que não é consumido, exceto a temperaturas superiores a 982 K , pela reação inversa de Boudouard – equação (3.18).

Por fim, pode-se ainda depreender, da Figura 3.14, que as atividades catalíticas são menores quando o referido catalisador se encontra depositado nos monólitos.

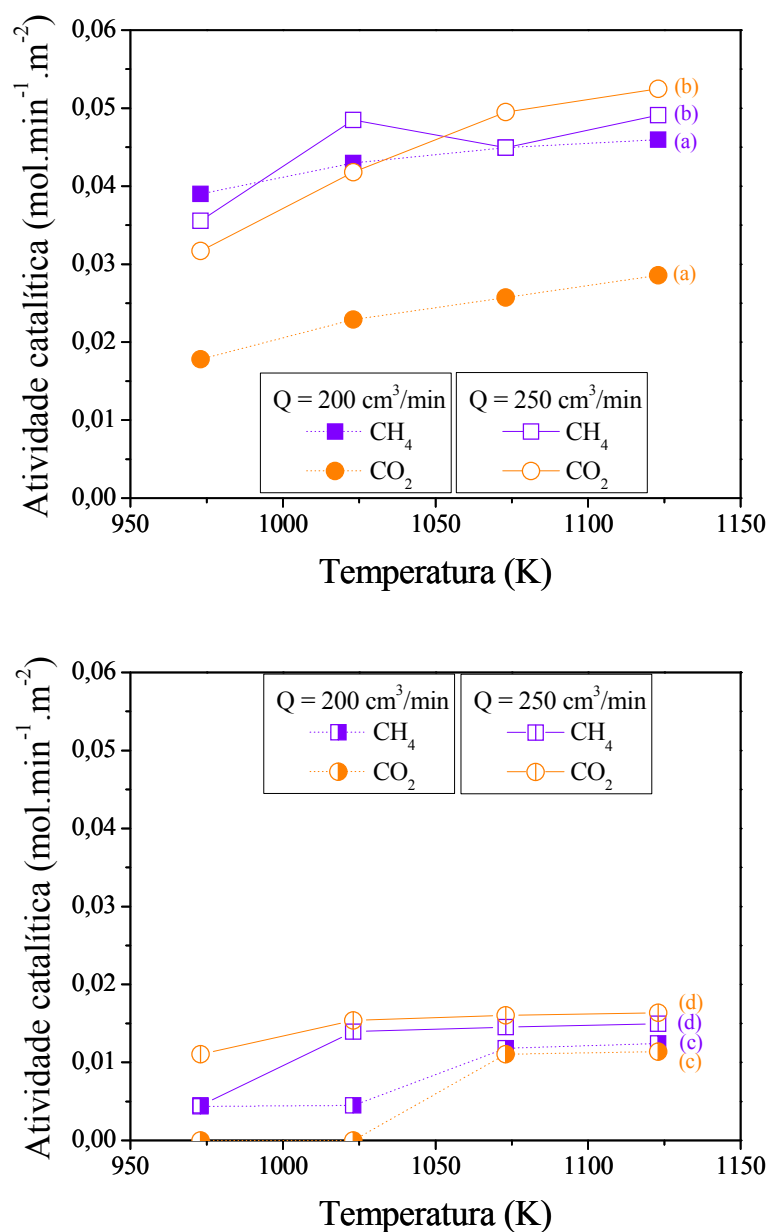


Figura 3.14 – Atividade catalítica por área específica de catalisador, no estado estacionário, em função da temperatura. **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃** (granulometria: 15 μ m). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador em leito fixo**: (a) 200 cm³/min, (b) 250 cm³/min; **catalisador em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador): (c) 200 cm³/min, (d) 250 cm³/min.

3.3.3 Efeito da temperatura sobre a atividade catalítica (catalisador de níquel/céria-alumina)

Mais uma vez, com o catalisador de níquel/céria-alumina, ao se elevar a vazão juntamente com a temperatura, sua atividade catalítica não é melhorada, Figura 3.15 (a) e (b), exceto para a maior temperatura de avaliação, 1123 K. Menores tempos de contato parecem realmente influenciar na atividade catalítica deste catalisador, principalmente à temperatura de 973 K, certamente porque a conversão do metano – equação (3.4) forma carbono, que não é consumido, exceto a temperaturas superiores a 982 K, pela reação inversa de Boudouard – equação (3.18).

Com o mesmo catalisador recobrimo os monólitos, a atividade catalítica aumenta lentamente com a temperatura, sendo inclusive ligeiramente melhor para vazões maiores, ou seja, tempos de contato menores, Figura 3.15 (c) e (d), mais uma vez sugerindo que um tempo de contato menor, neste caso, diminui a coqueificação sobre o catalisador, resultante do craqueamento do metano – equação (3.4).

Também é possível observar que a atividade catalítica é maior para o CO_2 que para o CH_4 em todas as situações, com uma ligeira alteração para a GHSV menor na temperatura de 973K (catalisador em leito fixo) e para a GHSV menor na temperatura de 1123 K (catalisador em monólito), embora no limite do erro de detecção dos valores.

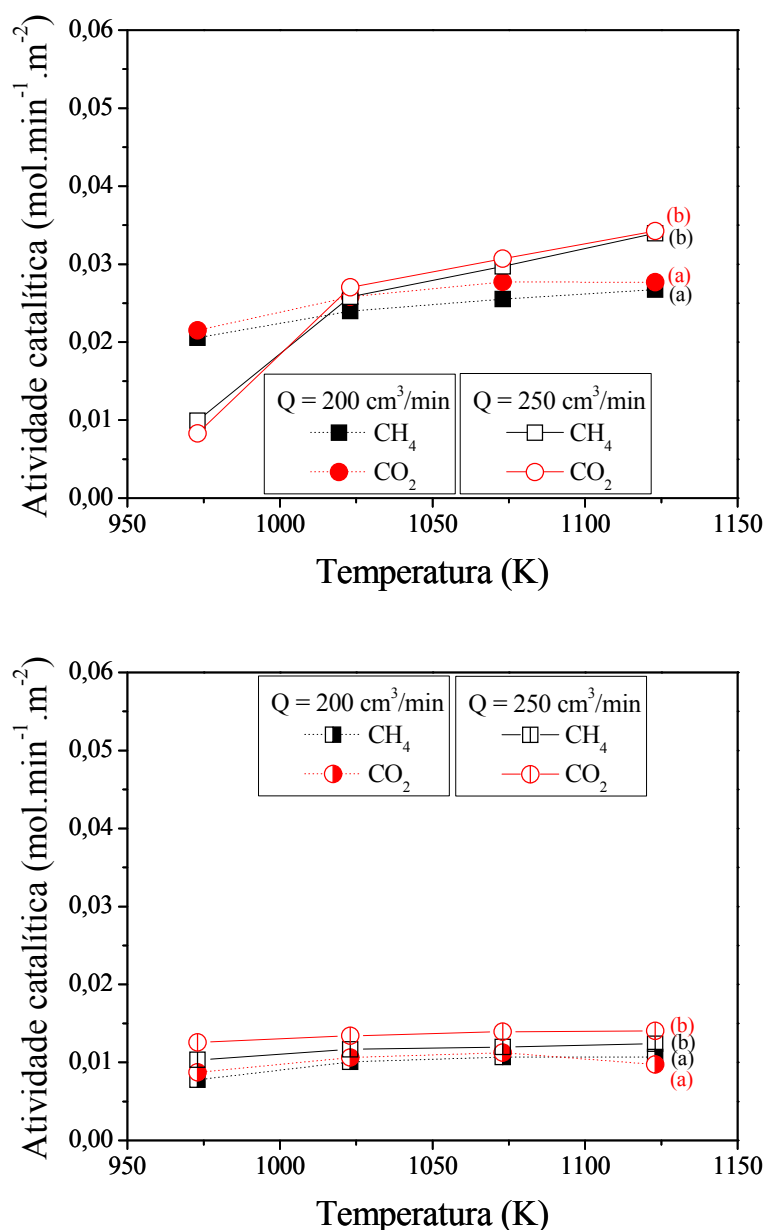


Figura 3.15 – Atividade catalítica por área específica de catalisador, no estado estacionário, em função da temperatura. **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂γ-Al₂O₃** (granulometria: 16 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); **catalisador em leito fixo**: (a) 200 cm³/min, (b) 250 cm³/min; **catalisador em monólito** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador): (c) 200 cm³/min, (d) 250 cm³/min.

3.3.4 Efeito do tempo espacial (τ) sobre a atividade catalítica (catalisador de níquel/alumina)

Depreende-se das Figuras 3.16 e 3.17 que as atividades catalíticas tendem a diminuir quando o catalisador de níquel/alumina é usado. Não se deve avaliar comparativamente o

catalisador em leito fixo com o monólito recoberto, pois as GHSVs operadas são diferentes. Entretanto, para todos os casos, as atividades catalíticas aumentam com a temperatura.

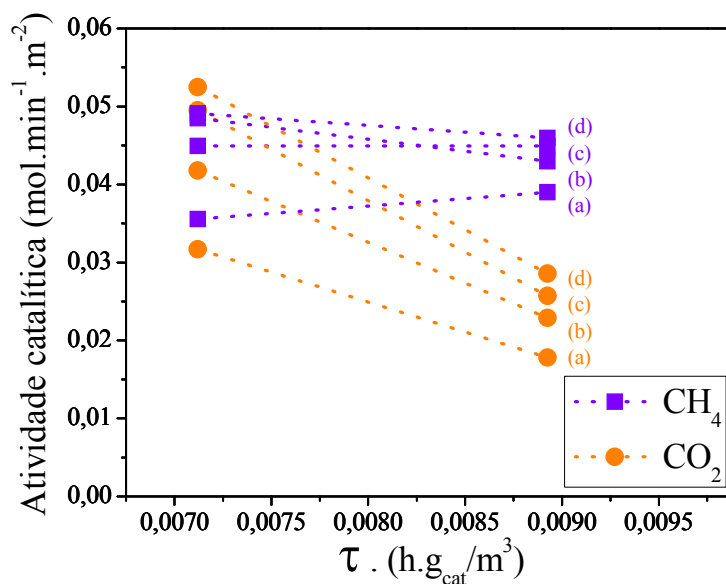


Figura 3.16 – Atividade catalítica por área específica de catalisador, em função do tempo espacial (τ). **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃** (granulometria: 15 μ m) **em leito fixo**. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

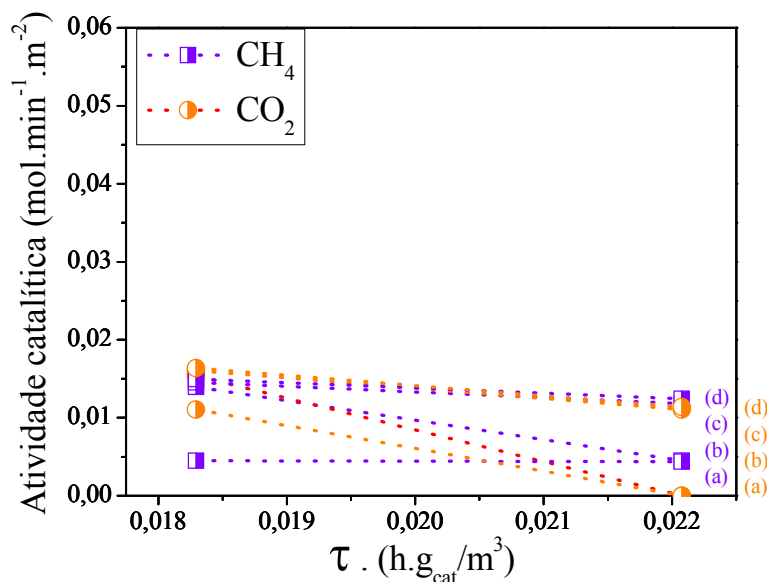


Figura 3.17 – Atividade catalítica por área específica de catalisador, em função do tempo espacial (τ). **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃** (granulometria: 15 μ m) **em monólito** (h = 3 cm; \varnothing = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

3.3.5 Efeito do tempo espacial (τ) sobre a atividade catalítica (catalisador de níquel/céria-alumina)

Na Figuras 3.18 e 3.19, percebe-se que, com o catalisador de níquel/céria-alumina, as atividades catalíticas aumentam com a temperatura, não havendo grandes variações com o tempo espacial (ou GHSV).

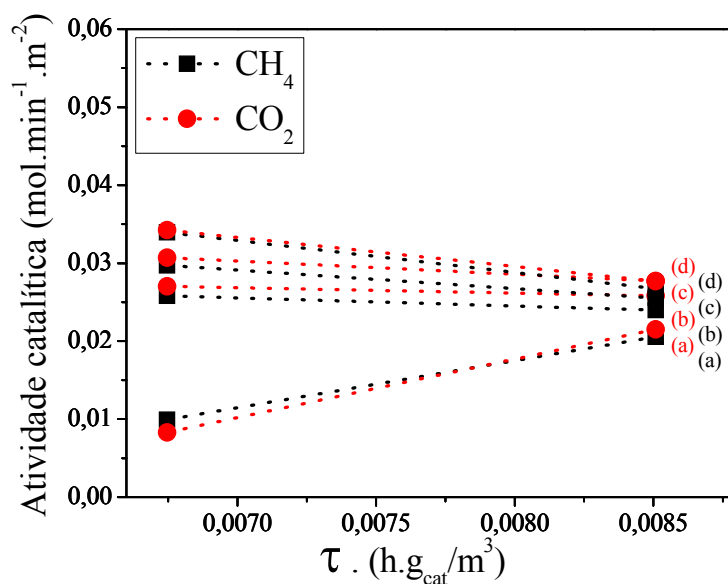


Figura 3.18 – Atividade catalítica por área específica de catalisador, em função do tempo espacial (τ). Catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μm) em leito fixo. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

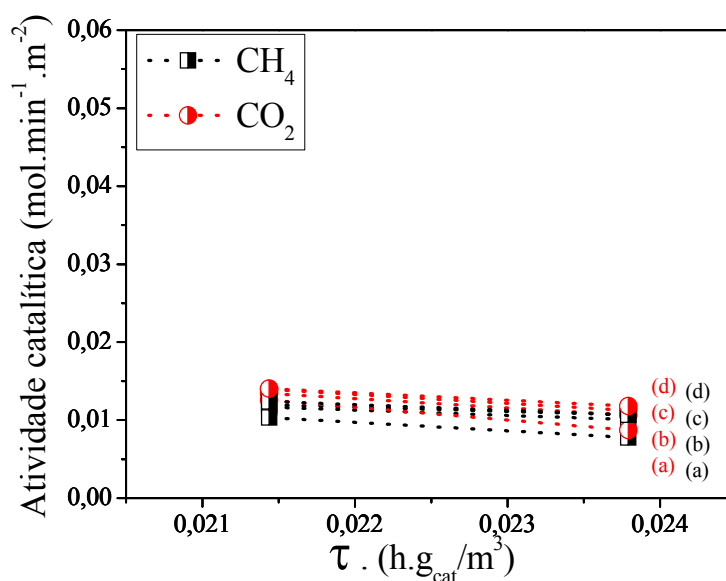


Figura 3.19 – Atividade catalítica por área específica de catalisador, em função do tempo espacial (τ). **Catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃** (granulometria: 16 μ m) **em monólito** ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

3.4 CONCLUSÕES

Há uma série de aspectos a considerar como conclusões para este Capítulo. Foram comparados os efeitos da temperatura e do tempo espacial sobre a atividade catalítica.

3.4.1 Efeitos comparados da temperatura sobre a atividade catalítica

Foram comparados os efeitos da temperatura de diversas formas, para identificar melhor a influência destes efeitos sobre a atividade dos catalisadores estudados.

Variando-se as vazões (200 e 250 cm³/min), puderam ser feitas algumas comparações:

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, avaliados em **minirreator de leito fixo**, se pôde constatar, segundo as atividades catalíticas por área específica de catalisador, que o cério não contribuiu para um melhor desempenho. Sob um aspecto geral, observou-se que o catalisador de níquel, sem a

céria, teve um desempenho melhor na conversão do metano e do dióxido de carbono.

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, avaliados com **monólitos**, se pôde constatar que o desempenho, em termos de atividade catalítica por área específica de catalisador, foi melhor para o CO₂, em qualquer temperatura, e, para o CH₄, apenas quando se usou o catalisador de níquel/alumina na vazão de 200 cm³/min. Como conclusão geral, se pôde observar que ambos os catalisadores, sem ou com cério, se comportaram discretamente melhores na vazão maior estudada, qual seja a de 250 cm³/min.
- Consideradas as avaliações nos dois sistemas, com o **catalisador de níquel/alumina**, se pôde constatar, observando-se as atividades catalíticas por área específica de catalisador, que o catalisador avaliado com monólito apresentou um melhor desempenho, no que concerne às conversões do metano e do dióxido de carbono.
- Com o **catalisador de níquel/céria-alumina**, entre sua avaliação em minirreator de leito fixo e com monólito, se pôde constatar, observando-se as atividades catalíticas por área específica de catalisador, que o catalisador com monólito não contribuiu para um melhor desempenho quando comparado ao catalisador em minirreator de leito fixo, tanto para o metano quanto para o dióxido de carbono. Pôde-se ainda concluir, de uma forma ampla, que o catalisador em minirreator de leito fixo alcançou um desempenho melhor, no que concerne às conversões do metano e do dióxido de carbono, quando avaliadas segundo as atividades catalíticas por área específica de catalisador.

Observando os diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores avaliados em minirreator de leito fixo e com os monólitos (**a 200 cm³/min**), se pôde constatar que os catalisadores Ni(5,0% em massa/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m) e Ni(5,0% em massa/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m) se comportaram melhor quando em minirreator de leito fixo. Assim, se pôde concluir, de uma forma geral, que os catalisadores com monólitos não

promoveram um melhor desempenho, no que concerne às conversões do metano e do dióxido de carbono, quando avaliadas segundo as atividades catalíticas por área específica de catalisador.

- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo e com os monólitos (**a 250 cm³/min**), se pôde constatar que os catalisadores Ni(5,0% em massa/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m) e Ni(5,0% em massa/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m) se comportam melhor quando em minirreator de leito fixo. De uma forma geral, os catalisadores com monólitos não promoveram um melhor desempenho, no que concerne às conversões do metano e do dióxido de carbono, quando avaliadas segundo as atividades catalíticas por área específica de catalisador.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, usando-se os **catalisadores em minirreator de leito fixo**, verificou-se que o cério não contribuiu para um melhor desempenho comparado ao catalisador que não o contém, em qualquer das temperaturas de avaliação. O catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m) apresentou um melhor desempenho, em termos de atividade catalítica por área específica de catalisador, para a conversão do CH₄, em qualquer das temperaturas avaliadas, a 200 cm³/min; e, para o CO₂, em qualquer das temperaturas avaliadas, a 250 cm³/min.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, avaliando-se os **catalisadores com monólitos**, se pôde constatar que o cério não contribuiu para um melhor desempenho comparando-o ao catalisador que não o contém, tanto para o metano quanto para o dióxido de carbono, nas duas vazões estudadas, em qualquer das temperaturas avaliadas, somente sua presença sendo melhor, na vazão de 200 cm³/min, nas temperaturas de 973 e 1023 K.

Confrontando os catalisadores em minirreator de leito fixo e os monólitos com catalisadores:

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 200 cm³/min**), se pôde constatar que o monólito com o catalisador contendo cério não contribuiu para um melhor desempenho quando comparado ao catalisador que não

o continha, tanto para o metano quanto para o dióxido de carbono, nas temperaturas avaliadas, exceto a 973 e 1023 K, quando avaliados em monólitos.

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 250 cm³/min**), verificou-se que o monólito com o catalisador contendo cério não contribuiu para um melhor desempenho quando comparado ao catalisador que não o continha, tanto para o metano quanto para o dióxido de carbono, em qualquer temperatura, chegando seu desempenho a ser inferior quando em leito fixo comparado ao catalisador que não o continha. Assim, se pôde concluir, de uma forma geral, que o catalisador contendo cério não promoveu um melhor desempenho, no que concerne às conversões do metano e do dióxido de carbono, quando avaliadas segundo as atividades catalíticas por área específica de catalisador.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, com o **catalisador de níquel/alumina**, se pôde constatar que o monólito com o referido catalisador não contribuiu para um melhor desempenho quando comparado ao catalisador em minirreator de leito fixo, tanto para o metano quanto para o dióxido de carbono, em qualquer das temperaturas avaliadas. Assim, se pôde concluir, de uma forma geral, que o catalisador em minirreator de leito fixo alcançou um desempenho melhor, no que concerne às conversões do metano e do dióxido de carbono, quando avaliadas segundo as atividades catalíticas por área específica de catalisador.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, com o **catalisador de níquel/céria-alumina**, se pôde constatar que o monólito com o referido catalisador não contribuiu para um melhor desempenho quando comparado ao catalisador em minirreator de leito fixo, tanto para o metano quanto para o dióxido de carbono, em qualquer das temperaturas avaliadas. Assim, se pôde concluir, de uma forma geral, que o catalisador em minirreator de leito fixo se comportou melhor em termos de conversão de metano e de dióxido de carbono.

3.4.2 Efeitos comparados do tempo espacial (τ) sobre a atividade catalítica

Também foram comparados os efeitos do tempo espacial de diversas formas, para identificar a influência destes efeitos sobre a atividade dos catalisadores estudados.

Avaliando-se as temperaturas de operação, puderam ser feitas algumas comparações:

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, avaliados **em minirreator de leito fixo**, observou-se que as atividades catalíticas sempre diminuíam com o tempo espacial de contato e com a temperatura, para ambos os catalisadores, exceto para a temperatura de 973 K, quando elas se elevavam.
- Entre os **monólitos com catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, verificou-se que ocorreu queda na atividade catalítica com a elevação do tempo espacial de contato, embora seja uma queda muito discreta.
- Entre o **catalisador de níquel/alumina**, avaliado em minirreator de leito fixo e avaliado com os monólitos, percebeu-se que o recobrimento com este catalisador em monólitos não ajudou na atividade catalítica ao se elevar o tempo espacial de contato.
- Avaliando o **catalisador de níquel/céria-alumina** em minirreator de leito fixo e o catalisador em monólito, observou-se que o comportamento deste catalisador foi melhor quando em minirreator de leito fixo. Suas atividades catalíticas, porém, caíram um pouco no mais elevado tempo espacial de contato, principalmente quando avaliado em minirreator de leito fixo.

Comparando os diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores avaliados em minirreator de leito fixo, **a todas as temperaturas estudadas**, observou-se, pelas Figuras 3.20 e 3.21, que o catalisador de níquel/alumina se comportou melhor que o de níquel/céria-alumina ao se elevar o tempo espacial de contato e a temperatura concomitantemente, para a conversão do CH_4 , mas não para a do CO_2 .

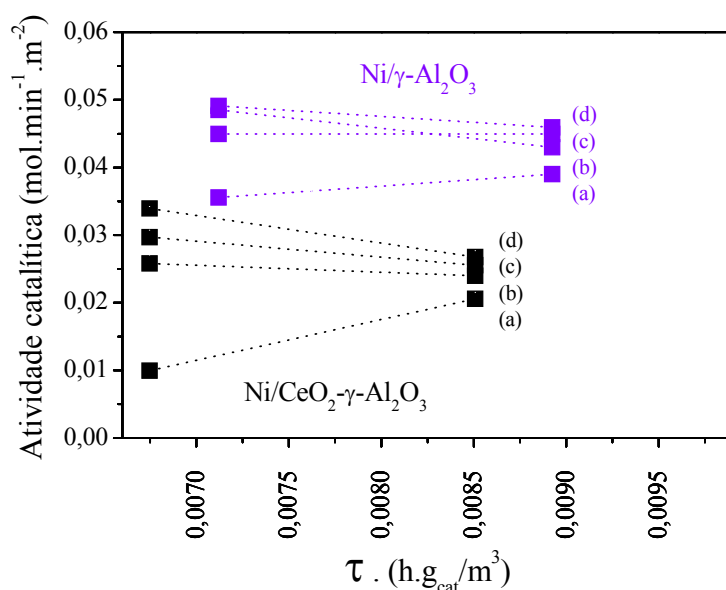


Figura 3.20 – Comparação entre os **catalisadores em leito fixo** [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e [Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m)] através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CH₄; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

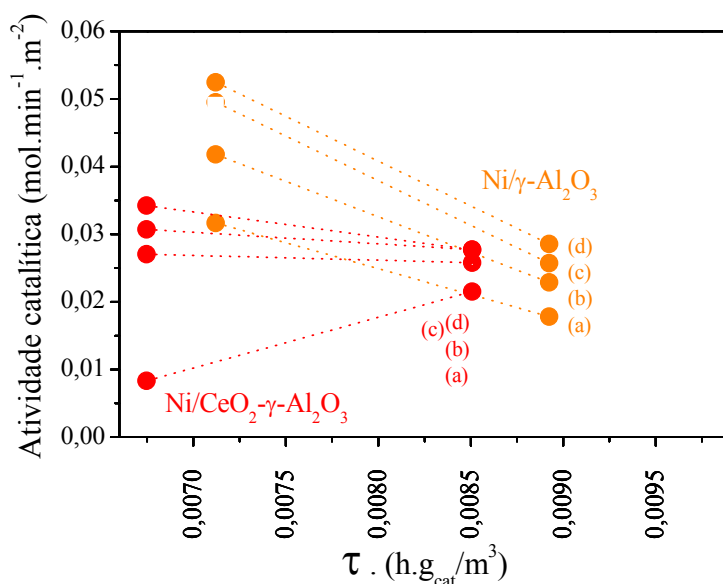


Figura 3.21 – Comparação entre os **catalisadores em leito fixo** [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e [Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m)] através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CO₂; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

- Entre os monólitos com os catalisadores, **a todas as temperaturas avaliadas**, também se observou, pelas Figuras 3.22 e 3.23, que não houve grandes diferenças entre o catalisador de níquel/céria-alumina e o de níquel/alumina ao se elevar o tempo espacial de contato e a temperatura concomitantemente, tanto para a conversão do CH_4 (Figura 3.22) quanto para a conversão do CO_2 (Figura 3.23).

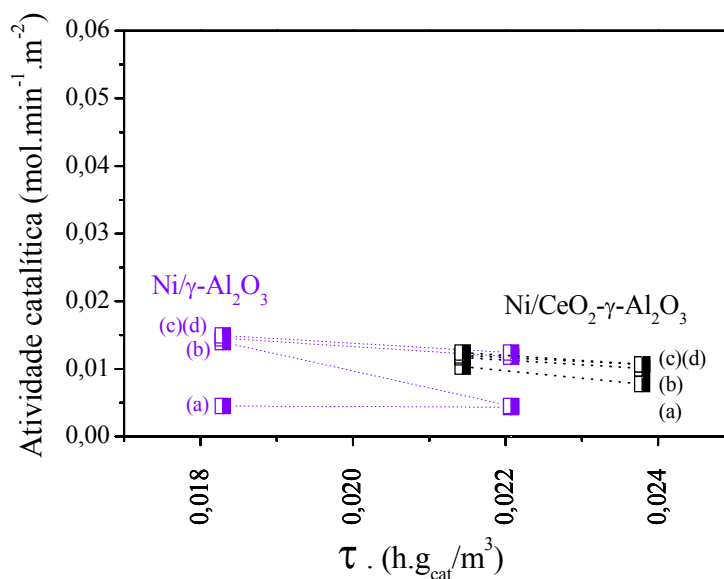


Figura 3.22 – Comparação entre os catalisadores $[\text{Ni}(5,0\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15 \mu\text{m}$)] e $[\text{Ni}(5,0\% \text{ em massa})/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16 \mu\text{m}$)] em monólitos ($h = 3 \text{ cm}$; $\varnothing = 18 \text{ mm}$; carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CH_4 ; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm^3/min , razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

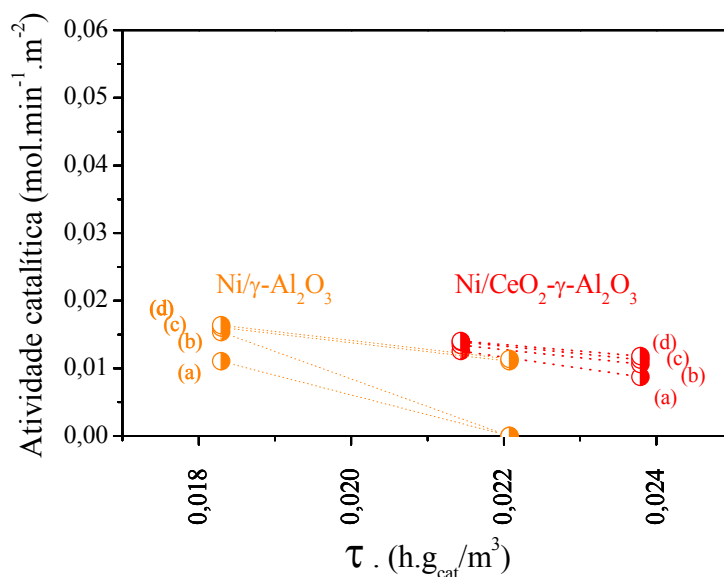


Figura 3.23 – Comparação entre os **catalisadores** [Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃ (granulometria: 15 μm)] e [Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃ (granulometria: 16 μm)] **em monólitos** (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CO₂; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

Comparando os catalisadores em leito fixo e os monólitos com catalisadores:

- Entre as temperaturas avaliadas, e pelas Figuras 3.24 e 3.25, observou-se que o catalisador de níquel/alumina **em monólitos** teve sua atividade catalítica aumentada à medida que se elevou a temperatura, embora o tempo espacial tenha contribuído de modo inverso, diminuindo-a, tendo sido este último efeito (o tempo espacial) menos relevante que a elevação da temperatura.
- Entre as temperaturas avaliadas, e pelas Figuras 3.26 e 3.27, pôde-se afirmar que o comentado acerca da Figuras 3.24 e 3.25 se aplica ainda melhor quanto aos **monólitos** com o catalisador de **níquel/céria-alumina**, cuja atividade catalítica praticamente não variou com a elevação da temperatura.

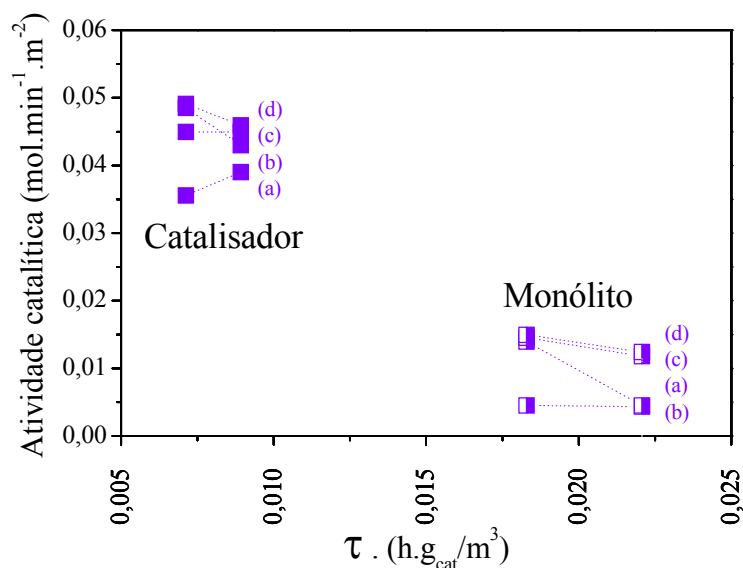


Figura 3.24 – Comparação entre o catalisador em leito fixo [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e impregnado em monólitos (h = 3 cm; \varnothing = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CH₄; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

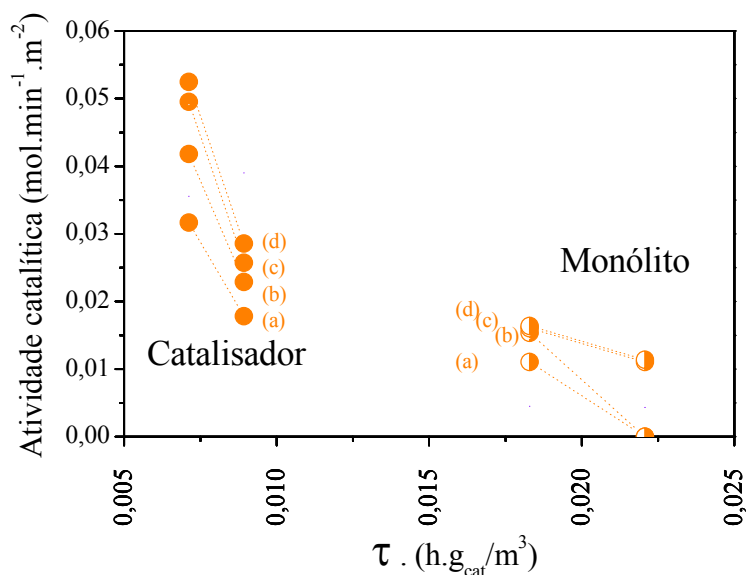


Figura 3.25 – Comparação entre o catalisador em leito fixo [Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m)] e impregnado em monólitos (h = 3 cm; \varnothing = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CO₂; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

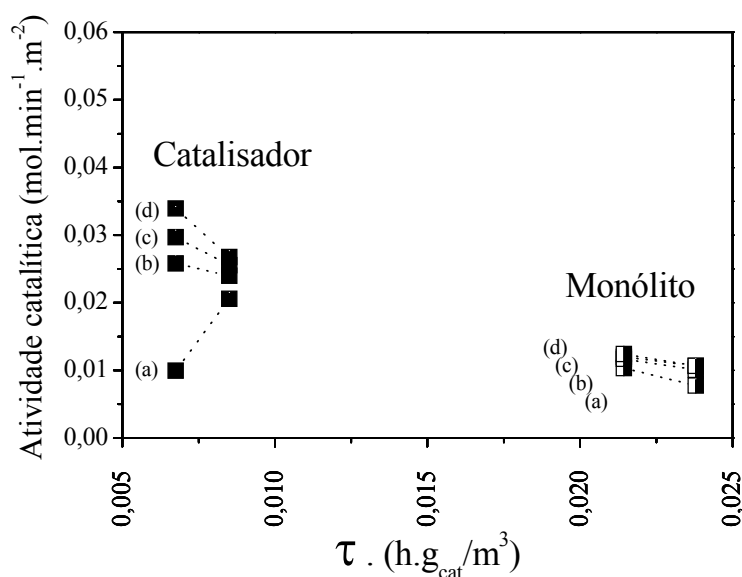


Figura 3.26 – Comparação entre o catalisador em leito fixo [Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃ (granulometria: 16 μm)] e impregnado em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CH₄; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

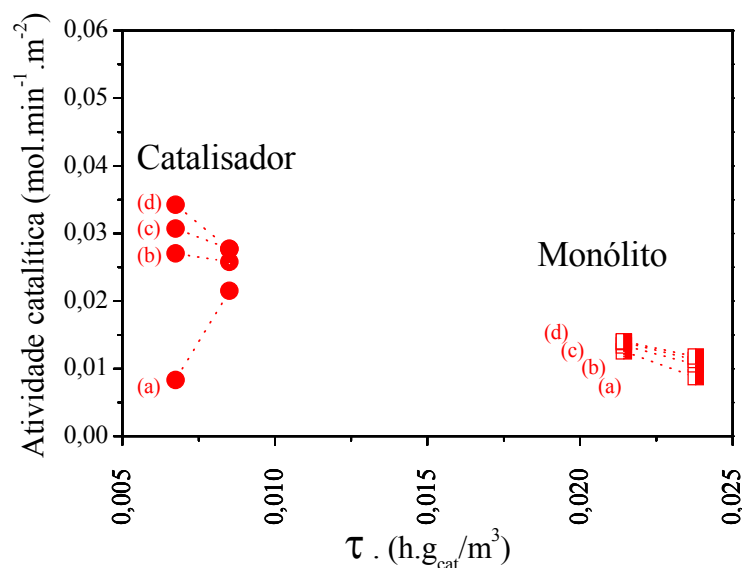


Figura 3.27 – Comparação entre o catalisador em leito fixo [Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃ (granulometria: 16 μm)] e impregnado em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador) através das atividades catalíticas por área específica de catalisador para o CO₂; em função do tempo espacial. Condições operacionais: 1,0 bar, 973, 1023, 1073 e 1123 K, vazões totais de 200 e 250 cm³/min, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂); (a) 973 K, (b) 1023 K, (c) 1073 K, (d) 1123 K.

Os comentários acerca das atividades catalíticas de ambos os catalisadores servem para mostrar que não ocorreu desativação na maioria dos experimentos realizados, podendo-se servir desses experimentos para se discutir quanto ao desempenho desses catalisadores, no que tange aos parâmetros de conversão, seletividade, rendimento e razão molar H_2/CO , no Capítulo 4.

No que tange à influência da temperatura, conseguiu-se observar que, ao se operar com a temperatura de 973 K, a atividade catalítica de ambos os catalisadores foi reduzida, sendo este efeito maior para o catalisador de níquel/céria-alumina que para o catalisador de níquel/alumina. Isto certamente ocorreu em função de dois aspectos. Um dos aspectos é o fato de que, termodinamicamente falando, a reação inversa de Boudouard – equação (3.18) não ser prevista senão a temperaturas superiores a 982 K, quando o carbono formado pode reagir com o dióxido de carbono, diminuindo a deposição de carbono na superfície dos catalisadores. O outro aspecto está relacionado com o tempo espacial de contato, quando se observou que tempos de contato espaciais maiores podem facilitar uma maior conversão do metano – equação (3.4), com consequente formação de coque, diminuindo a atividade catalítica para ambos os catalisadores.

3.5 REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACIFICO, J. A.; LIMA FILHO, N. M. **Kinetic evaluation of methane–carbon dioxide reforming process based on the reaction steps.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47** (14), 4617-4622, 2008.

CHASE, M. W., Jr. **NIST-JANAF Thermochemical Tables.** *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **Monograph 9** (Part I and Part II), 1-1951, 1998.

CHEN, C. X.; HORIO, M.; KOJIMA, T. **Numerical simulation of entrained flow coal gasifiers. Part I: modeling of coal gasification in an entrained flow gasifier.** *Chemical Engineering Science*, **55** (18), 3861-3874, 2000.

MA, L.; TRIMM, D. L.; JIANG, C. **The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen. 1. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons.** *Applied Catalysis A: General*, **138** (2), 275-283, 1996.

MUNERA, J. F.; CORNAGLIA, L. M.; CESAR, D. V.; SCHMAL, M.; LOMBARDO, E. A. **Kinetic studies of the dry reforming of methane over the $Rh/La_2O_3-SiO_2$ catalyst.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46** (23), 7543-7549, 2007.

QUIROGA, M. M. B.; LUNA, A. E. C. **Kinetic analysis of rate data for dry reforming of methane.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **46** (16), 5265-5270, 2007.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 5ª. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2000. 697 p.

SNOECK, J. W.; FROMENT, G. F.; FOWLES, M. **Kinetic study of the carbon filament formation by methane cracking on a nickel catalyst.** Journal of Catalysis, **169** (1), 250-262, 1997.

TAKAHASHI, Y.; WESTRUM JR, E. F. **Glassy Carbon low-temperature thermodynamic properties.** The Journal of Chemical Thermodynamics, **2** (6), 847-854, 1970.

TRIMM, D. L.; LAM, C. W. **The combustion of methane on platinum-alumina fiber catalysts. 1. Kinetics and mechanism.** Chemical Engineering Science, **35** (6), 1405-1413, 1980.

WAGMAN, D. D.; EVANS, W. H.; PARKER, V. B.; SCHUMM, R. H.; HALOW, I.; BAILEY, S. M.; CHURNEY, K. L.; NUTTALL, R. L. **The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties - Selected Values for Inorganic and C-1 and C-2 Organic Substances in Si Units.** Journal of Physical and Chemical Reference Data, **11**, 1-&, 1982.

YANG, K. H.; HOUGEN, O. A. **Determination of mechanism of catalyzed gaseous reactions.** Chemical Engineering Progress, **46** (3), 146-157, 1950.

CAPÍTULO 4
EFEITOS OPERACIONAIS NA
REFORMA SECA DO METANO

4 EFEITOS OPERACIONAIS NA REFORMA SECA DO METANO

As aplicações do gás natural (GN), tendo como base seu elevado conteúdo em metano, se caracterizam, principalmente, pela produção de gás de síntese e gerações de calor e eletricidade. A produção industrial de gás de síntese se faz via processo de reforma a vapor do gás natural (BALAT, 2008; LUK *et al.*, 2012; ROSS *et al.*, 1996). Este processo é altamente endotérmico e fornece um gás com alta razão $H_2/CO > 3$, adequado como matéria prima para a síntese da amônia e fornecimento de hidrogênio, mas não para a síntese de Fischer-Tropsch ou para a produção de oxo-álcoois (CHENG *et al.*, 1996; GENOVA *et al.*, 2003; GRANT-HUYSER *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 1996; WU *et al.*, 2005). Como uma alternativa, apresenta-se a oxidação parcial do metano, que pode conduzir a um produto com razão H_2/CO mais baixa, em torno de 2 ou menor. Trata-se de uma reação exotérmica, exigindo condições de segurança quando praticada em reatores de leito fixo convencionais (SHEFFIELD, 2007; WANG *et al.*, 1996).

Há também outros tipos de reforma do gás natural, tais como a reforma seca, aquela em que se usa o dióxido de carbono para reformá-lo (DUFOUR *et al.*, 2011), e finalmente as reformas denominadas combinadas, por justamente combinarem os principais reagentes reformadores do gás natural, a água em forma de vapor, o oxigênio e o dióxido de carbono (MINUTILLO e PERNA, 2010; SUN *et al.*, 2010).

Este capítulo é dedicado à avaliação dos efeitos operacionais das reações de reforma do GN. Serão descritos com mais detalhes os tipos de reforma existentes, detendo-se ao final ao estudo da reforma seca do metano, cujo processamento é o cerne deste trabalho, quando é analisado comparativamente entre catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina em leito fixo e ainda recobrimo monólitos de Fecralloy® com estes catalisadores.

4.1 FUNDAMENTOS

Os processos de conversão indireta do gás natural se propõem a produzir o gás de síntese (*syngas*, $CO+H_2$), que posteriormente pode ser utilizado na produção de

hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch (BAKER *et al.*, 2001; DAAGE *et al.*, 2002; HENSMAN, 2002; NAY e NEWTON, 2001; NEWTON, 2001; VESTERDAL e SYKES, 1950), via tecnologia *Gas-To-Liquids* (GTL) (CASTEL *et al.*, 2012; DANCUART e STEYNBERG, 2006; RAMOS *et al.*, 2011; RUIZ *et al.*, 2008), na produção de metanol e oxo-álcoois (GRANT-HUYSER *et al.*, 2004), e ainda para fornecimento de hidrogênio, muito usado para processos de refino do petróleo, tais como hidrocraqueamento (MINDERHOUD *et al.*, 1986) e hidrotratamento (NAPADOVSKII *et al.*, 2002). O metano pode ser convertido em gás de síntese através da reforma a vapor, reforma com CO₂, oxidação parcial, reforma autotérmica ou reforma combinada (trirreforma) do metano, como veremos mais adiante.

4.1.1 Produção de gás de síntese (*syngas*)

O gás de síntese, ou simplesmente *syngas*, é uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono. A obtenção do *syngas* é um processo comum na indústria petroquímica, entretanto a tecnologia GTL exige a produção de gás de síntese em escalas muito superiores e com custos muito inferiores aos das aplicações usuais. A fase de produção de gás de síntese costuma corresponder a mais de 50%, chegando por vezes a 60%, dos custos de investimento de uma planta de GTL (FERREIRA *et al.*, 2003).

A necessidade de utilização de H₂, componente principal do gás de síntese, vem aumentando progressivamente com a demanda de processos de refino do petróleo, como hidrocraqueamento e hidrotratamento, produção de metanol, produção de amônia e síntese de hidrocarbonetos. Incentivos vêm sendo cada vez maiores para os processos de produção de combustíveis a partir do *syngas*. O gás de síntese utiliza o gás natural como maior fonte de alimentação para os processos, recorrendo ao seu conteúdo de metano, estável, tendo que ser processado em condições bastante severas.

O gás de síntese também é a matéria prima utilizada para a produção de metanol e de amônia, assim como de outros produtos da indústria química. Por isso, por uma questão de investimento, existem alguns projetos que visam à construção de plantas de GTL aproveitando plantas de metanol já existentes ou a construção de plantas novas para produzir tanto metanol quanto combustíveis sintéticos (WILHELM *et al.*, 2001).

4.1.2 Processos de reforma do gás natural

Dos processos utilizados para a produção do *syngas* (GEHRKE *et al.*, 2011; PENA *et al.*, 1996; SOUZA e SCHMAL, 2005), os mais conhecidos são:

- a reforma seca do metano (DRM³²), também conhecida como reforma do metano com CO₂ (DUFOUR *et al.*, 2011; TARUN *et al.*, 2007);
- a reforma a vapor do metano (SRM³³) (BALAT, 2008; LUK *et al.*, 2012);
- a reforma não-catalítica por oxidação parcial do metano (POX³⁴ ou NC-POM³⁵) (ABDEL-AAL *et al.*, 1998; NORINAGA e HAYASHI, 2010);
- a reforma catalítica por oxidação parcial do metano (POM⁵) (LIU e HE, 2012; WENG *et al.*, 2003);
- a reforma autotérmica do metano (ATR³⁶), geralmente uma combinação da SRM e da POX (DIAS e ASSAF, 2004; MOSAYEBI *et al.*, 2012);
- a reforma combinada do metano (CRM³⁷), geralmente uma combinação da DRM com a SRM e a POX (MINUTILLO e PERNA, 2010; SUN *et al.*, 2010).

As equações globais das reações representativas estão representadas nas equações (4.1) a (4.3) (SILVEIRA, 2006; WU *et al.*, 2005).

As principais necessidades operacionais do processo de produção de *syngas* incluem seletividade de produtos com relações adequadas de H₂/CO, buscas de melhores estabilidades térmicas, maiores vidas úteis e aumento de resistências à desativação por coque. A partir da diferentes razões H₂/CO, pode-se produzir uma larga variedade de produtos. Três diferentes reações de reforma do metano podem ser aplicadas para produzir diferentes produtos (Tabela 4.1).

³² Dry reforming of methane.

³³ Steam reforming of methane.

³⁴ Partial oxidation of methane.

³⁵ Non-catalytic partial oxidation of methane.

³⁶ Autothermal reforming of methane.

³⁷ Combined reforming of methane.

Tabela 4.1 – Aplicações do gás de síntese na indústria

Produção de	Razão molar		Reação
	H ₂	CO	
Oxo-álcoois, policarbonetos e formaldeídos	1	1	$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$ $\Delta H = 247 \text{ kJ/mol}$ (4.1)
Metanol e combustíveis via Fischer-Tropsch	2	1	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ $\Delta H = -36 \text{ kJ/mol}$ (4.2)
Hidrogênio e amônia	3	1	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ $\Delta H = 206 \text{ kJ/mol}$ (4.3)

Fonte: Shreve e Brink (1977), Kirk e Othmer (1993).

4.1.2.1 Reforma seca do metano (DRM)

Trata-se do processo mais comum de reforma do metano, quando o gás natural é reformado através de sua reação com o dióxido de carbono. É conhecido como reforma seca por não ter como fonte de alimentação o vapor d'água, apesar de poder tê-lo como produto através de reações paralelas e consecutivas. É um processo indicado para se usar o CO₂ sequestrado da atmosfera, sendo, portanto, muito defendido pelos ambientalistas. Apresenta a vantagem de permitir uma relação entre H₂/CO em torno da unidade. A reação, representada a seguir, é endotérmica, requerendo grandes quantidades de energia.



Este tipo de reação se mostra bastante atraente, do ponto de vista ambiental, por produzir hidrogênio, como combustível, que, ao ser usado como tal, somente produz água, além de fazer uso de metano, que é um gás que causa efeito estufa, e contribuir com a redução das emissões de dióxido de carbono, outro componente responsável pelo efeito estufa. Suas vantagens com relação à reforma a vapor (SRM) e com relação à oxidação parcial catalítica (POM) são, ao menos: (1) a razão H₂/CO formada é próxima de 1:1, o que é indicado para a síntese de hidrocarbonetos líquidos; (2) é mais indicada para o caso de transmissão de energia química; e (3) pode ser usada como fonte independente para produção de gás de síntese, com a condição de que alguma quantidade de agente oxidante seja adicionada, como o O₂/H₂O (PINHEIRO *et al.*, 2009).

Por sua vez, as principais desvantagens estão relacionadas com a sua alta endotermicidade, que faz requerer a reforma seca uma demanda intensiva de energia, tornando-a um processo de elevado custo. Suas altas temperaturas reacionais também podem provocar sinterização catalítica, mas o mais importante é a formação de coque, que pode provocar a desativação do catalisador.

Possibilidades de ocorrência de pontos quentes no sistema conduzem à existência de modos operacionais não isotérmicos, podendo provocar danos ao sistema catalisador-reator. Limitações de transferência de massa e calor decorrentes costumam implicar em gradientes de concentração e temperatura ao longo do reator. Operações seguras exigem controle de temperatura com dissipação de calor adequado (LÖWE *et al.*, 2002).

Mesmo assim, a reforma seca tem ganhado mais e mais importância, uma vez que uma de suas reações permite o uso direto do biogás para a formação de hidrogênio, além de não requerer separação de CO₂ e otimizar a eficiência atômica (ou seja, ambos os átomos de carbono, seja do metano ou do dióxido de carbono são incorporados ao produto).

Avaliações com um sistema Ni/Al₂O₃ (FERREIRA-APARICIO *et al.*, 1997), também efetuadas no LPC/UFPE por Santos (2004), envolvendo a reforma seca do metano, resultaram em gases de síntese com reduzidas relações H₂/CO (menor que 1,0), mas evidenciando reduzidas formações de coque. Igualmente, em pequenas quantidades, houve formações de aluminato de níquel e carbeto de níquel.

Por sua vez, Souza *et al.* (2006) realizaram a reforma seca do etano, como parte do estudo da reforma completa do gás natural, utilizando catalisadores de Ni/γ-Al₂O₃, constatando que se podem obter maiores razões molares de H₂/CO ao se elevar o tempo espacial de contato em reator de leito fixo.

4.1.2.2 Oxidação parcial não-catalítica do metano (POX ou NC-POM)

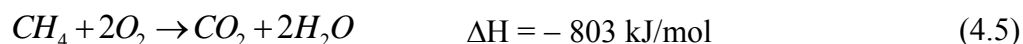
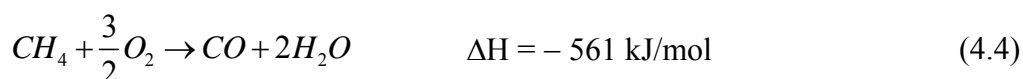
Uma mistura de oxigênio e gás natural é pré-aquecida, misturada e introduzida em um reator sem catalisador, onde é queimada a elevadas temperaturas. Costuma-se considerar que apenas a reação de combustão parcial do metano - reação (4.2) - ocorra no processo. Entretanto, esta é uma aproximação rudimentar que tem persistido sem fundamento. Como na

ausência de catalisador, a temperatura do reator deve ser alta o suficiente para alcançar a conversão do CH₄, produtos resultantes da combustão completa, como CO₂ e H₂O, também são formados com certa extensão. Consequentemente, ocorrem reações endotérmicas – reações (4.1) e (4.3), determinando a passagem da temperatura à ordem de 1.300-1.400 K. Neste estágio, a composição do gás está próxima do equilíbrio termodinâmico. Segundo a estequiometria da reação (4.2), o consumo de O₂ deveria ser, na ausência de produtos de combustão, aproximadamente 0,5 O₂/CH₄; entretanto, o uso real requer O₂/CH₄ na razão de cerca de 0,7 (SOLBAKKEN, 1991). Um pouco de carbono é formado pelo craqueamento do metano, devendo ser removido através de uma lavagem. Considerando as elevadas temperaturas de operação e a necessidade de uma vazão eficiente de oxigênio, os custos se tornam muito altos.

4.1.2.3 Oxidação parcial catalítica do metano (POM)

A produção de hidrogênio ou gás de síntese (*syngas*) tem se movido firmemente da reforma a vapor do metano (processo SRM, descrito a seguir) em direção à oxidação catalítica de misturas de CH₄/O₂. Segundo a reação (4.2), se se tiver um processo em que se empregue um mínimo de vapor, pode-se obter a desejada proporção molar de H₂/CO = 2:1, requerida para a produção de metanol ou síntese de Fischer-Tropsch (DAVE e FOULDS, 1995).

Através de simulações termodinâmicas, fica claro que a reação é favorecida a temperaturas superiores a 1.100 K com excesso de CH₄, embora ambas as seletividades de CO e H₂ sejam modificadas pela formação de H₂O e CO₂ nas reações de combustão, que são mais exotérmicas que a reação (4.2) (PENA *et al.*, 1996):



Uma vez que a reação de oxidação parcial catalítica do metano (POM) - reação (4.2) - é ligeiramente exotérmica, um processo baseado nesta reação poderia ser muito mais eficiente que a grande quantidade de energia gasta no processo de reforma a vapor do metano (SRM) - reação (4.3). Além do mais, a reação de oxidação parcial catalítica (níquel como fase ativa) do metano (POM) é muito mais rápida que as reações de reforma, sugerindo que um processo de

estágio simples para a produção de gás de síntese seria uma alternativa atraente para o processo SRM, resultando também em reatores menores e produtividade mais elevada (PENA *et al.*, 1996). A POM, é um processo muito mais rápido e mais econômico do que a oxidação parcial não-catalítica (NC-POM), visto que pode operar a temperaturas mais baixas do que aquele processo ($T < 980^{\circ}\text{C}$) e sob pressões que variam entre 10 e 80 bar em condições catalíticas e sob excesso estequiométrico de oxigênio (SANTOS, 2004).

4.1.2.4 Reforma convencional a vapor do metano (SRM)

O processo SRM tradicional consiste de pré-aquecimento e pré-tratamento da alimentação de gás, reforma, troca de calor, remoção de CO_2 e metanação. Gás natural reage com vapor em um primeiro estágio, no qual se usa como catalisador de Ni suportado, promovendo uma reforma primária para produzir gás de síntese em um tempo espacial de contato de alguns segundos, numa razão de $\text{H}_2/\text{CO} = 3$, segundo a reação (4.3). Gás reformado é obtido a cerca de 1.200 K e a pressões de 15-30 bar (PENA *et al.*, 1996).

Durante o processo da reforma a vapor, o coque pode ser formado por dois mecanismos. Quando os reagentes gasosos estão longe de atingir o equilíbrio químico, o coque pode ser formado via coqueificação química. Por outro lado, quando os reagentes gasosos estão perto de atingir o equilíbrio químico, o coque pode ser formado por um processo do tipo grafite, coqueificação física. Para evitar isso, excesso de vapor é introduzido para evitar deposição de carbono, e a razão molar de alimentação de $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ é usualmente de 2 a 5, dependendo da finalidade do gás de síntese a ser produzido. Na reforma a vapor convencional em reator tubular, a formação de coque por outros mecanismos é evitada. Neste processo, a formação de coque é induzida a ocorrer por processo cinético, de modo que uma fração de coque possa ser regenerada. Após a regeneração, o catalisador é pré-aquecido e reinjetado na seção secundária do reator (PENA *et al.*, 1996).

Uma reforma autotérmica secundária tem lugar somente na saída da primeira reforma em que o CH_4 não convertido é reagido com O_2 . A mistura é então equilibrada em um ambiente catalítico (Ni) localizado abaixo da zona de oxidação. Dependendo do uso, o reator de deslocamento gás-água (WGSR) ajusta a taxa de H_2/CO segundo a seguinte reação (PENA *et al.*, 1996):



Há uma importante vantagem no processo SRM no que diz respeito aos outros processos de reforma: como ele não requer oxigênio, dispensa os elevados custos de uma planta deste componente.

4.1.2.5 Reforma autotérmica do metano (ATR)

A reforma autotérmica é uma combinação da reforma convencional a vapor (SRM), desenvolvida por Haldor Topsøe no século XX, e da oxidação parcial não-catalítica do metano (POX ou NC-POM), com o objetivo de promover a reforma usando um reator simples (TOPSOE, 1988). As reações características são:



Normalmente, a ATR opera a altas temperaturas, cerca de 2.200 K na zona de combustão e 1.200-1.400 K na zona catalítica. Isto resulta em um baixo consumo de oxigênio ($O_2/CH_4 = 0,55-0,60$), entretanto, com certa quantidade de vapor adicionado à corrente de alimentação para eliminar a formação de carbono. Coque e fuligem na zona de combustão, que é uma reação indesejada, podem levar à deposição de carbono nos tubos de corrente de saída causando danos ao equipamento, baixas pressões e problemas de transferência de calor (PENA *et al.*, 1996).

Embora a ATR fosse originalmente usada para maximizar a produção de H_2 nas indústrias de amônia, ela pode ser aplicada na produção de gases ricos em CO. Em todos os casos, a proporção de H_2/CO na passagem pelo reator pode ser precisamente ajustada pela variação de taxa molar de H_2O/CH_4 e/ou O_2/CH_4 na alimentação (PENA *et al.*, 1996).

A reforma autotérmica (ATR) é qualificada como uma rota vantajosa para a produção do gás de síntese (*syngas*). O processo estabelece exigências de energias baixas devido à contribuição oposta da oxidação exotérmica e da reforma a vapor endotérmica. A combinação destas reações pode melhorar o controle de temperatura do reator e reduzir a formação de

pontos quentes, evitando a desativação do catalisador por sinterização ou por deposição do carbono. Obtém-se produção do *syngas* com uma escala mais ampla da razão molar H_2/CO , em função das concentrações relativas de H_2O e de O_2 na alimentação.

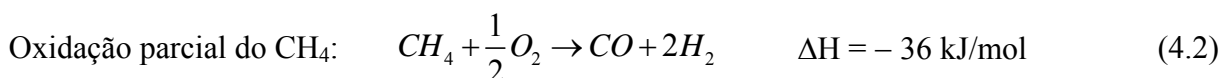
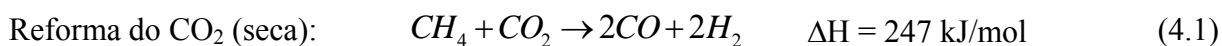
Investigações de mecanismos para a reforma autotérmica também já foram realizadas por Souza *et al.* (2011) no LPC/UFPE.

4.1.2.6 Reforma combinada do metano (CRM)

A combinação da reforma do metano-dióxido de carbono (reforma seca) com as etapas de reforma a vapor e de oxidação parcial do metano, pode constituir uma alternativa à reforma com vapor. Tal opção, denominada reforma combinada ou trirreforma, além de poder apresentar resultados significativos em termos de conteúdo do gás de síntese, o faz com termicidade inferior, combinando exotermicidade com endotermicidade das três etapas do processo (ZHU *et al.*, 2001).

Este processo consiste em um reator constituído de dois reformadores em série; um primário, na zona superior, onde ocorrem as reações de reforma a vapor e seca, na presença de um catalisador; e outro secundário, situado na zona inferior, onde o gás de síntese produzido e o metano que não tenha sido convertido reagem com o oxigênio, sofrendo a oxidação parcial.

Entretanto, são possíveis variações para a reforma combinada. Combinações dos diferentes processos podem levar à composição de gás de síntese desejada (KITCHEN e PINTO, 1992).



Cada uma dessas reações fornece gás de síntese com razões teóricas de H_2/CO iguais a 1, 2 e 3 respectivamente, como mencionado anteriormente.

O gás de síntese obtido pela reforma a vapor de metano convencional (SRM) é aceitável para indústrias de síntese de metanol, ainda que o conteúdo de H_2 seja muito mais alto que o requerido pela estequiometria. O conceito de reforma combinada esboçado no parágrafo anterior também é aplicável à síntese de metanol se O_2 puro é o oxidante no segundo reformador. Segundo Hiller e Supp (1984), as economias do processo são mais favoráveis para a reforma combinada do metano (CRM), a despeito da necessidade de uma planta de O_2 , por conta da eficiência de conversão melhorada metano-a-metanol (PENA *et al.*, 1996).

Pesquisas de mecanismos também foram realizadas por Maciel *et al.* (2010) quando estiveram avaliando a trirreforma do metano no LPC/UFPE.

4.2 METODOLOGIA

Definidos no Capítulo 3 os fundamentos para a avaliação dos sistemas catalíticos, tais como limites termodinâmicos, mecanismo reacional e cinética da reação de reforma seca do metano, será aplicada a metodologia descrita neste Capítulo para avaliar aspectos relacionados com os resultados obtidos através das análises cromatográficas, tais como conversões, seletividades, rendimentos e razões molares H_2/CO na reforma seca em minirreator de leito fixo comparado ao mesmo processo levado a efeito em microssistemas (monólitos), utilizando os catalisadores preparados e caracterizados de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (Capítulo 2).

4.2.1 Definição das grandezas quantificadas nas análises dos resultados

Serão definidas quatro grandezas avaliadas nesta parte do trabalho: a conversão de reagentes, a seletividade e o rendimento dos produtos e a razão molar H_2/CO , esta última, de conceito bastante simples, mas de grande importância para a indústria química e petroquímica, principalmente no que concerne à produção de hidrogênio.

4.2.1.1 Conversão

A conversão dos reagentes foi determinada segundo a equação (4.7), uma vez que a vazão volumétrica foi considerada uma propriedade conservativa, dado que a expansão volumétrica foi desprezível.

$$X_i = \frac{C_i^o - C_i}{C_i^o} \quad (4.7)$$

sendo:

X_i = conversão da espécie i (reagente) (adimensional);

C_i^o = concentração molar inicial da espécie i (reagente) (mol/m³);

C_i = concentração molar final da espécie i (reagente) (mol/m³).

4.2.1.2 Rendimento teórico

O rendimento teórico dos produtos, daqui por diante denominado apenas de rendimento, foi calculado segundo a razão entre a quantidade efetivamente produzida de dada espécie e a máxima quantidade que seria produzida desta espécie:

$$Y_i = \frac{C_i}{C_{i,max}} \quad (4.8)$$

sendo:

Y_i = rendimento da espécie i (adimensional);

C_i = concentração final da espécie i (mol/m³);

$C_{i,max}$ = concentração molar máxima da espécie i - se a conversão dos reagentes produzisse o máximo da espécie i (mol/m³).

O rendimento do gás de síntese (H₂ + CO) foi calculado da seguinte maneira:

$$Y_{syngas} = \frac{Y_{H_2} + Y_{CO}}{2} \quad (4.9)$$

4.2.1.3 Seletividade

A seletividade é expressa como a relação entre a quantidade de dado produto obtido e a quantidade total dos produtos. Por haver uma diferença entre seletividade molar e mássica, foi adotada a seletividade molar neste trabalho.

$$S_i = \frac{C_i}{\sum C_i} \quad (4.10)$$

sendo:

S_i = seletividade da espécie i (adimensional);

C_i = concentração final da espécie i (mol/m³);

$\sum C_i$ = soma das concentrações de todas as espécies (produtos) (mol/m³).

A seletividade para o gás de síntese (H₂ + CO) foi calculada da seguinte maneira:

$$S_{syngas} = S_{H_2} + S_{CO} \quad (4.11)$$

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados aqui apresentados, em termos de conversão dos reagentes, seletividade e rendimentos dos produtos e razão molar de H₂/CO estão em conformidade com as sugestões de outros trabalhos como o de (KIM e KWON, 2006).

4.3.1 Equilíbrio termodinâmico

Já foram definidos, no Capítulo 3, demonstrados nas Tabelas 3.4 e 3.5, os valores das frações molares, das conversões dos reagentes (CH₄ e CO₂) e das seletividades para os produtos (H₂, CO e H₂O) da reforma seca no equilíbrio termodinâmico. Estes valores definem os limites termodinâmicos, no caso de se alcançar o equilíbrio previsto, servindo de norte para avaliação dos experimentos realizados, a partir dos resultados obtidos. Estes valores agora são apresentados nas Figuras 4.1 a 4.4.

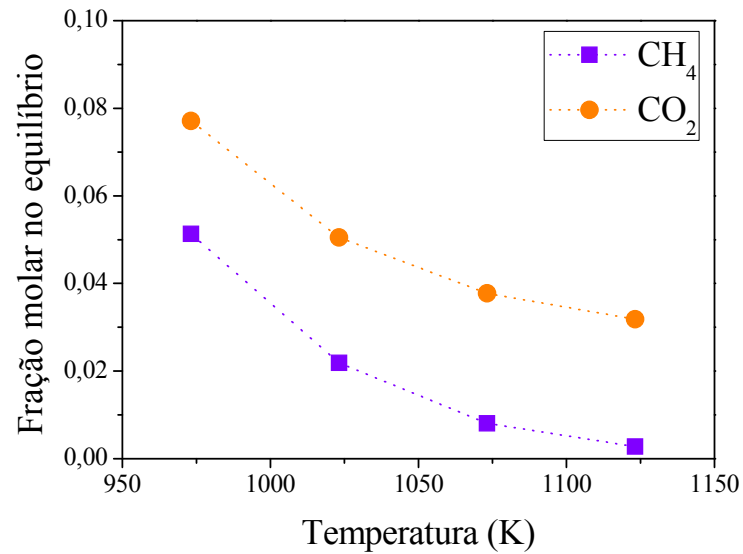


Figura 4.1 – Reforma seca do metano. Fração molar dos reagentes (metano e dióxido de carbono) no equilíbrio termodinâmico. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$, nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K.

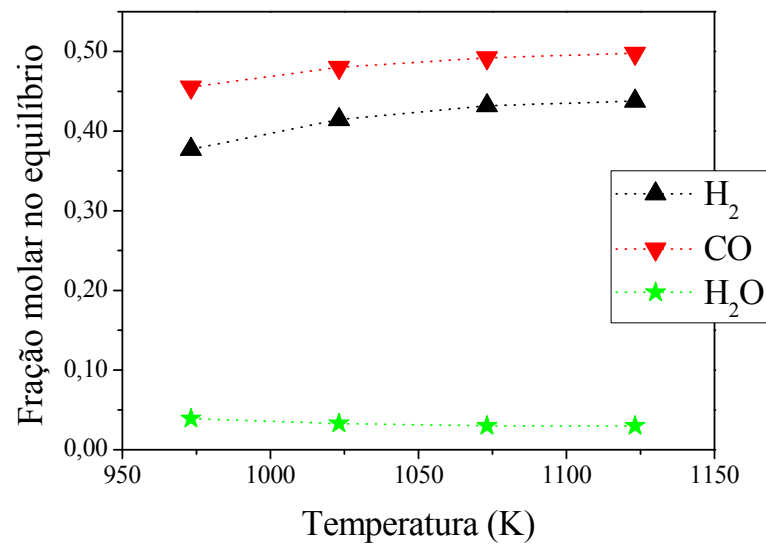


Figura 4.2 – Reforma seca do metano. Fração molar dos produtos (hidrogênio, monóxido de carbono e água) no equilíbrio termodinâmico. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$, nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K.

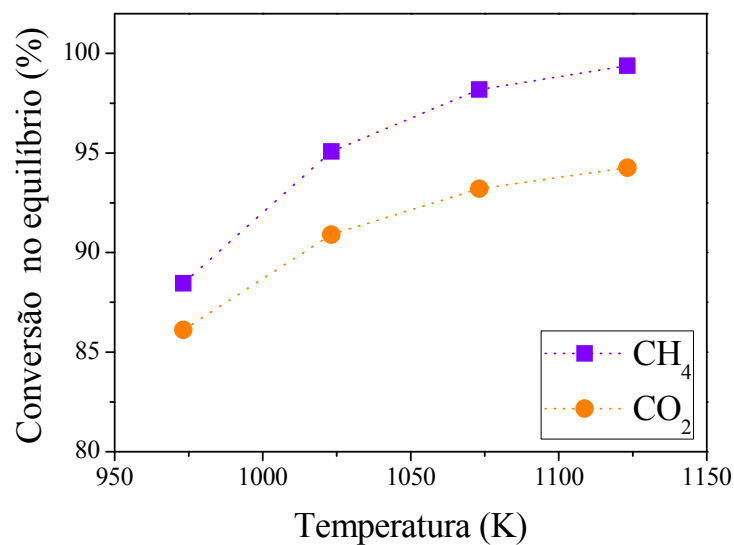


Figura 4.3 – Reforma seca do metano. Conversões dos reagentes (metano e dióxido de carbono) no equilíbrio termodinâmico. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$, nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K.

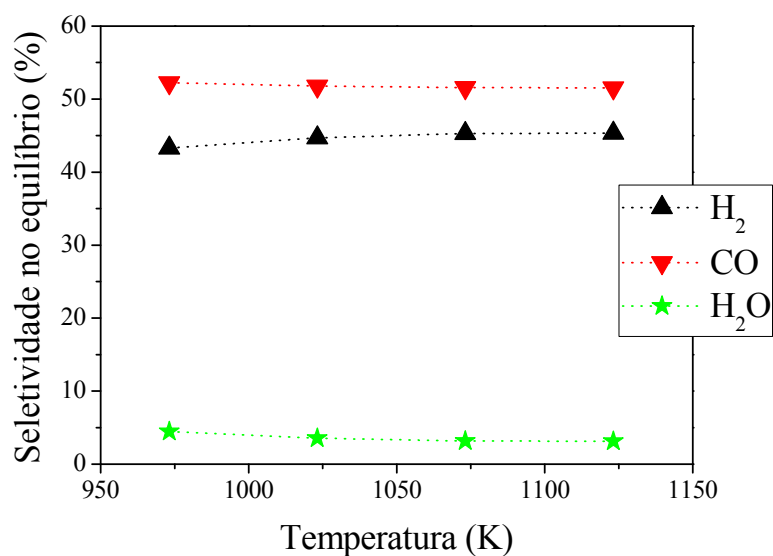


Figura 4.4 – Reforma seca do metano. Seletividades para os produtos (hidrogênio, monóxido de carbono e água) no equilíbrio termodinâmico. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$, nas temperaturas de 973, 1023, 1073 e 1123 K.

Pode-se observar que os limites termodinâmicos deste processo apontam para uma maior conversão à medida que se eleva a temperatura, promovendo maiores seletividades para o hidrogênio e o monóxido de carbono. Embora a conversão de metano prevista seja maior que a de dióxido de carbono, no equilíbrio termodinâmico, a fração molar do hidrogênio é menor que a do monóxido de carbono, indicando uma razão molar H_2/CO menor que 1,0.

4.3.2 Resultados operacionais

A fim de avaliar os resultados obtidos experimentalmente, é apresentada uma comparação entre os catalisadores empregados e entre os monólitos recobertos por estes, comentando os parâmetros de conversão, rendimento, seletividade e razão molar H_2/CO .

Os resultados obtidos via cromatografia foram avaliados juntamente com um balanço mássico de espécies. A quantificação de carbono foi confirmada através de análises elementares dos catalisadores pós-reação. São apresentados na (Tabela 4.2) os resultados dessas análises.

Tabela 4.2 – Análises elementares para os catalisadores usados em reforma seca. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação $CH_4:CO_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).

Amostra	%N	%C	%H	%S
Ni/ γ - Al_2O_3 (reator de leito fixo)	0	3,25	1,04	0
Ni/ γ - Al_2O_3 (microrreator)	0	8,17	0,91	0
Ni/ CeO_2 - γ - Al_2O_3 (reator de leito fixo)	0	1,65	1,03	0
Ni/ CeO_2 - γ - Al_2O_3 (microrreator)	0	1,31	0,98	0

Observe-se a quantidade de carbono presente na amostra Ni/ γ - Al_2O_3 (monólito), o que leva a concluir claramente uma grande formação de carbono na superfície deste catalisador, quando depositado sobre o monólito. A presença de hidrogênio refere-se à formação de água, quando não do resultado do craqueamento catalítico do metano.

4.3.2.1 *Comparação dos dados para os catalisadores empregados em minirreator de leito fixo*

Através das Tabelas 4.3 e 4.4, é possível se verificar comparativamente o desempenho dos catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, com dados obtidos ao se alcançar o regime estacionário.

Da Tabela 4.3, para o catalisador de níquel/alumina, pode-se perceber claramente que as conversões dos reagentes aumentaram com a temperatura, mas diminuíram com a GHSV, ou seja, quanto maior foi o tempo de residência, maiores foram as conversões. O mesmo pôde se dizer dos rendimentos dos produtos. Por sua vez, a seletividade para o hidrogênio diminuiu com o aumento de temperatura, ocorrendo o inverso para o monóxido de carbono, fazendo com que a razão molar H_2/CO diminuísse ao se elevar a temperatura, bem como ao se diminuir o tempo de residência. Atente-se para situações em que a razão molar H_2/CO é mais elevada: é possível observar a formação de carbono, como coque, o que contribuiria pra a desativação do catalisador rapidamente. Assim, é mais que lógico que essa relação seja muito grande, quando, ao invés de se formar CO , o carbono se deposita sobre o catalisador.

Já, na Tabela 4.4, pode-se ver que, para o catalisador de níquel/céria-alumina, tudo o que foi comentado no parágrafo anterior continua valendo, porém, o seu desempenho foi um pouco pior em todos os parâmetros.

Tabela 4.3 – Resultados da reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m) em minirreator de leito fixo. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

<i>GHSV</i> (h ⁻¹)	Temperaturas (K)	Espécie	y	X (%)	Parâmetros		H ₂ /CO
					Y (%)	S (%)	
264.000	973	CH ₄	0,06	81,54			
		CO ₂	0,13	47,72			
		H ₂	0,54		81,54	57,85	2,17
		CO	0,25		42,13	26,62	
		H ₂ O	0,00			0,00	
		C				15,53	
	1023	CH ₄	0,03	89,84			
		CO ₂	0,10	61,29			
		H ₂	0,57		89,84	56,61	1,91
		CO	0,30		52,74	29,59	
		H ₂ O	0,00			0,00	
		C				13,79	
	1073	CH ₄	0,02	93,95			
		CO ₂	0,07	68,88			
		H ₂	0,58		93,95	55,98	1,74
		CO	0,33		60,61	32,16	
		H ₂ O	0,00			0,00	
		C				11,86	
	1123	CH ₄	0,01	96,06			
		CO ₂	0,05	76,45			
		H ₂	0,57		96,06	55,22	1,60
		CO	0,36		67,35	34,48	
		H ₂ O	0,00			0,00	
		C				10,30	
330.000	973	CH ₄	0,12	62,16			
		CO ₂	0,13	58,16			
		H ₂	0,39		61,22	50,62	1,12
		CO	0,35		55,79	45,04	
		H ₂ O	0,01			0,77	
		C				3,57	
	1023	CH ₄	0,04	84,78			
		CO ₂	0,06	76,74			
		H ₂	0,47		83,03	50,71	1,16
		CO	0,41		73,08	43,58	
		H ₂ O	0,01			1,06	
		C				4,63	
	1073	CH ₄	0,06	78,61			
		CO ₂	0,03	90,91			
		H ₂	0,41		70,39	43,66	0,90
		CO	0,46		80,28	48,61	
		H ₂ O	0,05			5,10	
		C				2,62	
	1123	CH ₄	0,04	85,86			
		CO ₂	0,01	96,36			
		H ₂	0,43		75,89	43,44	0,93
		CO	0,46		83,79	46,83	
		H ₂ O	0,06			5,71	
		C				4,02	

Legenda: y (fração molar), X (conversão), Y (rendimento), S (seletividade), H₂/CO (razão molar)

Obs.: O carbono foi quantificado por balanço mássico confirmado por análise elemental.

Tabela 4.4 – Resultados da reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m) em minirreator de leito fixo. Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

<i>GHSV</i> (h ⁻¹)	Temperaturas (K)	Espécie	<i>y</i>	<i>X</i> (%)	Parâmetros		H ₂ /CO
				<i>Y</i> (%)	<i>S</i> (%)		
264.000	973	CH ₄	0,06	76,39			
		CO ₂	0,10	68,13			
		H ₂	0,39		71,35	46,12	0,95
		CO	0,41		63,85	48,62	
		H ₂ O	0,03			3,26	
		C				2,01	
	1023	CH ₄	0,03	89,76			
		CO ₂	0,06	81,71			
		H ₂	0,42		82,25	45,00	0,93
		CO	0,46		75,35	48,57	
		H ₂ O	0,04			4,11	
		C				2,32	
	1073	CH ₄	0,01	95,46			
		CO ₂	0,04	88,00			
		H ₂	0,42		81,10	41,58	0,91
		CO	0,46		75,82	45,80	
		H ₂ O	0,07			7,36	
		C				5,25	
	1123	CH ₄	0,01	87,92			
		CO ₂	0,04	44,91			
		H ₂	0,44		89,31	44,91	0,94
		CO	0,47		80,49	47,68	
		H ₂ O	0,04			4,40	
		C				3,01	
330.000	973	CH ₄	0,28	27,20			
		CO ₂	0,33	21,05			
		H ₂	0,21		27,20	52,15	1,17
		CO	0,18		21,46	44,40	
		H ₂ O	0,00			0,00	
		C				3,46	
	1023	CH ₄	0,08	70,52			
		CO ₂	0,10	68,47			
		H ₂	0,39		67,88	47,56	0,95
		CO	0,41		66,03	49,92	
		H ₂ O	0,02			1,84	
		C				0,66	
	1073	CH ₄	0,05	81,17			
		CO ₂	0,07	77,75			
		H ₂	0,41		74,15	45,29	0,96
		CO	0,43		71,24	46,96	
		H ₂ O	0,04			4,28	
		C				3,45	
	1123	CH ₄	0,02	92,76			
		CO ₂	0,04	86,70			
		H ₂	0,45		84,94	45,68	0,99
		CO	0,45		79,45	46,11	
		H ₂ O	0,04			4,20	
		C				3,99	

Legenda: γ (fração molar), X (conversão), Y (rendimento), S (seletividade), H₂/CO (razão molar)

Obs.: O carbono foi quantificado por balanço mássico confirmado por análise elementar.

4.3.2.2 *Comparação dos dados para os catalisadores empregados em monólitos*

Agora, são comparados os desempenhos dos catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina recobrimo monólitos ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de $0,5$ mg/cm² de catalisador) através das Tabelas 4.5 e 4.6, mais uma vez com dados obtidos ao se alcançar o regime estacionário.

Da Tabela 4.5, para o catalisador de níquel/alumina sobre monólitos, pode-se perceber claramente que as conversões dos reagentes também aumentam com a temperatura, como acontece com o catalisador em minirreator de leito fixo, também diminuindo com a GHSV, ou seja, quanto maior o tempo de residência, melhores as conversões. O mesmo se pode dizer dos rendimentos dos produtos. Aqui, o que se destaca entretanto, é que o desempenho deste catalisador foi fraco à 973 K. A seletividade para o hidrogênio, embora não necessariamente diminua com o aumento de temperatura, fica em patamares mais baixos que para o catalisador puro, ainda que ocorra uma oscilação para o monóxido de carbono, fazendo com que a razão molar H_2/CO também oscile com a temperatura. Mais uma vez, onde aparentemente se tem uma razão molar H_2/CO que parece excelente, note-se a deposição de carbono sobre o catalisador.

Já na Tabela 4.6, pode-se ver que o catalisador de níquel/céria-alumina comporta-se de maneira singular quando depositado nos monólitos avaliados, se comparado ao seu desempenho em minirreator de leito fixo, chegando, em alguns casos, segundo a detecção cromatográfica e os balanços mássicos, a converter valores próximos dos 100% de metano, conversões essas que se elevam com a temperatura e com o tempo de residência. Curiosamente, os rendimentos são maiores com tempos de residência menores, embora esses valores sejam muito próximos nas temperaturas mais elevadas. Finalmente, a razão molar H_2/CO tende a aumentar, mais expressamente em tempos de residência menores, GHSVs maiores, embora não chegue próximo ao valor unitário, como prevê a reforma seca, o que já acontece com o catalisador puro.

Tabela 4.5 – Resultados da reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m) em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

<i>GHSV</i> (h ⁻¹)	Temperaturas (K)	Espécie	<i>y</i>	<i>X</i> (%)	Parâmetros		H ₂ /CO
					<i>Y</i> (%)	<i>S</i> (%)	
264.000	973	CH ₄	0,37	27,63			
		CO ₂	0,34	0,01			
		H ₂	0,28		27,63	66,67	28,0
		CO	0,01		0,19	0,39	
		H ₂ O	0,00			0,00	
		C				32,94	
	1023	CH ₄	0,36	28,39			
		CO ₂	0,34	1,06			
		H ₂	0,29		28,39	66,67	29,0
		CO	0,01		0,65	1,30	
		H ₂ O				0,00	
		C				34,32	
	1073	CH ₄	0,01	95,25			
		CO ₂	0,03	86,90			
		H ₂	0,48		91,31	48,69	1,07
		CO	0,45		83,07	45,50	
		H ₂ O	0,02			2,10	
		C				3,69	
	1123	CH ₄	0,01	96,86			
		CO ₂	0,04	85,19			
		H ₂	0,48		92,07	48,53	1,09
		CO	0,44		80,60	44,31	
		H ₂ O	0,02			2,52	
		C				4,63	
330.000	973	CH ₄	0,25	30,10			
		CO ₂	0,15	63,14			
		H ₂	0,05		7,52	9,16	0,15
		CO	0,37		43,84	62,48	
		H ₂ O	0,16			27,50	
		C				0,84	
	1023	CH ₄	0,02	93,32			
		CO ₂	0,04	87,90			
		H ₂	0,42		81,85	42,76	0,90
		CO	0,47		78,09	47,73	
		H ₂ O	0,06			5,99	
		C				3,50	
	1073	CH ₄	0,01	97,26			
		CO ₂	0,02	91,76			
		H ₂	0,43		87,12	43,65	0,90
		CO	0,48		83,09	48,71	
		H ₂ O	0,05			5,08	
		C				2,55	
	1123	CH ₄	0,01	93,63			
		CO ₂	0,02	86,45			
		H ₂	0,44		90,51	44,55	0,89
		CO	0,49		86,45	49,79	
		H ₂ O	0,04			4,13	
		C				1,51	

Legenda: *y* (fração molar), *X* (conversão), *Y* (rendimento), *S* (seletividade), H₂/CO (razão molar)

Obs.: O carbono foi quantificado por balanço mássico confirmado por análise elementar.

Tabela 4.6 – Resultados da reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂-γ-Al₂O₃ (granulometria: 16 μm) em monólitos (h = 3 cm; Ø = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

<i>GHSV</i> (h ⁻¹)	Temperaturas (K)	Espécie	<i>y</i>	<i>X</i> (%)	Parâmetros		H ₂ /CO
					<i>Y</i> (%)	<i>S</i> (%)	
264.000	973	CH ₄	0,08	72,61			
		CO ₂	0,12	67,23			
		H ₂	0,35		61,18	40,86	0,87
		CO	0,40		57,81	46,86	
		H ₂ O	0,06			7,63	
		C				4,63	
	1023	CH ₄	0,01	94,14			
		CO ₂	0,05	81,98			
		H ₂	0,42		85,03	44,52	0,94
		CO	0,45		74,47	47,33	
		H ₂ O	0,04			4,77	
		C				3,36	
	1073	CH ₄	0,00	100,00			
		CO ₂	0,03	86,82			
		H ₂	0,44		91,66	45,66	0,93
		CO	0,48		81,03	49,00	
		H ₂ O	0,03			3,50	
		C				1,83	
	1123	CH ₄	0,00	100,00			
		CO ₂	0,03	91,09			
		H ₂	0,44		91,26	44,64	0,89
		CO	0,49		84,38	50,10	
		H ₂ O	0,04			3,98	
		C				1,25	
330.000	973	CH ₄	0,04	83,26			
		CO ₂	0,04	85,61			
		H ₂	0,35		64,60	36,79	0,78
		CO	0,45		69,84	47,08	
		H ₂ O	0,10			10,62	
		C				5,48	
	1023	CH ₄	0,02	94,02			
		CO ₂	0,03	91,41			
		H ₂	0,39		74,75	38,31	0,84
		CO	0,46		75,13	45,56	
		H ₂ O	0,10			9,87	
		C				6,24	
	1073	CH ₄	0,01	96,52			
		CO ₂	0,01	94,89			
		H ₂	0,40		80,33	39,98	0,84
		CO	0,48		81,21	47,83	
		H ₂ O	0,08			8,05	
		C				4,12	
	1123	CH ₄	0,00	100,00			
		CO ₂	0,01	95,55			
		H ₂	0,43		89,66	43,76	0,86
		CO	0,50		87,76	50,70	
		H ₂ O	0,04			4,49	
		C				1,03	

Legenda: *y* (fração molar), *X* (conversão), *Y* (rendimento), *S* (seletividade), H₂/CO (razão molar)

Obs.: O carbono foi quantificado por balanço mássico confirmado por análise elementar.

4.3.3 Conversões

As conversões costumam ser indicativas da excelência do processo. No caso de as conversões não ficarem próximas dos valores do equilíbrio termodinâmico, é de se constatar que algum problema está havendo, e, como a reforma seca é catalítica, um dos pontos a se investigar seria a desativação do catalisador. Já foi avaliada a atividade dos catalisadores formulados no Capítulo 3, tanto para os catalisadores usados em minirreator de leito fixo, quanto para os catalisadores em monólitos, e os resultados parecem promissores, no sentido de não indicar desativação, ao menos não imediata. Agora, são comentadas as conversões obtidas para as temperaturas eleitas, 973, 1023, 1073 e 1123 K, nas GHSVs indicadas na Tabela 3.6.

Nas Figuras 4.5 e 4.6, pode-se observar a conversão obtida dos reagentes e compará-las com as previsões do equilíbrio termodinâmico.

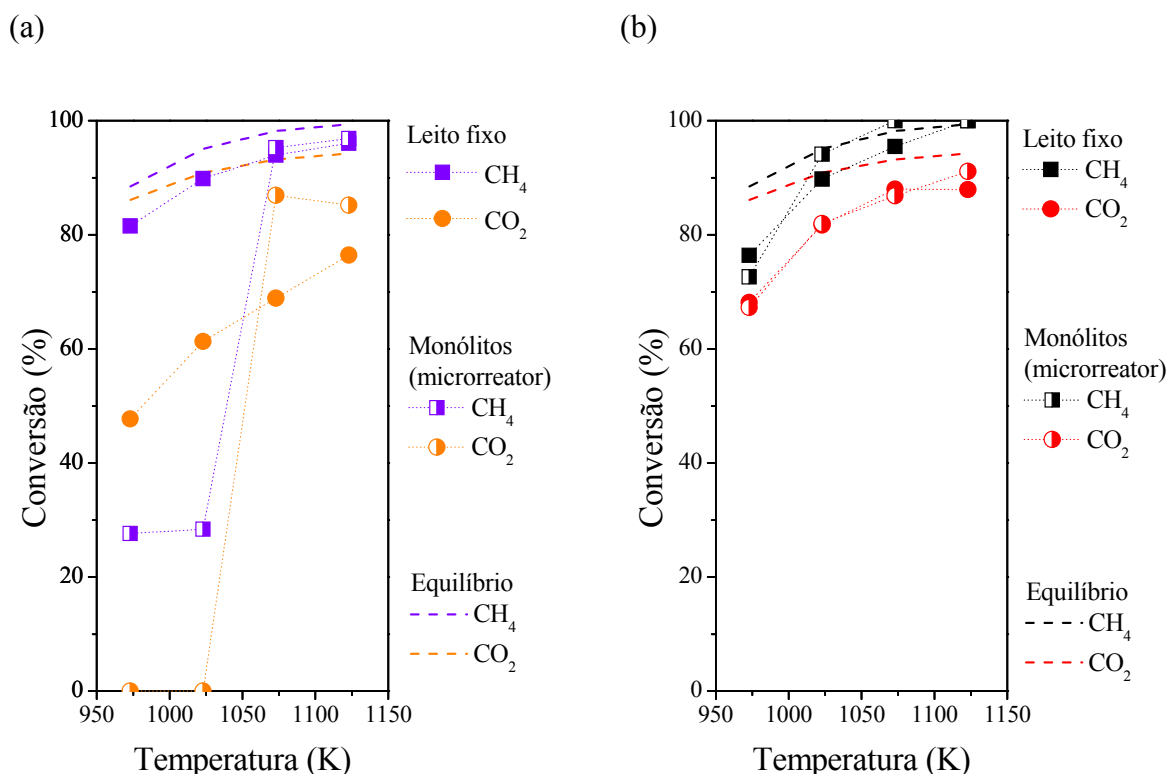


Figura 4.5 – Conversões dos reagentes, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de $0,5$ mg/cm² de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m); (b) Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de **200 cm³/min**, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

Na Figura 4.5, na GHSV mais baixa, nota-se que o catalisador de níquel/alumina ficou distante do equilíbrio termodinâmico, exceto apenas para a conversão do metano com o catalisador em minirreator de leito fixo. Com o monólito com o catalisador, somente nas temperaturas mais altas, as conversões dos reagentes se aproximam da linha termodinâmica. Com o catalisador de níquel/céria-alumina, em todas as situações, as conversões se aproximaram do equilíbrio termodinâmico.

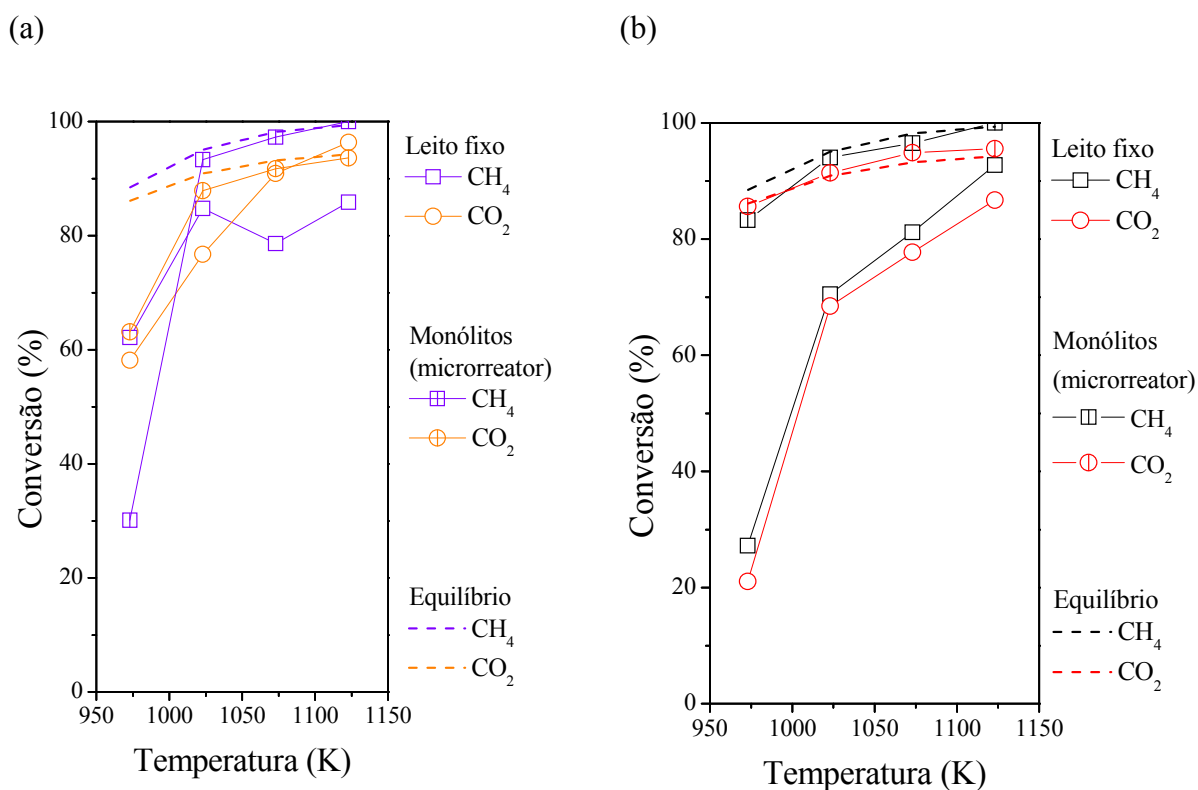


Figura 4.6 – Conversões dos reagentes, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de $0,5$ mg/cm² de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m); (b) Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de **250 cm³/min**, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

Na Figura 4.6, na GHSV mais alta, pode-se anotar que ocorre o mesmo com o catalisador de níquel/alumina. Já o catalisador de níquel/céria-alumina se comportou melhor somente nas temperaturas mais altas.

4.3.4 Seletividades para H₂, CO e H₂O

Como outro indicativo que deve ser considerado, as seletividades mostram diretamente se os produtos que se deseja estão sendo produzidos seletivamente, ou se os produtos indesejáveis superam àqueles. Assim, são avaliados os valores de seletividade para as temperaturas eleitas, 973, 1023, 1073 e 1123 K, nas GHSVs indicadas na Tabela 3.6.

Nas Figuras 4.7 e 4.8, pode-se observar a seletividade para os produtos e compará-las com as previsões do equilíbrio termodinâmico.

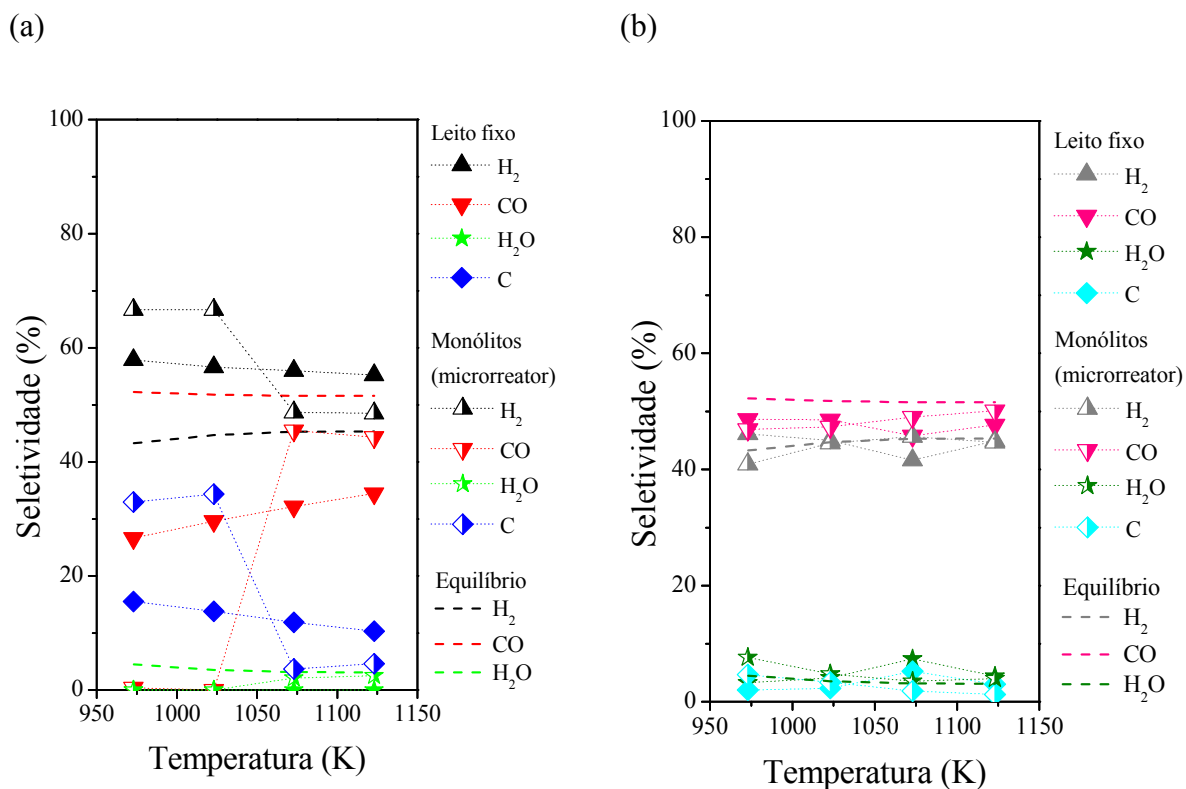


Figura 4.7 – Seletividades dos reagentes, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15 \text{ }\mu\text{m}$); (b) Ni(5,0% em massa)/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16 \text{ }\mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de $200 \text{ cm}^3/\text{min}$, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).

Na Figura 4.7, observa-se que os produtos obtidos através do catalisador de níquel/alumina distaram um pouco do equilíbrio termodinâmico, mais acentuadamente,

inclusive, nas temperaturas mais baixas. Com o catalisador de níquel/céria-alumina, os produtos ficaram próximos da linha termodinâmica.

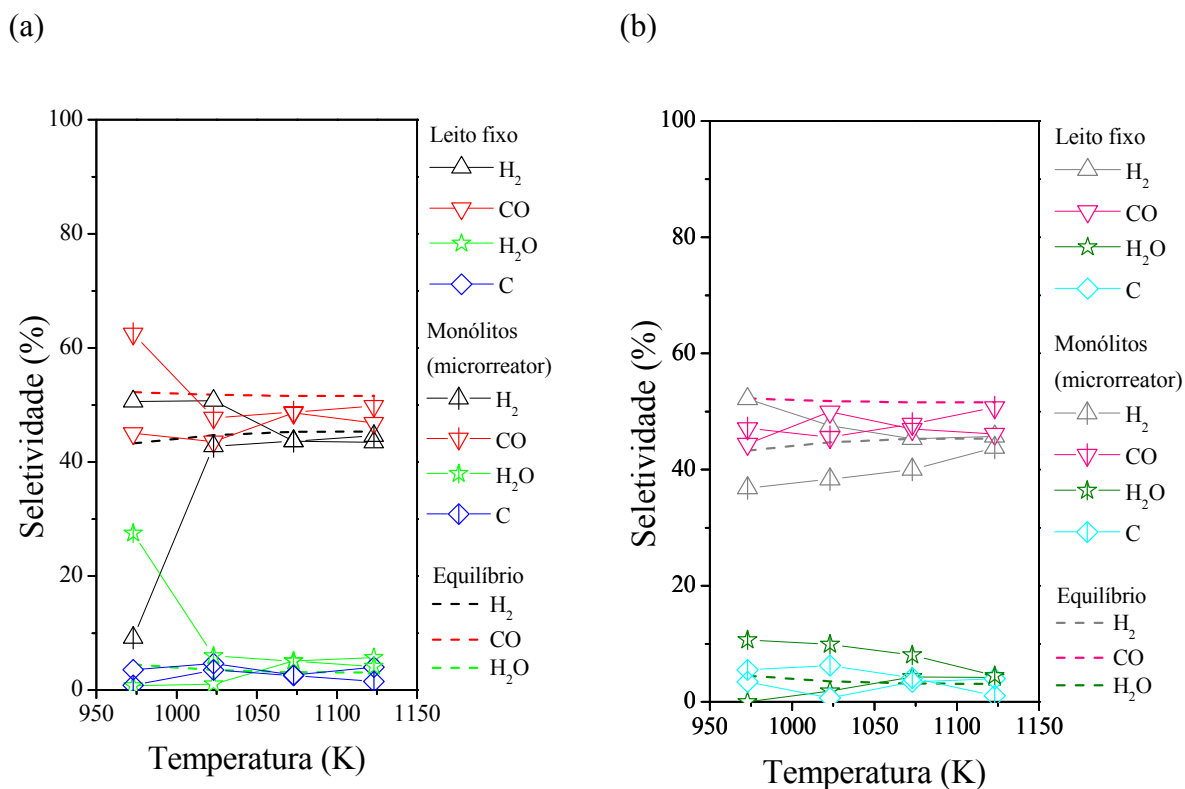


Figura 4.8 – Seletividades dos reagentes, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de $0,5$ mg/cm² de catalisador): (a) $Ni(5,0\%$ em massa)/ $\gamma-Al_2O_3$ (granulometria: $15\ \mu m$); (b) $Ni(5,0\%$ em massa)/ $CeO_2-\gamma-Al_2O_3$ (granulometria: $16\ \mu m$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de **250 cm³/min**, razão de alimentação $CH_4:CO_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).

Situação semelhante ocorreu quando os catalisadores foram avaliados com os monólitos (Figura 4.8). Mais uma vez, o catalisador de níquel/céria-alumina se aproximou mais das linhas termodinâmicas quanto à seletividade dos produtos.

4.3.5 Rendimentos de H₂ e CO

São avaliados agora os rendimentos para as temperaturas eleitas, 973, 1023, 1073 e 1123 K, nas GHSVs indicadas na Tabela 3.6 (Figuras 4.9 e 4.10).

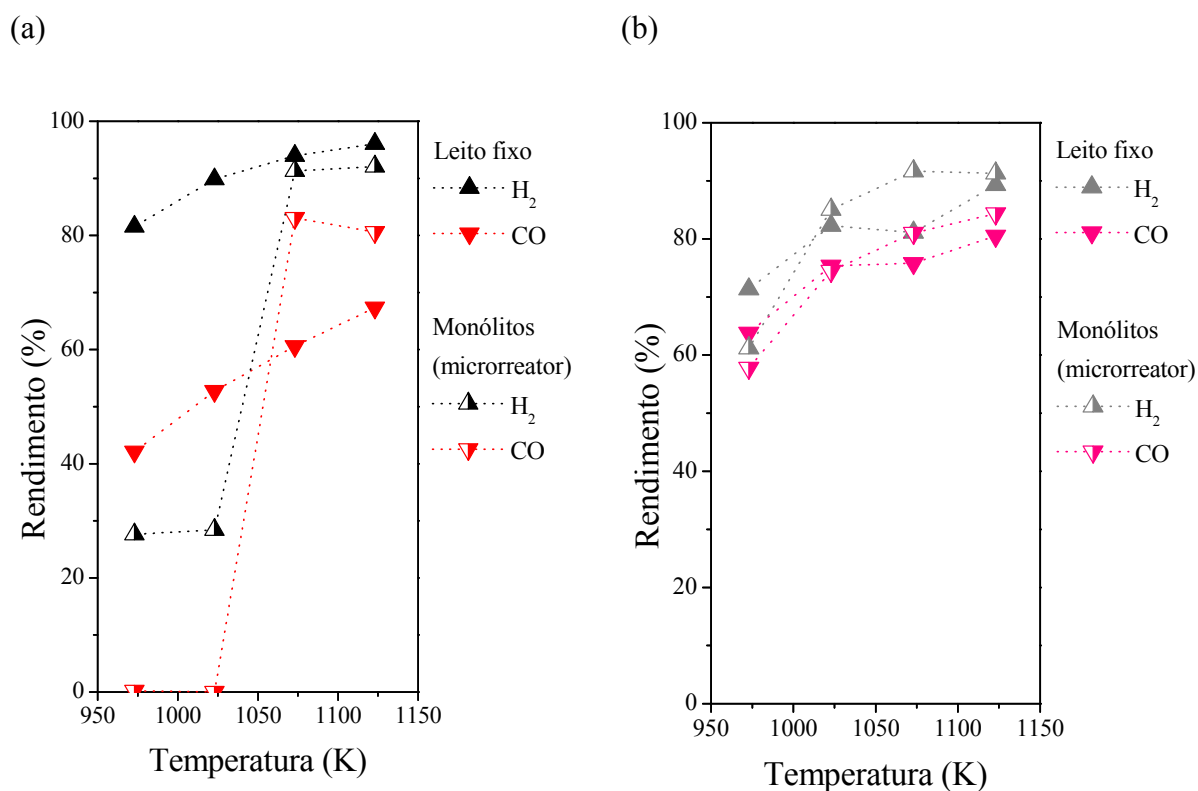


Figura 4.9 – Rendimentos dos produtos, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de $0,5$ mg/cm² de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μm); (b) Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de **200 cm³/min**, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

Observe-se que, pela Figura 4.9, o catalisador de níquel/céria-alumina apresentou maior estabilidade, em termos de rendimento dos produtos para todas as temperaturas avaliadas, o que não aconteceu com o catalisador de níquel/alumina, que apresentou baixo rendimento para temperaturas abaixo dos 1000 K.

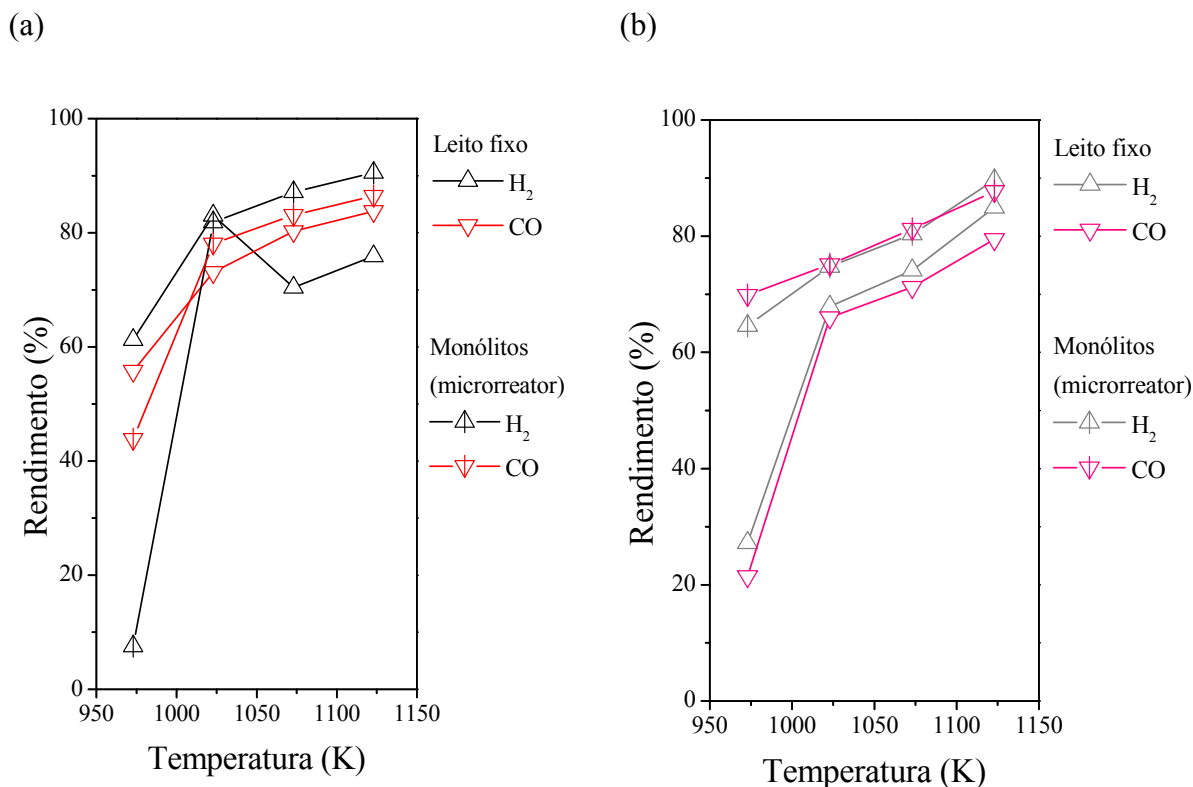


Figura 4.10 – Rendimentos dos produtos, em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15 \text{ }\mu\text{m}$); (b) Ni(5,0% em massa)/ $\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16 \text{ }\mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de $250 \text{ cm}^3/\text{min}$, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).

Na Figura 4.10, percebe-se que o comportamento de ambos os catalisadores foi semelhante, quando avaliados em monólitos, ou seja, apresentaram baixo rendimento para as temperaturas mais baixas.

4.3.6 Rendimentos e seletividades para o gás de síntese (*syngas*)

Os rendimentos e as seletividades relativos ao gás de síntese (*syngas*) foram calculados a partir das equações (4.9) e (4.11) e são apresentados nas Tabelas 4.7 e 4.8.

Observa-se que os rendimentos em *syngas* aumentam com a temperatura. Entretanto, quando usados os microssistemas (monólitos), estes rendimentos também tendem a serem maiores nas GHSV's maiores, o que não acontece com os catalisadores puros. O catalisador de

níquel/alumina alcançou rendimento em gás de síntese de 88,5%, com monólitos, GHSV de 330.000 h⁻¹ e a 1123 K, enquanto que o catalisador de níquel/céria-alumina alcançou 88,7% em rendimento de gás de síntese, também nas mesmas condições, ou seja, ambos os catalisadores apresentaram rendimentos em gás de síntese da mesma ordem.

Tabela 4.7 – Rendimentos e seletividades para o gás de síntese (*syngas*) na reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

GHSV (h ⁻¹)	Temperaturas (K)	Parâmetros			
		Leito fixo		Microrreator	
		Y (%)	S (%)	Y (%)	S (%)
264.000	973	61,3	84,5	13,9	67,1
	1023	71,3	86,2	14,2	66,7
	1073	47,8	88,1	87,2	94,2
	1123	81,7	89,7	86,3	92,8
330.000	973	58,5	95,6	25,7	71,6
	1023	78,1	94,3	80,0	90,5
	1073	75,3	92,3	85,1	92,4
	1123	79,8	90,3	88,5	94,3

Legenda: Y (rendimento), S (seletividade).

Tabela 4.8 – Rendimentos e seletividades para o gás de síntese (*syngas*) na reforma seca com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m). Condições operacionais: 1,0 bar, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

GHSV (h ⁻¹)	Temperaturas (K)	Parâmetros			
		Leito fixo		Microrreator	
		Y (%)	S (%)	Y (%)	S (%)
88.000	973	67,6	94,7	59,5	87,7
	1023	78,8	93,6	79,8	91,9
	1073	78,5	87,4	86,3	94,7
	1123	84,9	92,6	87,8	94,8
110.000	973	24,3	96,5	67,2	83,9
	1023	67,0	97,5	74,9	83,9
	1073	72,7	92,3	80,8	87,8
	1123	82,2	91,8	88,7	94,5

Legenda: Y (rendimento), S (seletividade).

Também se verifica comportamento curioso com relação à seletividade para o *syngas*, que aumenta com a elevação da temperatura na GHSV menor, mas diminui com a temperatura para a GHSV maior avaliada, isso quando os catalisadores estão puros. No caso de estarem impregnados em monólitos, a seletividade sempre aumenta, para ambas as GSVs estudadas. O catalisador de níquel/alumina alcançou um máximo de 90,3% de seletividade

para *syngas*, estando ele puro, na maior GHSV (110.000 h^{-1}) e na temperatura mais alta, de 1123 K, enquanto que o catalisador de níquel/céria-alumina chegou aos 94,8% de seletividade para o *syngas*, na GHSV menor (88.000 h^{-1}), mas também na mesma temperatura, 1123 K.

4.3.7 Razões molares H_2/CO

Esta razão molar é extremamente importante para se definir para que o processo vem a servir, se para produção de hidrogênio ou se para a síntese Fischer-Tropsch (Tabela 4.1). Quando a razão é muito superior à unidade, o processo é indicado à produção de hidrogênio, podendo este ser usado como combustível. Por outro lado, a reforma seca já prevê que essa relação será em torno da unidade. Assim, agora é verificado se essa razão alcançou a unidade, ou se ao menos se manteve próxima a ela (Figuras 4.11 e 4.12)

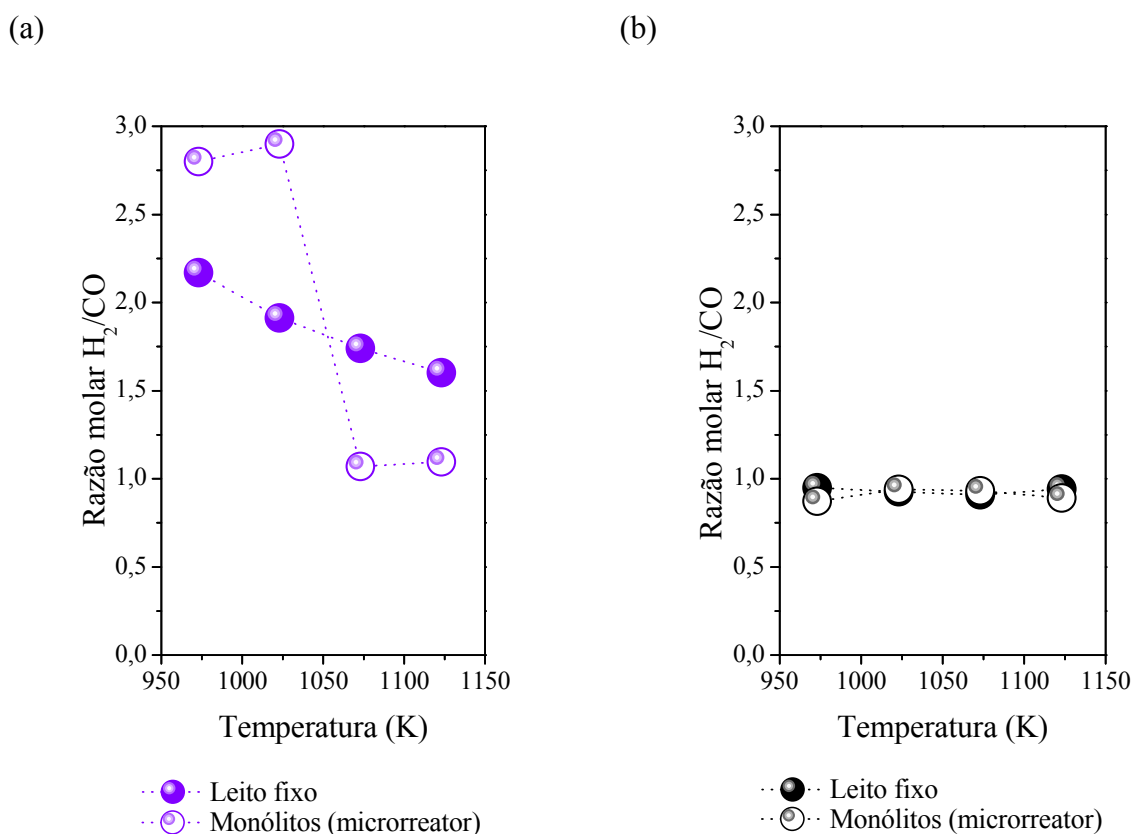
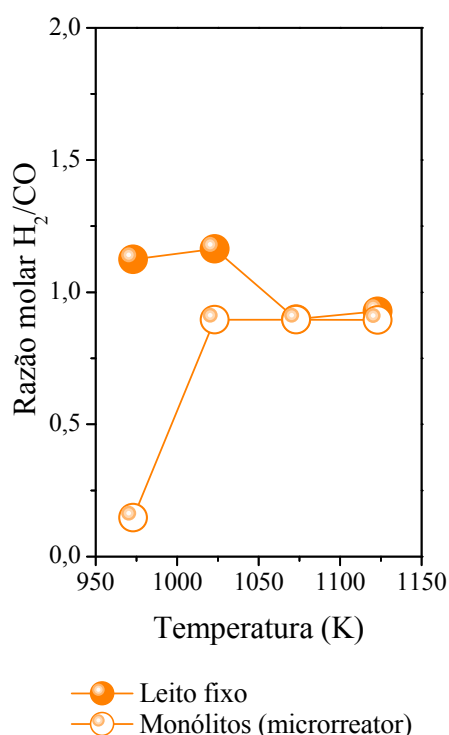


Figura 4.11 – Razões molares H_2/CO , em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3 \text{ cm}$; $\varnothing = 18 \text{ mm}$; carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de catalisador): (a) $\text{Ni}(5,0\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15 \mu\text{m}$); (b) $\text{Ni}(5,0\% \text{ em massa})/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16 \mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de **200 cm^3/min** , razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a 55,0% em N_2).

É possível se observar (Figura 4.11) que a razão molar H_2/CO , para o catalisador de níquel/alumina, se aproximou da unidade apenas nas temperaturas mais elevadas. Nas temperaturas mais baixas, a razão molar elevada indica pouca formação de CO, o que, por sua vez, significa provável formação de carbono em forma de coque, o que pode ser constatado da Tabela 4.5. Quanto ao catalisador de níquel/céria-alumina, o valor em torno da unidade para qualquer temperatura indica seu melhor desempenho na reforma seca.

(a)



(b)

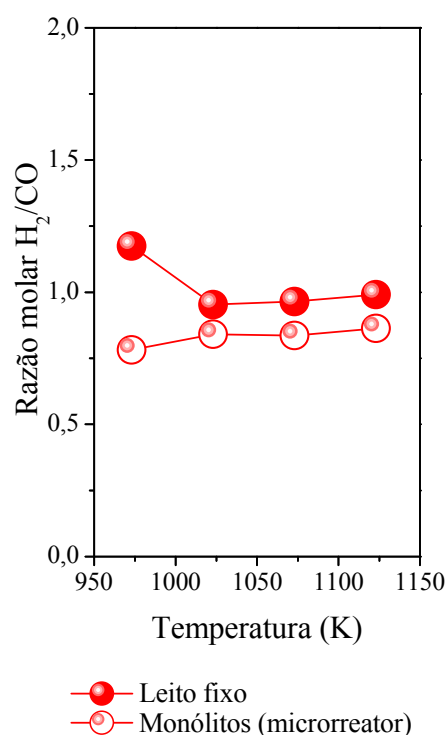


Figura 4.12 – Razões molares H_2/CO , em regime estacionário, em função da temperatura, comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de $0,5$ mg/cm² de catalisador): (a) Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: $15\ \mu\text{m}$); (b) Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: $16\ \mu\text{m}$). Condições operacionais: 1,0 bar, vazão total de **250 cm³/min**, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

Na Figura 4.12, percebe-se situação semelhante ao citado no parágrafo anterior, com muito pouca variação: uma melhora no desempenho do catalisador de níquel/alumina, a 1023 K, bem como no de níquel/céria-alumina a 973 K.

4.4 CONCLUSÕES

São tecidas algumas considerações acerca das conversões, seletividades, rendimentos e razões molares, de forma comparada.

4.4.1 Conversões

São avaliados os efeitos da temperatura e do tempo espacial nas conversões dos componentes reacionais.

4.4.1.1 *Efeitos comparados da temperatura nas conversões*

Conclusões sobre a influência da temperatura nas conversões dos reagentes são descritas a seguir.

Variando-se as vazões totais (200 e 250 cm³/min):

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, avaliados **em minirreator leito fixo**, observou-se que o catalisador de níquel/céria-alumina, embora tenha se comportado pior que o de níquel/alumina em temperaturas mais baixas, alcançou conversões próximas a 100% em temperaturas mais elevadas, dando-se isso em função de tempos espaciais de contato menores.
- Entre os **monólitos com os catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, concluímos o catalisador de níquel/céria-alumina confirmou seu melhor desempenho frente ao catalisador sem a céria, tornando a alcançar conversões próximas dos 100%, mesmo em tempos espaciais de contato maiores.
- Entre o catalisador **de níquel/alumina**, avaliado em minirreator de leito fixo e em monólito, vê-se que seu comportamento não foi bom quando avaliado em monólito, principalmente a baixas temperaturas e vazões menores, sendo de se investigar um possível depósito de coque na superfície do catalisador, promovendo sua queda de desempenho.

- Entre o catalisador **de níquel/céria-alumina**, avaliado em minirreator de leito fixo e em monólito, seu desempenho foi melhor quando em monólito, tanto com a elevação da temperatura como com menores tempos de residência.

Comparando os diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores avaliados em minirreator de leito fixo e em monólitos (**a 200 cm³/min**), o catalisador de níquel/alumina apresentou melhor conversão que o de níquel/céria-alumina quando em minirreator de leito fixo, mas quando em monólito, o inverso passou a ocorrer, como já se comentou antes sobre o desempenho dos catalisadores frente à sua presença nos monólitos.
- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (**a 250 cm³/min**), ocorreu o comentado no parágrafo anterior, apesar da diminuição do tempo de residência (GHSV's maiores).
- Em função do tempo de residência, ou seja, variando-se as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, comparando-se os **catalisadores em minirreator de leito fixo**, vê-se claramente que os melhores desempenhos ocorreram em tempos de residência maiores, que facilitaram o contato dos componentes reacionais com o catalisador, promovendo melhores conversões.
- Comparando-se os **catalisadores em monólitos**, entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, o mesmo que se comentou no parágrafo anterior pôde ser constatado, porém com uma diferença, que já inclusive foi discutida: o catalisador de níquel/alumina perdeu desempenho quando em monólito.

Comparando os catalisadores em leito fixo e monólitos com catalisadores:

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 200 cm³/min**), é de se observar o desempenho diminuído do catalisador de níquel/alumina quando avaliado em monólito. Note-se que o mesmo não ocorreu com o catalisador de níquel/céria-alumina, muito pelo contrário, a conversão de metano aumentou, embora a de dióxido de carbono tenha ficado em patamares

idênticos, sugerindo uma melhor razão molar H_2/CO ao se avaliar o catalisador em monólito.

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 250 cm³/min**), percebe-se o mesmo que se comentou no parágrafo anterior, só que, em função do tempo de residência menor, o catalisador de níquel/céria-alumina teve seu desempenho bastante melhorado ao ser avaliado em monólito, que em minirreator de leito fixo.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, notou-se uma queda no desempenho do catalisador de **níquel/alumina** em vazões menores, quando avaliado em monólito, indicando efeitos de resistência à transferência de massa externa pronunciados. Essa queda não é tão sensível se se opera em vazões maiores.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, com o catalisador de **níquel/céria-alumina**, a um maior tempo de residência, avaliado em monólito, teve-se aumentado grandemente seu desempenho em termos de conversão, novamente indicando uma elevação dos efeitos de resistência à transferência de massa externa.

4.4.1.2 *Efeitos comparados do tempo espacial nas conversões*

Agora, conclusões sobre a influência do tempo espacial nas conversões dos reagentes são consideradas.

Variando-se as temperaturas, puderam ser feitas algumas comparações:

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, avaliados **em minirreator de leito fixo**, observou-se que as conversões sempre se elevavam com o tempo espacial de contato e com a temperatura, para o catalisador de níquel/céria-alumina, o mesmo ocorrendo para o de níquel/alumina, exceto, neste caso, com relação à conversão de CO_2 .
- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, avaliados em **monólitos**, verificou-se que ocorreu queda nas conversões para ambos os catalisadores. Essa queda, entretanto, foi menor para temperaturas e tempos

espaciais de contato mais altos, e muito menos íngreme para o catalisador de níquel/céria-alumina.

- Comparando o **catalisador de níquel/alumina** em leito fixo e em monólito, percebeu-se que o recobrimento em monólito não ajudou muito, exceto exclusivamente para a conversão do metano, que se elevou no catalisador em minirreator de leito fixo.
- Avaliando o **catalisador de níquel/céria-alumina**, em leito fixo e em monólito, observou-se que seu comportamento é bem melhor que o de níquel/alumina, seja em minirreator de leito fixo ou em monólito. Apenas as conversões de CO₂ caíram e somente para o monólito com o catalisador, embora essa queda tenha sido pequena a temperaturas mais elevadas.

Comparando os diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo, **a todas as temperaturas avaliadas**, constatou-se então que o catalisador de níquel/céria-alumina se comportou melhor que o de níquel/alumina ao se elevar o tempo espacial de contato e a temperatura concomitantemente.
- Entre os monólitos com catalisadores, **a todas as temperaturas avaliadas**, também se pôde perceber que, embora ambos os catalisadores tenham tido seus desempenhos reduzidos, ao se elevar o tempo espacial de contato e a temperatura concomitantemente, o catalisador de níquel/céria-alumina se comportou melhor que o de níquel/alumina, até porque o catalisador de níquel/alumina diminuiu seu desempenho mais acentuadamente que o de níquel/céria-alumina quando em monólito.

Comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos:

- Entre as temperaturas avaliadas, observou-se que o **catalisador de níquel/alumina em monólitos** teve suas conversões aumentadas à medida que se elevou a temperatura, embora o tempo espacial tenha contribuído de modo inverso,

diminuindo-a, sendo este último efeito (o tempo espacial) menos relevante que a elevação da temperatura.

- Entre as temperaturas avaliadas, pôde-se afirmar que o comentado no parágrafo anterior se aplicou ainda melhor quanto ao **catalisador de níquel/céria-alumina em monólitos**, que também teve conversões aumentadas à medida que se elevou a temperatura, de forma mais evidente, embora o tempo espacial tenha contribuído de modo inverso, diminuindo-a, com este efeito (o tempo espacial) para o CO₂.

4.4.2 Seletividades

Considerações sobre a influência da temperatura e do tempo espacial nas seletividades dos produtos são descritas a seguir.

4.4.2.1 Efeitos comparados da temperatura nas seletividades

Conclusões sobre a influência da temperatura nas seletividades dos reagentes são descritas a seguir.

Quanto à variação das vazões totais (200 e 250 cm³/min):

- Entre os de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, avaliados em **minirreator em leito fixo**, notou-se uma seletividade melhor para o H₂ com o catalisador de níquel/alumina, que para com o de níquel/céria-alumina.
- Entre os de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, avaliados em **monólitos**, apesar do comentado no parágrafo anterior, o catalisador de níquel/céria-alumina começou a dar sinais de melhoria de desempenho, no que toca à seletividade para o hidrogênio, se comparado ao catalisador de níquel/alumina, que manteve seu desempenho a temperaturas mais baixas.
- Entre o **catalisador de níquel/alumina** avaliado em em minirreator leito fixo e em monólito, notou-se a perda de desempenho, em temperaturas mais altas, quando em monólitos.

- Entre o catalisador de níquel/**céria-alumina** avaliado em minirreator de leito fixo e em monólito, observou-se que a melhoria de desempenho frente às seletividades, com o aumento de temperatura, se deu quando com o catalisador em monólito.

Com respeito aos diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo e os monólitos com catalisadores (**a 200 cm³/min**), o catalisador de níquel/alumina obteve melhor desempenho, em termos de seletividade, que o de níquel/céria-alumina, quando puros, tendo ocorrido, entretanto o inverso, principalmente a mais elevadas temperaturas.
- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo e os monólitos com catalisadores (**a 250 cm³/min**), ao se elevar a GHSV (tempo de residência menor), o catalisador de níquel/céria-alumina se aproximou dos patamares de seletividade do de níquel/alumina, fossem em minirreator de leito fixo ou em monólitos.
- Considerando-se as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, avaliando-se os **catalisadores em minirreator de leito fixo**, observou-se que o aumento da GHSV, como comentado no parágrafo anterior, fez o catalisador de níquel/céria-alumina se aproximar do desempenho do de níquel/alumina quanto às seletividades, embora se possa dizer que esse desempenho diminuiu para ambos.
- Considerando-se as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, e avaliando-se os **monólitos com catalisadores**, mais uma vez, percebeu-se claramente a queda de desempenho do catalisador de níquel/alumina quando em monólitos. Os tempos de residência afetam como deveriam, diminuindo a seletividade para os produtos hidrogênio e monóxido de carbono, ainda que discretamente.

Comparando-se os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos:

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 200 cm³/min**), pôde-se perceber um melhor desempenho, embora oscilante a temperaturas elevadas, para o catalisador de níquel/alumina. O catalisador de níquel/céria-alumina se apresentou mais estável, alcançando praticamente o mesmo desempenho que o de níquel/alumina para temperaturas mais elevadas.

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 250 cm³/min**), o que foi comentado no parágrafo anterior também vale para maiores GHSVs, embora as seletividades tenham diminuído.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, o **catalisador de níquel/alumina**, como já comentado, **avaliado em monólito**, teve seu desempenho diminuído, também com respeito às seletividades. Esse desempenho também diminuiu com uma GHSV maior.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, observou-se a estabilidade em seletividade do **catalisador de níquel/céria-alumina**, tanto em minirreator de leito fixo como em monólito, no que toca às seletividades para os produtos. Seu desempenho não foi muito afetado pelo aumento da GHSV.

4.4.2.2 *Efeitos comparados do tempo espacial nas seletividades*

Conclusões sobre a influência do tempo espacial nas seletividades para os produtos são consideradas.

Variando-se as temperaturas, puderam ser feitas algumas comparações:

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em leito fixo**, observou-se que as seletividades para hidrogênio sempre se elevavam com o tempo espacial de contato, diminuindo porém com a temperatura para o catalisador de níquel/alumina, o mesmo não ocorrendo para o de níquel/céria-alumina, exceto, neste caso, com relação à seletividade para o hidrogênio, que também diminui.
- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em monólitos**, verificou-se que ocorreu aumento nas seletividades para o hidrogênio para ambos os catalisadores. Essa elevação, entretanto, foi maior para o catalisador de níquel/alumina e menor para temperaturas e tempos espaciais de contato mais altos, e muito menos íngreme para o catalisador de níquel/céria-alumina.
- Comparando o **catalisador de níquel/alumina**, quando avaliado em minirreator de leito fixo e em monólito, percebeu-se que seu emprego em monólito contribuiu

sensivelmente para a seletividade para o hidrogênio. Essa elevação também se deu para o catalisador em minirreator de leito fixo, embora menos acentuadamente.

- Avaliando o **catalisador de níquel/céria-alumina** em minirreator de leito fixo e em monólito, observou-se que o comportamento do catalisador de níquel/céria-alumina não foi mais seletivo para o hidrogênio que o catalisador de níquel/alumina, seja em minirreator de leito fixo ou em monólito.

Comparando os diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo, **a todas as temperaturas avaliadas**, constatou-se que o catalisador de níquel/alumina se comportou melhor que o de níquel/céria-alumina ao se elevar o tempo espacial de contato e a temperatura concomitantemente.
- Entre os monólitos com catalisadores, **a todas as temperaturas avaliadas**, também se pôde perceber que, embora ambos os catalisadores tenham seus desempenhos melhorados, ao se elevar o tempo espacial de contato, mas diminuídos ao se elevar a temperatura concomitantemente, o catalisador de níquel/alumina se comportou melhor que o de níquel/céria-alumina, embora o catalisador de níquel/céria-alumina tenha diminuído seu desempenho, com a elevação da temperatura, de forma muito discreta.

Comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos:

- Entre as temperaturas avaliadas, observou-se que o **catalisador de níquel/alumina** em monólitos apresentou seletividades para o hidrogênio reduzidas à medida que se elevou a temperatura, embora o tempo espacial tenha contribuído de modo inverso, aumentando-a, sendo este último efeito (o tempo espacial) menos relevante que a elevação da temperatura.
- Entre as temperaturas avaliadas, pôde-se afirmar que é muito pequena, mas perceptível, a queda na seletividade para o hidrogênio para o **catalisador de níquel/céria-alumina** em monólito, embora que, quanto à temperatura, essa variação seja praticamente imperceptível.

4.4.3 Rendimentos

Também foi possível tecer algumas considerações sobre a influência da temperatura e do tempo espacial nos rendimentos dos produtos.

4.4.3.1 *Efeitos comparados da temperatura nos rendimentos*

Conclusões sobre a influência da temperatura nos rendimentos dos produtos são descritas a seguir.

Quanto à variação das vazões totais (200 e 250 cm³/min):

- Entre os de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em minirreator de leito fixo**, o rendimento em hidrogênio foi melhor com o catalisador de níquel/alumina, embora tenha diminuído com o aumento da GHSV, apesar de sempre ter aumentado com a temperatura.
- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em monólitos**, o catalisador de níquel/céria-alumina se apresentou também mais estável com respeito ao rendimento em hidrogênio e monóxido. O catalisador de níquel/alumina teve esses rendimentos enormemente elevados com a temperatura, embora esse efeito da temperatura tenha favorecido ambos os catalisadores.
- Entre o **catalisador de níquel/alumina** em minirreator de leito fixo e em monólitos, observou-se que, quando em minirreator de leito fixo, apresentou melhor estabilidade quanto ao rendimento em hidrogênio e em monóxido de carbono, de uma forma geral, diferentemente do que ocorreu quando em monólitos, principalmente a baixas temperaturas.
- Entre o **catalisador de níquel/céria-alumina** em minirreator de leito fixo e em monólitos, o catalisador avaliado em monólitos teve seus rendimentos em hidrogênio e em monóxido de carbono mais elevados, principalmente a baixas temperaturas, alcançando patamares parecidos às mais elevadas temperaturas.

Com respeito aos diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (**a 200 cm³/min**), o catalisador de níquel/alumina produziu mais hidrogênio e menos monóxido de carbono quando avaliado em minirreator de leito fixo, elevando as razões molares H₂/CO. Entretanto, quando avaliados em monólitos, destacou-se o catalisador de níquel/céria-alumina, pela sua estabilidade, e em função de o catalisador de níquel/alumina praticamente não ter tido desempenho a baixas temperaturas.
- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (**a 250 cm³/min**), observou-se a melhoria de desempenho do catalisador de níquel/céria-alumina em monólito, diferentemente do catalisador de níquel/alumina, que sofreu principalmente a baixas temperaturas, tendo apresentado rendimentos baixos em hidrogênio e em monóxido de carbono.
- Considerando-se as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, nas GHSVs maiores, o rendimento caiu para ambos os **catalisadores em minirreator de leito fixo**, em função da diminuição do tempo espacial de contato dos reagentes com os catalisadores.
- Comparando-se as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, quando avaliado **em monólitos**, ocorreu o mesmo já comentado no parágrafo anterior, porém o catalisador de níquel/alumina, mais uma vez, apresentou queda de desempenho em baixas temperaturas.

Quanto à presença de catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos:

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 200 cm³/min**), claramente se pôde observar a queda de desempenho do catalisador de níquel/alumina, em termos de rendimentos de seus produtos hidrogênio e monóxido de carbono, quando em monólitos. Com o catalisador de níquel/céria-alumina ocorreu exatamente o oposto: seu desempenho melhorou quando avaliado em monólito, no que diz respeito também ao rendimento dos produtos já citados.

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 250 cm³/min**), embora a GHSV seja mais alta, ocorreu exatamente o mesmo já comentado no parágrafo anterior.
- Comparando-se as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, notou-se ligeira diminuição no desempenho do **catalisador de níquel/alumina**, quanto aos rendimentos em hidrogênio e em monóxido de carbono, ao se elevar a GHSV.
- Comparando-se as vazões totais de 200 e 250 cm³/min, foi imperceptível a influência do aumento da GHSV para o **catalisador de níquel/céria-alumina**, em termos de rendimento de seus produtos hidrogênio e monóxido de carbono, nas mais altas temperaturas.

4.4.3.2 *Efeitos comparados do tempo espacial nos rendimentos*

Conclusões sobre a influência do tempo espacial de contato nos rendimentos dos produtos são consideradas.

Variando-se as temperaturas, puderam-se fazer algumas comparações:

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em minirreator de leito fixo**, observou-se que, enquanto os rendimentos, tanto para o hidrogênio como para o monóxido de carbono se elevaram para o catalisador de níquel/céria-alumina, o mesmo não se deu para o catalisador de níquel/alumina, com respeito ao monóxido de carbono, embora todos os rendimentos tenham se elevado com o aumento da temperatura.
- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em monólitos**, verificou-se que sempre ocorreu aumento nos rendimentos para o hidrogênio com o catalisador de níquel/céria-alumina. No caso do catalisador de níquel/alumina, isso se deu somente para as temperaturas de 1073 e 1023 K. Essas elevações, entretanto, foram maiores para o catalisador de níquel/céria-alumina e menor para temperaturas e tempos espaciais mais altos, e muito menos íngreme para o catalisador de níquel/alumina, apesar de somente nas temperaturas mais altas já citadas.

- Para o **catalisador de níquel/alumina** avaliado em minirreator de leito fixo e em monólito, percebeu-se que o monólito com catalisador não resultou em rendimentos maiores em hidrogênio, chegando a se revelar até diminuição nesses rendimentos.
- Avaliando o **catalisador de níquel/céria-alumina** em minirreator de leito fixo e em monólito, observou-se que o comportamento do catalisador produziu mais hidrogênio quando em minirreator de leito fixo, e menos que o catalisador de níquel/alumina.

Comparando os diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo, **a todas as temperaturas avaliadas**, constatou-se que o catalisador de níquel/alumina se comportou melhor, em termos de rendimento em hidrogênio, que o de níquel/céria-alumina, ao se elevar o tempo espacial de contato e a temperatura concomitantemente, embora o rendimento em monóxido de carbono tenha sido melhor para o catalisador de níquel/céria-alumina.
- Na avaliação dos catalisadores em monólitos, **a todas as temperaturas avaliadas**, o catalisador de níquel/céria-alumina se comportou bem melhor, com relação aos rendimentos em hidrogênio e em monóxido de carbono, que o de níquel/alumina.

Comparando os catalisadores em leito fixo e os monólitos com catalisadores:

- Entre as temperaturas avaliadas, observou-se que o **catalisador de níquel/alumina** em monólitos apresentou rendimentos em hidrogênio crescentes à medida que se elevava a temperatura, embora o tempo espacial tenha contribuído de modo inverso, diminuindo-os para o catalisador em monólitos, tendo sido este último efeito (o tempo espacial) menos relevante que a elevação da temperatura.
- Entre as temperaturas avaliadas, para o **catalisador de níquel/céria-alumina**, pôde-se afirmar que ocorreu uma elevação discreta nos rendimentos de hidrogênio e de monóxido de carbono, seja com o aumento do tempo espacial de contato ou com a elevação da temperatura, sendo que ocorreu uma grande variação positiva

apenas para o catalisador em minirreator de leito fixo a 973 K, e uma queda no rendimento do monóxido de carbono, ainda que discreta, também nessa temperatura.

4.4.4 Razões molares H_2/CO

Finalmente, também se pôde chegar a algumas conclusões acerca das razões molares H_2/CO obtidas, no que concerne aos efeitos da temperatura e do tempo de contato.

4.4.4.1 Efeitos comparados da temperatura nas razões molares H_2/CO

Conclusões sobre a influência da temperatura nas razões molares H_2/CO dos produtos são descritas a seguir.

Quanto à variação das vazões totais (200 e 250 cm³/min):

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em leito fixo**, embora a razão molar H_2/CO pareça melhor para o catalisador de níquel/alumina, a deposição de carbono, em detrimento da formação do monóxido de carbono, foi prejudicial podendo desativá-lo rapidamente.
- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em monólitos**, ocorreu o mesmo que o comentado no parágrafo anterior.
- Comparando o **catalisador de níquel/alumina** em minirreator de leito fixo e em monólito, puderam-se notar duas coisas, quando em monólitos: a baixas temperaturas, houve uma possível deposição de carbono a vazões mais baixas, elevando a razão molar H_2/CO ; em altas vazões, houve uma razão maior quando o catalisador foi avaliado em minirreator de leito fixo, indicando uma diminuição de desempenho nesta situação.
- Comparando o **catalisador de níquel/céria-alumina** em minirreator leito fixo e o monólito, houve uma maior estabilidade quando avaliado em monólitos.

Observou-se que, à temperatura de 973 K, a razão molar de H_2/CO foi maior que quando em minirreator de leito fixo, entretanto.

Comparando os diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (**a 200 cm^3/min**), notou-se o comportamento estável do catalisador de níquel/céria-alumina, mesmo com a mudança de temperatura, tanto em minirreator de leito fixo quanto em monólitos.
- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos (**a 250 cm^3/min**), com uma GHSV mais alta, a estabilidade do catalisador de níquel/céria-alumina continuou melhor que a do de níquel/alumina.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm^3/min , com os **catalisadores em minirreator de leito fixo**, mais uma vez, observou-se a estabilidade do catalisador de níquel/céria-alumina, tanto em minirreator de leito fixo quanto em monólitos, embora, quando em minirreator de leito fixo, tenha apresentado razão molar H_2/CO mais baixa que a do catalisador de níquel/alumina, o que vale dizer que o catalisador de níquel/alumina perdeu esse desempenho quando em monólitos.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm^3/min , com os **catalisadores avaliados em monólitos**, notou-se a diminuição do desempenho do catalisador de níquel alumina claramente. Somente em temperaturas mais elevadas se pôde ter essa razão molar H_2/CO mais estável.

Comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos:

- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 200 cm^3/min**), observou-se a perda de desempenho do catalisador de níquel/alumina quando em monólitos, o que não ocorreu com o de níquel/céria-alumina, que praticamente manteve o mesmo desempenho.
- Entre os catalisadores de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina (**a 250 cm^3/min**) (GHSV maior), ambos os catalisadores tiveram seus desempenhos

ligeiramente reduzidos, no que diz respeito à razão molar H_2/CO , quando em monólitos.

- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm^3/min , o desempenho do **catalisador de níquel/alumina** diminuiu com o aumento da GHSV, o que era esperado, em função do menor tempo de contato espacial da mistura reagente com o catalisador.
- Entre as vazões totais de 200 e 250 cm^3/min , o aumento da GHSV não influenciou muito na razão molar H_2/CO , que foi maior apenas na GHSV maior quando o **catalisador de níquel/céria-alumina** foi avaliado em leito fixo.

4.4.4.2 Efeitos comparados do tempo espacial nos rendimentos

Conclusões sobre a influência do tempo espacial nos rendimentos dos produtos são consideradas.

Variando-se as temperaturas (973, 1023, 1073 e 1123 K), puderam ser feitas algumas comparações:

- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em minirreator de leito fixo**, observou-se que, enquanto as razões molares H_2/CO se elevaram para o catalisador de níquel/alumina, essas decresceram para o catalisador de níquel/céria-alumina. Tais razões molares H_2/CO também diminuíram com a temperatura para ambos os catalisadores, ainda que discretamente para o catalisador de níquel/céria-alumina.
- Entre os **catalisadores** de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina, **avaliados em monólitos**, ocorreu a mesma situação comentada no parágrafo anterior, embora haja sido registrada uma queda nessa relação na temperatura de 1023 K para o catalisador de níquel/alumina, indicando uma provável formação de carbono em detrimento da de monóxido de carbono.
- Entre o **catalisador de níquel/alumina** em minirreator de leito fixo e em monólito, percebeu-se que sua presença em monólitos não ajudou muito na razão molar H_2/CO , reportando-se apenas uma elevação discreta nessa razão.

- Avaliando o **catalisador de níquel/céria-alumina** em minirreator leito fixo e em monólito, observou-se que seu comportamento apresentou uma razão molar H_2/CO mais próxima da unidade quando em minirreator de leito fixo (comparativamente à avaliação quando em monólito), embora haja se verificado um aumento nessa razão, em direção à unidade, com o aumento da temperatura, para o catalisador em monólito.

Comparando os diferentes tipos de catalisadores: de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina:

- Entre os catalisadores em minirreator de leito fixo, em **todas as temperaturas avaliadas**, constatou-se que o catalisador de níquel alumina teve a razão molar H_2/CO aumentada com o aumento do tempo espacial de contato, diminuindo porém essa razão molar com o aumento de temperatura.
- Entre os catalisadores avaliados em monólitos, em **todas as temperaturas avaliadas**, o catalisador de níquel/céria-alumina se comportou de forma mais estável, elevando-se discretamente a razão molar H_2/CO à medida que se elevava a temperatura e o tempo de contato, o mesmo tendo ocorrido para o catalisador de níquel/alumina, embora somente para as temperaturas de 1073 e 1123 K.

Comparando os catalisadores em minirreator de leito fixo e em monólitos:

- Entre as temperaturas avaliadas, observou-se que o **catalisador de níquel/alumina** avaliado em monólitos apresentou razões molares H_2/CO menores que o catalisador em minirreator de leito fixo, não se percebendo variações sensíveis com relação ao aumento de temperatura, mas sim com o aumento do tempo espacial de contato.
- Entre as temperaturas avaliadas, pôde-se afirmar que o descrito no parágrafo anterior ocorreu com o **catalisador de níquel/céria-alumina**, em que as razões molares H_2/CO giraram em torno da unidade quando avaliado em minirreator de leito fixo, e em torno de 0,8 para o catalisador em monólitos, embora essa razão tenha aumentado com o aumento do tempo espacial de contato e com a temperatura.

4.4.5 Considerações finais

Pode-se concluir que a operação de reforma seca do metano, nas condições deste trabalho, com o catalisador de níquel/alumina, apontou para um melhor desempenho nas mais altas temperaturas e menores tempos de residência (tempo espacial de contato), o mesmo ocorrendo para o catalisador de níquel/céria-alumina, porém com um desempenho ligeiramente inferior.

De maneira geral, o catalisador de níquel/alumina não se comportou tão bem quanto em minirreator leito fixo ao ser avaliado em monólitos.

Por sua vez, pode-se considerar que o catalisador de níquel/céria-alumina se comportou melhor quando avaliado em monólitos.

Numa conclusão mais geral, pode-se afirmar que, segundo os dados experimentais coletados, o catalisador de níquel/céria-alumina se comportou melhor que o de níquel/alumina, seja em minirreator de leito fixo ou em monólitos. Por outro lado, o catalisador de níquel/alumina perdeu em desempenho ao ser avaliado em monólitos, ocorrendo exatamente o inverso com o catalisador de níquel/céria-alumina.

4.5 REFERÊNCIAS

ABDEL-AAL, H. K.; SHALABI, M. A.; AL-HARBI, D. K.; HAKEEM, T. **Non-catalytic partial oxidation of sour natural gas**. International Journal of Hydrogen Energy, **23** (6), 457-462, 1998.

BAKER, E. G.; GAO, Y.; TONKOVICH, A. L. Y.; VANDERWIEL, D. P.; WANG, Y. (B. M. INSTITUTE). **Catalyst structure and method of Fischer-Tropsch synthesis**. WO 2001012753 A1 (US 20030149120 A1), 2001.

BALAT, M. **Potential importance of hydrogen as a future solution to environmental and transportation problems**. International Journal of Hydrogen Energy, **33** (15), 4013-4029, 2008.

CASTEL, J.; GADELLE, D.; HAGYARD, P.; OULD-BAMBA, M. **LNG and GTL drive 50 years of technology evolution in the gas industry**. Hydrocarbon Processing, **91** (7), 47-53, 2012.

CHENG, Z. X.; WU, Q. L.; LI, J. L.; ZHU, Q. M. **Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst.** Catalysis Today, **30** (1-3), 147-155, 1996.

DAAGE, M. A.; JR., R. J. K.; LONG, D. C. (E. R. A. E. COMPANY). **Fischer-Tropsch process.** WO 2002020439 A1 (US 6642281 B1), 2002.

DANCUART, L. P.; STEYNBERG, A. P. **Fischer-Tropsch based GTL Technology: a new process?** Fischer-Tropsch Synthesis, Catalysts and Catalysis, **163**, 379-399, 2006.

DAVE, N.; FOULDS, G. A. **Comparative-assessment of catalytic partial oxidation and steam reforming for the production of methanol from natural-gas.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **34** (4), 1037-1043, 1995.

DIAS, J. A. C.; ASSAF, J. M. **Autothermal reforming of methane over Ni/gamma-Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals.** Journal of Power Sources, **130** (1-2), 106-110, 2004.

DUFOUR, J.; SERRANO, D. P.; GALVEZ, J. L.; MORENO, J.; GONZALEZ, A. **Hydrogen production from fossil fuels: life cycle assessment of technologies with low greenhouse gas emissions.** Energy & Fuels, **25** (5), 2194-2202, 2011.

FERREIRA-APARICIO, P.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. **Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts.** Applied Catalysis A: General, **148** (2), 343-356, 1997.

FERREIRA, R. L. P.; BOMTEMPO, J. V.; ALMEIDA, E. L. F. **Estudo das inovações tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell.** Segundo Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro-RJ, 8 p.p, 2003.

GEHRKE, H.; RUTHARDT, K.; MATHIAK, J.; ROOSEN, C. **Hydrogen: a small molecule with large impact.** Oil Gas-European Magazine, **37** (1), 29-33, 2011.

GENOVA, C.; SCHOENKAES, U.; SMITH, D.; STOLZ, M. **Effect of hydrophobe structure on performance of alcohol ethoxylates.** Journal of Surfactants and Detergents, **6** (4), 365-372, 2003.

GRANT-HUYSER, M.; MAHARAJ, S.; MATHESON, L.; ROWE, L.; SONES, E. **Ethoxylation of detergent-range oxo alcohols derived from Fischer-Tropsch alpha-olefins.** Journal of Surfactants and Detergents, **7** (4), 397-407, 2004.

HENSMAN, J. R. (D. P. T. LTD.). **Fischer-Tropsch process.** WO 2002026667 A1 (US 20040014825 A1), 2002.

HILLER, H.; SUPP, E. **Methanol fuel - a modern variation of Lurgi Methanol Technology.** Erdol & Kohle Erdgas Petrochemie, **37** (10), 446-446, 1984.

KIM, T.; KWON, S. **Design, fabrication and testing of a catalytic microreactor for hydrogen production.** Journal of Micromechanics and Microengineering, **16** (9), 1760-1768, 2006.

KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of chemical technology**. 4th. ed. ed. New York: Ed. John Wiley & Sons. 1993. p.

KITCHEN, D.; PINTO, A. **The ICI Leading Concept Ammonia (LCA) process**. Environmental Impact of Ammonia and Urea Production Units, **17**, 47-54, 1992.

LIU, H. M.; HE, D. H. **Recent progress on Ni-based catalysts in partial oxidation of methane to syngas**. Catalysis Surveys from Asia, **16** (2), 53-61, 2012.

LÖWE, H.; HESSEL, V.; MUELLER, A. **Microreactors. Prospects already achieved and possible misuse**. Pure and Applied Chemistry, **74** (12), 2271-2276, 2002.

LUK, H. T.; LEI, H. M.; NG, W. Y.; JU, Y. H.; LAM, K. F. **Techno-economic analysis of distributed hydrogen production from natural gas**. Chinese Journal of Chemical Engineering, **20** (3), 489-496, 2012.

MACIEL, L. J. L.; SOUZA, A. E. Á. M.; CAVALCANTI-FILHO, V. O.; KNOECHELMANN, A.; ABREU, C. A. M. **Kinetic evaluation of the tri-reforming process of methane for syngas production**. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, **101** (2), 407-416, 2010.

MINDERHOUD, J. K.; POST, M. F. M.; SIE, S. T.; SUDHOLTER, E. J. R. (S. O. COMPANY). **Process comprising reforming, synthesis, and hydrocracking**. US 4587008 A, 1986.

MINUTILLO, M.; PERNA, A. **A novel approach for treatment of CO₂ from fossil fired power plants. Part B: The energy suitability of integrated tri-reforming power plants (ITRPPs) for methanol production**. International Journal of Hydrogen Energy, **35** (13), 7012-7020, 2010.

MOSAYEBI, Z.; REZAEI, M.; RAVANDI, A. B.; HADIAN, N. **Autothermal reforming of methane over nickel catalysts supported on nanocrystalline MgAl₂O₄ with high surface area**. International Journal of Hydrogen Energy, **37** (2), 1236-1242, 2012.

NAPADOVSKII, V. V.; EZHOV, V. V.; LAPIN, I. N.; BAKLASHOV, K. V.; LEBEDEV, Y. N.; FOMIN, A. S.; ERSHOVA, I. A.; ZAITSEV, V. G.; RAZVOZZHAEV, L. P. **Hydrotreating and reforming plant at Komsomol'sk Refinery. Experience in design, construction, start-up**. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, **38** (1), 8-12, 2002.

NAY, B.; NEWTON, D. (B. E. O. C. LIMITED). **Fischer Tropsch process**. WO 2001094499 A1 (US 20030195264 A1), 2001.

NEWTON, D. (B. E. O. C. LIMITED). **Fischer-Tropsch process**. WO 2001094500 A1 (US 20040106689 A1), 2001.

NORINAGA, K.; HAYASHI, J. **Numerical simulation of the partial oxidation of hot coke oven gas with a detailed chemical kinetic model**. Energy & Fuels, **24**, 165-172, 2010.

PENA, M. A.; GOMEZ, J. P.; FIERRO, J. L. G. **New catalytic routes for syngas and hydrogen production.** Applied Catalysis A: General, **144** (1-2), 7-57, 1996.

PINHEIRO, A. N.; VALENTINI, A.; SASAKI, J. M.; OLIVEIRA, A. C. **Highly stable dealuminated zeolite support for the production of hydrogen by dry reforming of methane.** Applied Catalysis A: General, **355**, 156-168, 2009.

RAMOS, A. L. D.; MARQUES, J. J.; DOS SANTOS, V.; FREITAS, L. D.; SANTOS, R. G. V. D.; SOUZA, M. D. V. M. **Current stage of development of GTL Technology and perspectives for Brazil.** Química Nova, **34** (10), 1704-1716, 2011.

ROSS, J. R. H.; VANKEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K. **The catalytic conversion of natural gas to useful products.** Catalysis Today, **30** (1-3), 193-199, 1996.

RUIZ, J. A. C.; PASSOS, F. B.; BUENO, J. M. C.; SOUZA-AGUIAR, E. F.; MATTOS, L. V.; NORONHA, F. B. **Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts.** Applied Catalysis A: General, **334** (1-2), 259-267, 2008.

SANTOS, J. A. P. d. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono: aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**, 110 p. Recife-PE, UFPE. 2004.

SHEFFIELD, J. W. **Energy security through hydrogen.** Assessment of Hydrogen Energy for Sustainable Development, 1-8, 2007.

SHREVE, R. N.; BRINK, J. A., Jr. **Indústria de Processos Químicos.** Rio de Janeiro-RJ: Editora Guanabara Koogan S.A. 1977. 717 p.

SILVEIRA, E. B. **Decomposição de NO_x em catalisadores de óxidos mistos CeO₂.ZrO₂ e CuO.ZrO₂**, 106 p. p. Rio de Janeiro-RJ, COPPE/UFRJ. 2006.

SOLBAKKEN, A. **Synthesis gas-production.** Natural Gas Conversion, **61**, 447-455, 1991.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTI-FILHO, V. O.; LIMA, N. M.; ABREU, C. A. M. **Kinetic-operational mechanism to autothermal reforming of methane.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **50** (5), 2585-2599, 2011.

SOUZA, A. E. Á. M.; VASCONCELOS, S. M.; ABREU, C. A. M. **Desempenho de catalisador de níquel suportado em gama-alumina na reforma seca do etano em reator de leito fixo.** XX Simpósio Iberoamericano de Catálise, Gramado-RS: Resumos dos Trabalhos, 344p, 2006.

SOUZA, M. M. V. M.; SCHMAL, M. **Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts.** Applied Catalysis A: General, **281** (1-2), 19-24, 2005.

SUN, D. A.; LI, X. J.; JI, S. F.; CAO, L. Y. **Effect of O₂ and H₂O on the tri-reforming of the simulated biogas to syngas over Ni-based SBA-15 catalysts.** Journal of Natural Gas Chemistry, **19** (4), 369-374, 2010.

TARUN, C. B.; CROISET, E.; DOUGLAS, P. L.; GUPTA, M.; CHOWDHURY, M. H. M. **Techno-economic study of CO₂ capture from natural gas based hydrogen plants.** International Journal of Greenhouse Gas Control, **1** (1), 55-61, 2007.

TOPSOE, N. Y. Hydrocarbon Processing, **67** (4), 77, 1988.

VESTERDAL, H. G.; SYKES, H. J. (S. O. D. CO.). **Synthesis of hydrocarbons in the presence of an iron-type catalyst.** US2533071, 1950.

WANG, S. B.; LU, G. Q. M.; MILLAR, G. J. **Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: state of the art.** Energy & Fuels, **10** (4), 896-904, 1996.

WENG, W. Z.; LUO, C. R.; HUANG, J. J.; LIAO, Y. Y.; WAN, H. L. **Comparative study on the mechanisms of partial oxidation of methane to syngas over rhodium supported on SiO₂ and gamma-Al₂O₃.** Topics in Catalysis, **22** (1-2), 87-93, 2003.

WILHELM, D. J.; SIMBECK, D. R.; KARP, A. D.; DICKENSON, R. L. **Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook.** Fuel Processing Technology, **71** (1-3), 139-148, 2001.

WU, J. H.; FANG, Y. T.; WANG, Y.; ZHANG, D. K. **Combined coal gasification and methane reforming for production of syngas in a fluidized-bed reactor.** Energy & Fuels, **19** (2), 512-516, 2005.

ZHU, J.; ZHANG, D.; KING, K. D. **Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses.** Fuel, **80** (7), 899-905, 2001.

CAPÍTULO 5
MODELAGEM E SIMULAÇÃO DOS
PROCESSOS

5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DOS PROCESSOS

Balanços de massa isotérmicos estacionários foram elaborados para os reagentes e produtos dos processos de reforma seca do metano, buscando-se representar as operações com gás natural. Identificadas as etapas reacionais de cada processo, possibilitando a proposição de um mecanismo global, foram expressas as taxas de reação correspondentes segundo as suas avaliações cinéticas, completando os meios de formulação das equações de balanço mássico. Estas, como catalíticas, em regimes cinéticos químico ou difusivo, conduziram a modelos pseudo-homogêneos.

A reforma seca levada a efeito em monólitos recobertos, com catalisadores formulados previamente, foi modelada considerando-se, portanto, os resultados em regime estacionário dos experimentos realizados. Foram levadas em consideração as taxas de reação (3.23) a (3.25) relativas ao modelo cinético proposto no Capítulo 3.

5.1 FUNDAMENTAÇÃO

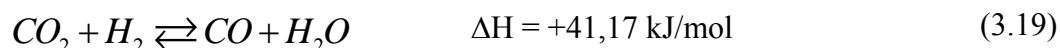
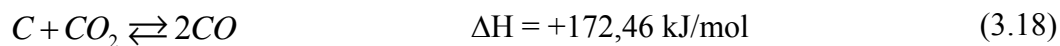
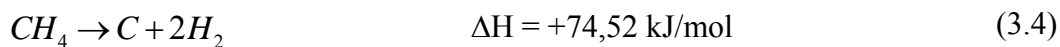
Para a modelagem do processo de reforma seca, foram considerados aspectos relativos às temperaturas reacionais e reações envolvidas, às características físicas dos catalisadores utilizados e à configuração dos monólitos.

Os dados foram tratados através do método dos elementos finitos, resultando na modelagem matemática do processo, e, ao final, os dados experimentais foram comparados com os dados do modelo, com vistas a avaliar a robustez da modelagem, bem como a eficiência do processo em si.

5.1.1 Termodinâmica e reações envolvidas

A faixa de temperatura reacional foi definida quando do estudo da termodinâmica das reações que envolvem o processo de reforma a seco, no Capítulo 3, ou seja, operou-se a 973, 1023, 1073 e 1123 K, consideradas ainda as condições de pressão atmosférica, 1,0 bar, e

envolvendo as reações (3.4) (craqueamento irreversível do metano), (3.18) (reação inversa de Boudouard) e a reação (3.19) (na verdade, a reversa da reação de deslocamento gás-água):



5.1.2 Catalisadores

Os catalisadores de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ foram empregados nos processos na forma pura (em pó) estabelecidos em minirreator de leito fixo, e também recobrimdo monólitos concebidos para fins reacionais no processo de reforma seca.

Ambos os catalisadores possuem densidade aproximada de 2,2 g/cm³ (2.200 kg/m³). A massa de catalisador empregada durante o processo reacional ocorrido em minirreator de leito fixo foi de 100 mg (0,0001 kg), enquanto que a massa média de recobrimento dos monólitos utilizados experimentalmente foi de 300 mg (0,0003 kg).

5.1.3 Monólitos

Os monólitos utilizados para avaliar os efeitos operacionais na reforma seca do metano possuem diâmetro correspondente a 18 mm ($\varnothing = 0,018 \text{ m}$) e altura (ou comprimento) de 3 cm ($L = 0,03 \text{ m}$). Foram concebidos conforme descrito no Capítulo 2 (parágrafo 2.2.3.1)

Os monólitos estudados apresentaram geometrias cilíndricas (Figuras 5.1 e 5.2), que permitiam a passagem dos gases reativos no sentido longitudinal. Os monólitos possuem cavidades cuja aproximação anelar é plausível. Suas células, entretanto, possuem natureza de geometria sinusoidal. Dessa forma, é possível admitir o sistema em duas dimensões, a longitudinal (z) e a radial (r). Circulando ao redor do eixo (ângulo θ), pôde-se considerar que não ocorreu variação nos valores das concentrações dos componentes reacionais, tampouco da temperatura, dada a simetria do sistema.



Figura 5.1 – Vista lateral inclinada de um monólito de $\varnothing = 18$ mm e $h = 3$ cm de altura (ou $z = 3$ cm de comprimento).

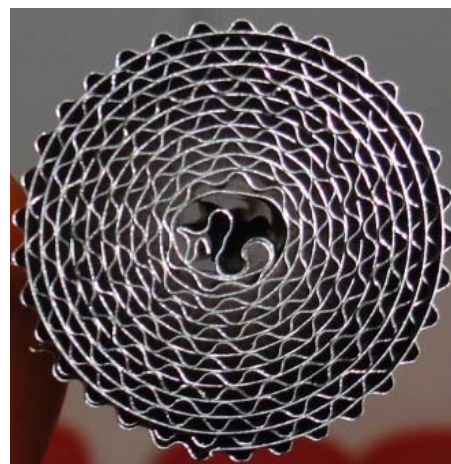


Figura 5.2 – Vista superior³⁸ de um monólito de $\varnothing = 18$ mm, em que se pode visualizar as entradas dos canais.

Por isso mesmo, em função da simetria do sistema, nas aproximações incluídas na modelagem, as células foram consideradas como setores circulares próximos às camadas de metal. Na verdade, essa consideração teve seu embasamento ao se admitir o efeito de arredondamento nos cantos das células, provocado pelo acúmulo de catalisador depositado para o recobrimento dos monólitos. São comprovados tais efeitos, através das Figuras 5.3 e 5.4, já tendo sido verificados por Stutz e Poulidakos (2005) e Almeida *et al.* (2011).

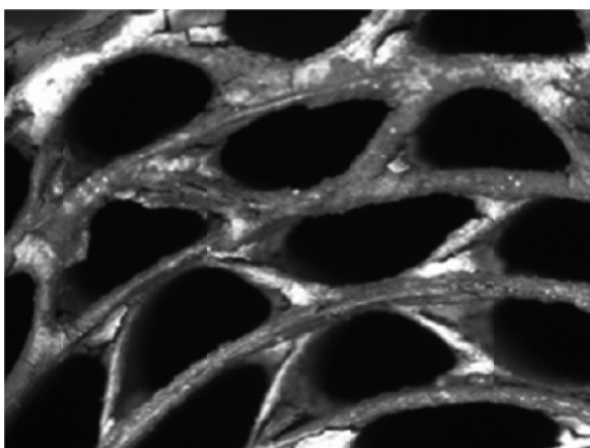


Figura 5.3 – Microscopia óptica da seção transversal ao eixo “z” de canais de um monólito de geometria sinusoidal.

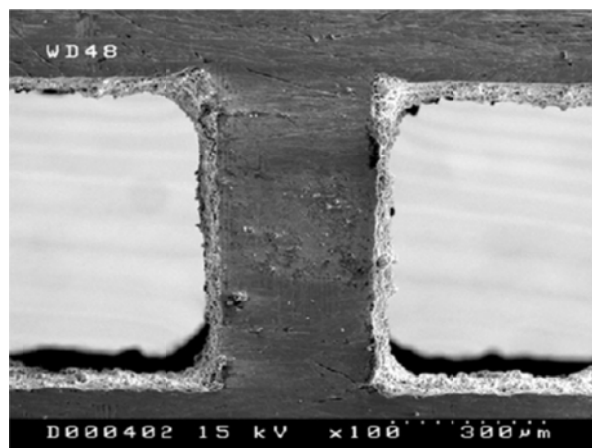


Figura 5.4 – Microscopia eletrônica de varredura da seção transversal ao eixo “z” de canais de um monólito de geometria quadrada.

³⁸ O centro do monólito parece ter um espaço maior, que poderia eventualmente propiciar caminhos preferenciais no fluxo de massa, entretanto este espaço foi considerado para fins de colocação de termopar no centro do monólito.

5.2 METODOLOGIA

Na sequência, descreve-se a configuração dos monólitos utilizados e elabora-se a modelagem dimensional das operações destes sistemas, procedendo-se a realização dos balanços mássico e térmico necessários à modelagem matemática e à simulação do processo de reforma seca desenvolvido neste trabalho.

5.2.1 Configuração dos monólitos

Diversos modelos de configuração de monólitos foram considerados pela literatura, variando em complexidade e precisão. É importante salientar, porém, que nem sempre o modelo mais complexo é o mais apropriado, por levar em consideração todos os aspectos intrínsecos do problema em questão. Assim, constataram Tomasic *et al.* (2006), que recorreram a um modelo de menor complexidade para aplicar em sistemas que fossem simétricos. Outros autores levaram em consideração abordagens em 3-D, usando fluidodinâmica computacional (CFD³⁹) (IRANI *et al.*, 2011; MEI *et al.*, 2007).

Considerando esses aspectos, outros pesquisadores discutiram a eficiência do uso de modelos variados, passando por abordagens 1-D, 2-D e 3-D (CHENG *et al.*, 2011; ROY e BAKER, 1997), chegando a concluir que, no caso de monólitos como os propostos, os melhores resultados adviriam da consideração do sistema em 2-D, menos sujeitos aos efeitos dos gradientes radiais de temperatura promotores de diferentes conversões e rendimentos (LIU *et al.*, 2005; NIEN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2009).

5.2.2 Modelagem dimensional

Assim sendo, para este trabalho, o sistema foi considerado em 2-D, envolvendo variações de concentrações dos componentes reacionais no sentido do eixo (z) e radialmente (r), não sendo considerados gradientes no sentido angular (θ), pela simetria admitida.

Os monólitos foram colocados em um reator tubular metálico, que, por sua vez, foi inserido em um forno tubular, que, em conjunto, consistiu o sistema reativo. A Figura 5.5

³⁹ *Computational Fluid Dynamics.*

representa o sistema reacional, onde a mistura de gases reagentes, metano e dióxido de carbono, diluídos em um inerte (o nitrogênio) entram a uma determinada temperatura conhecida e sob pressão atmosférica. Esses gases passam pela região catalítica que recobre o monólito, por todos os espaços anelares existentes, processando-se a reforma seca, à medida que os gases avançam longitudinalmente no sistema. Por ser o processo de reforma seca endotérmico (item 5.1.1), esses gases consomem calor para gerar seus produtos, que saem do sistema como efluentes, cujas concentrações são detectadas e quantificadas através de um cromatógrafo em linha.

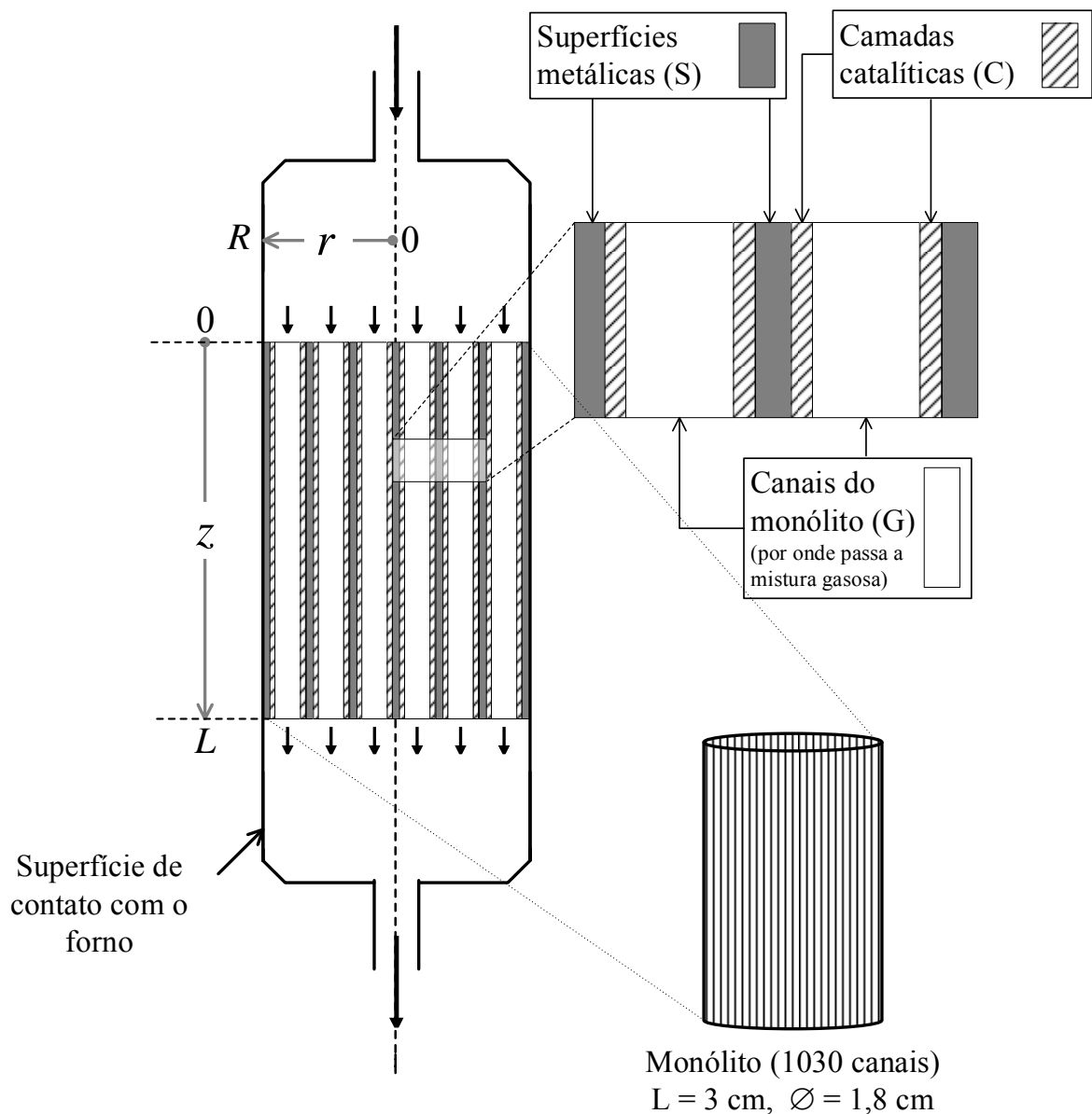


Figura 5.5 – Diagrama apresentando as regiões consideradas na modelagem dimensional dos monólitos utilizados durante o processo de reforma seca.

5.2.3 Considerações adicionais

Foram feitas considerações relativas à geometria dos monólitos, ao modelo de gases adotado, considerações difusionais e seus efeitos (determinação dos regimes cinéticos), à fluidodinâmica e aos efeitos de transferência massa e de calor.

5.2.3.1 Geometria dos monólitos

Quanto à estrutura do monólito e ao recobrimento catalítico, os canais do monólito foram considerados de geometria uniforme, bem como a deposição catalítica sobre suas paredes.

5.2.3.2 Modelo de gases

O modelo dos gases ideais foi adotado em função de avaliação das condições operacionais, explicitada no Apêndice A, uma vez que as concentrações dos componentes reacionais foram baixas, relacionadas ao gás inerte (diluição inicial a 55,0% de gás inerte, nitrogênio), além de se ter trabalhado sob pressão atmosférica. Os reagentes e efluentes não são gases de massas molares elevadas, tendo-se trabalhado também a pressões baixas, não envolvendo assim significantes considerações de desvios da lei dos gases ideais.

5.2.3.3 Considerações difusionais

Estimativas dos valores das difusividades moleculares, efetivas e difusividades na mistura como um todo foram realizadas e são apresentadas no Apêndice I.

5.2.3.4 Determinação dos regimes cinéticos de funcionamento dos catalisadores

A transferência de massa, no que se refere aos efeitos de reação de superfície nos catalisadores foram quantificados segundo o critério de Weisz e Prater (1954) (difusão interna, ϕ), bem como pela fração de resistência externa (f_e) (VILLERMAUX, 1982A, B), cujos

procedimentos são detalhados no Apêndice D. $\Psi = L_c^2 \cdot \frac{r_{obs} \cdot \rho_{cat}}{D_e \cdot C_{i,f}}$ é o módulo de Weizs (para ordens de reações complexas, em que $n \approx 1$ (ordem da reação), equação (D.3); e $f_e = \frac{-r_{obs} \cdot \rho_{cat} \cdot L_c}{k_c C_{i,f}}$ é a fração de resistência externa, equação (D.7), sendo D_e e k_c a difusividade efetiva interna do catalisador e o coeficiente de transferência de massa externa do catalisador, estimados respectivamente nos apêndices I e E. Os valores de $4 \times 10^{-4} < \phi < 7 \times 10^{-4}$ (Equação D.5, Tabela D.3) e $1,14 \times 10^{-6} < f_e < 1,55 \times 10^{-6}$ (Equação D.7, Tabela D.4), para os processos em minirreator de leito fixo, indicaram ocorrência de desprezíveis resistências às transferências de massa interna e externa do catalisador, podendo-se concluir que tais processos operam em regime cinético químico. Porém, para os processos em monólitos, os valores de $0,0072 < \phi < 0,0123$ (Equação D.5, Tabela D.3) e $0,3147 < f_e < 0,4063$ (Equação D.7, Tabela D.4), indicaram haver alguma limitação à transferência de massa nestes processos.

5.2.3.5 Fluidodinâmica

Quanto à fluidodinâmica, considerou-se escoamento laminar, uniforme e unidirecional dentro dos canais do monólito. Também foi considerada desprezível a perda de carga durante a passagem dos componentes reacionais dentro do microssistema.

5.2.3.6 Transferência de massa

Para a estimativa dos coeficientes de transferência de massa, o regime laminar foi considerado para os processos ocorridos em minirreator de leito fixo, adotando-se a correlação de Ranz (1952). No Apêndice E, são apresentadas as considerações e cálculos dos números de Reynolds (regime laminar), bem como os números de Sherwood e de Schmidt para os casos, conforme as temperaturas de avaliação.

Por sua vez, para os processos em monólitos, a estimativa dos coeficientes de transferência de massa foram feitas usando-se as correlações apresentadas por Balakotaiah e West (2002) e West *et al.* (2003), em regime turbulento. Também as considerações e os

cálculos estimativos, incluindo ainda a determinação dos números de Reynolds, que definem o regime; de Peclet, para uso das correlações; e de Sherwood, são apresentados no Apêndice E.

5.2.3.7 *Transferência de calor*

Admitiu-se regime laminar para os processos ocorridos em minirreator de leito fixo, utilizando-se um número de Nusselt constante, equação (E.20) (INCROPERA e DEWITT, 2003). O valor do coeficiente de transferência de calor por convecção foi calculado pela equação (E.21) (Apêndice E).

Para os processos em monólitos, admitido o regime turbulento, adotou-se correlação de Bennett *et al.* (1991), em que foram considerados os cálculos do número de Reynolds (regime), de Prandtl e de Nusselt (Apêndice E).

5.2.4 **Balanços mássicos**

Serão explicitadas as regiões consideradas e as condições de contorno. Os detalhes do balanço mássico se encontram no Apêndice J. A seguir, note-se apenas que o balanço foi realizado em coordenadas cilíndricas e adotando-se o modelo bidimensional (2D), em que são desconsiderados fluxos no sentido angular (θ) e radial (r). O regime é estacionário.

5.2.4.1 *Regiões consideradas*

Observando a Figura 5.5, representativa das regiões consideradas na modelagem dimensional, há três regiões a serem consideradas:

- 1) Região metálica (região “S”, superfície do metal): nessa região, não é considerada a difusão mássica dos componentes reacionais.
- 2) Camada catalítica (região “C”, catalisador): nessa região, considera-se que há difusão efetiva e reação química.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla [D_{i,efet} \nabla (C_i)] - \sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i) \quad (J.2)$$

em que:

- $D_{i,efet}$ = difusividade efetiva da espécie i , calculada pela equação (I.10) ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$);
- C_i = concentração molar da espécie i (mol/m^3);
- r_i = taxa de produção do número de moles da espécie i por unidade de volume, por reação química ($\text{mol}.\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$);
- λ_i = coeficiente estequiométrico da espécie i (adimensional).

Feitas as considerações necessárias, e lembrando que não há convecção:

$$D_{i,efet} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = \sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i) \quad (J.3)$$

em que:

- r = dimensão do eixo radial (m);
- z = dimensão do eixo longitudinal (m);

- 3) Canais do monólito (região “G”, por onde os gases reacionais passam): nessa região, ocorre difusão mássica dos componentes reacionais.

$$\nabla [D_{i-inerte} \nabla (C_i)] = 0 \quad (J.4)$$

em que:

- $D_{i-inerte}$ = coeficiente de difusão mássica efetiva da espécie i no inerte (diluente) ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$).

Considerando-se que a simetria na direção angular (θ) inadmite gradientes, e ainda considerando-se uma velocidade média no sentido longitudinal do fluxo da espécie i , teremos:

$$\langle v_z \rangle \frac{\partial C_i}{\partial z} = -D_{i-inerte} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (J.5)$$

em que:

$\langle v_z \rangle =$ velocidade média no sentido longitudinal, z (m.s⁻¹).

5.2.4.2 Condições de contorno

São consideradas quatro condições de contorno:

- 1) Região metálica (região “S”, superfície do metal): nessa região, não há espécie gasosa:

$$\left(\frac{\partial C_{i,S}}{\partial r} \right)_{r=r_{s-g}} = 0 \quad (\text{J.6})$$

- 2) Região metálica (região “S”, superfície do metal no centro do monólito, $r = 0$): também nessa região, não há espécie gasosa:

$$\left(\frac{\partial C_{i,S}}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{J.7})$$

- 3) Na entrada do monólito ($z = 0$): nessa região, a concentração molar da espécie i é a sua concentração molar inicial:

$$(C_i)_{z=0} = C_{i,0} \quad (\text{J.8})$$

- 4) Na saída do monólito ($z = L$): nessa região, em que L é o comprimento do monólito, não ocorre mais variação da concentração das espécies gasosas, o que quer dizer que também não ocorre mais reação:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (\text{J.9})$$

5.2.5 Balanços térmicos

Mais uma vez, serão explicitadas as regiões consideradas e as condições de contorno, apresentando o desenvolvimento das equações para o Apêndice J. O balanço foi realizado em coordenadas cilíndricas e adotando-se o modelo bidimensional (2D), em que é desconsiderado

gradiente de temperatura no sentido angular (θ) em função da simetria. O regime é estacionário.

5.2.5.1 Regiões consideradas

Novamente, observando a Figura 5.5, representativa das regiões consideradas na modelagem dimensional, nas três regiões consideradas:

- 1) Região metálica (região “S”, superfície do metal): nessa região, há condução térmica, em que se considera que a equação de energia para sólidos estacionários com ρ_s e k_s constantes:

$$\rho_s C p_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \nabla^2 T_s \quad (\text{J.10})$$

em que:

- $\rho_s =$ densidade do sólido (kg/m^3);
- $C p_s =$ capacidade calorífica à pressão constante, do sólido ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);
- $T_s =$ temperatura (K);
- $k_s =$ condutividade térmica do sólido ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

Considerando-se que não há gradiente longitudinal (z) de temperatura, mas que o gradiente radial de temperatura na parede do sólido é constante.

$$\nabla^2 T_s = 0 \quad (\text{J.11})$$

em que:

- $T_s =$ temperatura na superfície do sólido (K)

- 2) Camada catalítica (região “C”, catalisador): nessa região, considera-se que há condução e geração de calor por conta do processo químico:

$$\rho_s C p_s \frac{\partial T_c}{\partial t} = k_c \nabla^2 T_c - \sum_{i=1}^k (-\Delta H_i)(r_i) \quad (\text{J.13})$$

em que:

- ΔH_i = variação da entalpia molar da espécie i (kJ.mol⁻¹);
 T_c = temperatura na camada catalítica (K);
 k_c = condutividade térmica da camada catalítica (W.m⁻¹.K⁻¹).

Considerando-se não haver variação de temperatura longitudinal (z) de temperatura:

$$k_c \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_c}{\partial r} \right) \right] = \sum_{i=1}^k (-\Delta H_i)(r_i) \quad (\text{J.14})$$

- 3) Canais do monólito (região “G”, por onde os gases reacionais passam): nessa região, ocorre convecção térmica. Assim, considerando a equação de energia para fluidos newtonianos e negligenciando a dissipação viscosa:

$$\rho_G C p_G \frac{DT_G}{Dt} = k_G \nabla^2 T_G \quad (\text{J.15})$$

em que:

- ρ_G = densidade média da mistura gasosa (kg.m⁻³);
 $C p_G$ = capacidade calorífica média à pressão constante da mistura gasosa (J.mol⁻¹.K⁻¹);
 T_G = temperatura da mistura gasosa (K);
 k_G = condutividade térmica média da mistura gasosa (W.m⁻¹.K⁻¹).

Considerando-se não haver deslocamento da mistura de gases no sentido radial, tampouco no sentido angular, além de não haver variação de temperatura angular nem longitudinal:

$$\langle v_z \rangle \frac{\partial T_G}{\partial z} = \frac{k_G}{\rho_G C p_G} \nabla^2 T_G \quad (\text{J.17})$$

5.2.5.2 Condições de contorno

São consideradas quatro condições de contorno:

- 1) No centro do monólito, na região metálica (S), não há variação de temperatura do sólido:

$$\left(\frac{\partial T_s}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{J.18})$$

- 2) Na saída do monólito ($z = L$), na região metálica (S): nessa região, em que L é o comprimento do monólito, não há gradientes de temperatura:

$$\left(\frac{\partial T_s}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (\text{J.19})$$

- 3) Na superfície externa do monólito, na região metálica (S), ou seja, quando $r = R$, a temperatura é a do forno tubular:

$$T_{S,r=R} = T_{\text{forno}} \quad (\text{J.20})$$

- 4) Na entrada do monólito, na região metálica (S), a temperatura é a de alimentação da mistura gasosa:

$$T_{S,z=0} = T_0 \quad (\text{J.21})$$

5.2.6 Modelagem das operações do processo

As soluções das equações elaboradas foram levadas a efeito através do método de diferenças finitas. Este método, associado às outras formulações foram implementadas via ferramenta computacional Matlab®, utilizando características e parâmetros de operação do sistema experimental instalado. Simulações foram realizadas com base nestas soluções.

No modelo representativo do comportamento do processo, foram consideradas as etapas de craqueamento irreversível do metano (3.4), a reversa da reação (3.19) (reversa da reação de deslocamento gás-água) e também a reação inversa de Boudouard (3.18).



5.2.6.1 Taxas de reação e balanço de massa em minirreator de leito fixo

As expressões das taxas de reação das etapas referidas já foram apresentadas no Capítulo 3 e assim se expressam:

$$(I) \quad CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad r_I = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (3.23)$$

$$(II) \quad CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \quad r_{II} = k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{1}{K_{eq1}} C_{CO} C_{H_2O} \right) \quad (3.24)$$

$$(III) \quad C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO \quad r_{III} = k_3 \left(C_{CO_2} - \frac{1}{K_{eq2}} C_{CO} \right) \quad (3.25)$$

O balanço de massa considerado admitiu que o minirreator de leito fixo operou como sistema pistonado em estado estacionário.

Para um componente i do processo, com concentração molar C_i (mol/m³), operando com taxa global de reação R_i (mol.kg⁻¹_{cat}.s⁻¹), obtém-se a seguinte equação de balanço:

$$-\frac{dC_i}{d\tau} + R_i = 0 \quad (5.12)$$

em que τ é o tempo espacial de contato (em kg.s.m⁻³).

5.2.6.2 Formulações para representação do comportamento cinético

As velocidades de formação e de consumo de cada uma das espécies envolvidas levam em consideração as taxas de reação destas espécies em cada uma das três etapas admitidas. Nas condições praticadas, utilizando-se granulometria do catalisador e vazões adequadas, convergiu-se para um funcionamento do catalisador em regime cinético-químico. Assim,

estão formuladas as taxas de reação dos componentes, no processo de reforma seca do metano, expressas pelas relações (5.13) a (5.17).

Para os processos em minirreator de leito fixo:

$$R_{CH_4} = -r_I \quad (5.13)$$

$$R_{CO_2} = -r_{II} - r_{III} \quad (5.14)$$

$$R_{H_2} = 2r_I - r_{II} \quad (5.15)$$

$$R_{CO} = r_{II} + 2r_{III} \quad (5.16)$$

$$R_{H_2O} = r_{II} \quad (5.17)$$

Para os processos em monólitos, levou-se ainda em consideração os fatores de efetividade externa, em função da resistência à transferência de massa ocorrida nos monólitos (Apêndice D), de maneira que as equações (5.13) e (5.15) passaram a ser:

$$R_{CH_4} = -\eta_e r_I \quad (5.18)$$

$$R_{H_2} = 2\eta_e r_I - r_{II} \quad (5.19)$$

É importante anotar que, para que os valores das taxas de reação sejam dados em $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$, devem ser consideradas as seguintes equações, ajustadas com a densidade do catalisador, $\rho_{cat} = 2200 \text{ kg/m}^3$:

$$r_I = \frac{\rho_{cat} k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (5.20)$$

$$r_{II} = \rho_{cat} \cdot k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{1}{K_{eq1}} C_{CO} C_{H_2O} \right) \quad (5.21)$$

$$r_{III} = \rho_{cat} \cdot k_3 \left(C_{CO_2} - \frac{1}{K_{eq2}} C_{CO} \right) \quad (5.22)$$

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como resultados, são discutidos a aplicação do modelo matemático, seu ajuste e validação, e a validação experimental dos processos.

5.3.1 Aplicação do modelo matemático em minirreator de leito fixo

O modelo matemático, representando o comportamento estacionário do processo de reforma seca do metano em minirreator de leito fixo - equações (3.23) a (3.25), teve as soluções de suas equações ajustadas e comparadas às evoluções de concentrações dos componentes envolvidos. Para os processos ocorridos em minirreator de leito fixo:

$$-\frac{dC_{CH_4}}{d\tau} - r_I = 0 \quad (5.23)$$

$$-\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} - r_{II} - r_{III} = 0 \quad (5.24)$$

$$-\frac{dC_{H_2}}{d\tau} + 2r_I - r_{II} = 0 \quad (5.25)$$

$$-\frac{dC_{CO}}{d\tau} + r_{II} + 2r_{III} = 0 \quad (5.26)$$

$$-\frac{dC_{H_2O}}{d\tau} + r_{II} = 0 \quad (5.27)$$

Para os processos em monólitos, levou-se ainda em consideração os fatores de efetividade externa, em função da resistência à transferência de massa ocorrida nos monólitos (Apêndice D), de maneira que as equações (5.23) e (5.25) passaram a ser:

$$-\frac{dC_{CH_4}}{d\tau} - \eta_e r_I = 0 \quad (5.28)$$

$$-\frac{dC_{H_2}}{d\tau} + 2\eta_e r_I - r_{II} = 0 \quad (5.29)$$

5.3.1.1 Estimação dos valores das constantes cinéticas e de equilíbrio

Os valores das constantes cinéticas e de equilíbrio resultaram da aplicação de uma metodologia de ajuste das soluções das equações do modelo aos resultados experimentais. Inicialmente, valores preliminares foram fornecidos a partir de constantes cinéticas e de equilíbrio obtidas por Abreu *et al.* (2008) e (SANTOS, 2004) (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Parâmetros das constantes cinéticas e de adsorção (ABREU *et al.*, 2008; SANTOS, 2004) para as reações consideradas na reforma seca do metano

Constantes (i)		Fator de frequência $k_{o,i}$	Energia de ativação $E_{a,i}$ (kJ/mol)
craqueamento do metano	k_1	$2,58 \times 10^{13} \text{ mol kg}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$	248,55
deslocamento gás-água (RWGS)	k_2	$9,17 \times 10^9 \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	234,30
gaseificação do carbono por CO ₂ (reação inversa de Boudouard)	k_3	$4,64 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$	115,86
craqueamento do metano	K_{CH_4}	$6,89 \times 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$	-167,32

Para o valor da constante de equilíbrio K_{eq1} , Abreu *et al.* (2008) adotaram:

$$K_{eq1} = \exp[-6,31 \times 10^{-2} - 1,86 \times 10^{-7} \ln T + 2,11 \times 10^{-4} T + 9,37 \times 10^{-1} T^{-1} - 5,44 \times 10^{-6} (T - 298,15) T^{-2}] \quad (5.30)$$

Para o valor da constante de equilíbrio K_{eq2} , PACÍFICO (2009) adotou:

$$K_{eq2} = 2,5 \quad (5.31)$$

Os valores obtidos, a partir da Tabela 5.1, aplicando na equação (5.32) estão apresentados na Tabela 5.2:

$$k = k_{o,i} \exp\left(-\frac{E_{a,i}}{RT}\right) \quad (5.32)$$

Tabela 5.2 – Valores das constantes cinéticas, de adsorção e de equilíbrio (ABREU *et al.*, 2008; SANTOS, 2004) para as reações consideradas na reforma seca do metano

	973 K	1023 K	1073 K	1123 K
k_1 (mol kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	0,163	0,732	2,854	9,865
k_2 (m ⁶ mol ⁻¹ kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	$1,729 \times 10^{-3}$	$1,433 \times 10^{-2}$	$9,748 \times 10^{-2}$	$5,592 \times 10^{-1}$
k_3 (m ³ kg _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	70,04	141,02	265,99	474,17
K_{CH_4} (mol m ⁻³)	$1,332 \times 10^{-2}$	$4,847 \times 10^{-3}$	$1,938 \times 10^{-3}$	$8,412 \times 10^{-4}$
K_{eq1}	1,154	1,166	1,178	1,191
K_{eq2} (973 K)	2,500	2,500	2,500	2,500

Os parâmetros cinéticos obtidos via modelo, pelo método dos elementos finitos, através do Matlab®, foram os seguintes (Tabela 5.3):

Tabela 5.3 Valores das constantes cinéticas, de adsorção e de equilíbrio, obtidas pelo modelo proposto, para as reações consideradas na reforma seca do metano

	973 K	1023 K	1073 K	1123 K
k_1 (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	1,150	5,168	20,183	69,823
k_2 (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	2,38 x 10 ⁻³	9,82 x 10 ⁻³	3,55 x 10 ⁻²	1,16 x 10 ⁻¹
k_3 (s ⁻¹)	2,77 x 10 ⁻³	5,59 x 10 ⁻³	1,05 x 10 ⁻²	1,90 x 10 ⁻²
K_{CH_4} (m ³ mol ⁻¹)	6,70 x 10 ⁻⁶	2,44 x 10 ⁻⁶	9,73 x 10 ⁻⁷	4,22 x 10 ⁻⁷
K_{eq1}	1,150	1,162	1,175	1,187
K_{eq2} (973 K)	2,483	2,484	2,485	2,486

5.3.1.2 Desvios médios estimados dos parâmetros cinéticos

Os desvios médios dos parâmetros cinéticos obtidos (Tabela 5.2), comparados aos da literatura consultada (Tabela 5.3), são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 – Desvios médios dos valores das constantes cinéticas, de adsorção e de equilíbrio (literatura *versus* modelo)

	973 K	1.023 K	1.073 K	1.123 K	Desvio-médio
k_1 (mol g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)	2,13%	2,02%	1,92%	1,82%	2,0 ± 0,00%
k_2 (m ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	2,01%	1,90%	1,81%	1,72%	1,9 ± 0,00%
k_3 (s ⁻¹)	1,00%	0,95%	0,90%	0,85%	0,9 ± 0,00%
K_{CH_4} (m ³ mol ⁻¹)	1,47%	1,38%	1,31%	1,25%	1,4 ± 0,00%
K_{eq1}	0,36%	0,34%	0,32%	0,30%	0,3 ± 0,00%
K_{eq2} (973 K)	0,67%	0,63%	0,60%	0,57%	0,6 ± 0,00%
Desvio médio por temperatura	1,27 ± 0,01%	1,20 ± 0,01%	1,14 ± 0,01%	1,08 ± 0,01%	1,2 ± 0,01%

Depreende-se que os desvios médios obtidos se apresentam ótimos (o maior deles é de 2,0%), se não, no mínimo, aceitáveis, mostrando a eficiência do método utilizado. A partir dos

valores dos parâmetros cinéticos, foi possível gerar um modelo, que serviu para avaliação dos resultados obtidos durante as operações experimentais.

5.3.2 Ajuste e validação do modelo formulado

As constantes cinéticas e de equilíbrio da Tabela 5.3 foram introduzidas nas soluções das equações do modelo, estabelecendo-se predições dos resultados experimentais (ASSAN, 2003; FILHO, 2000; SOBRINHO, 2006), em termos de concentrações molares dos componentes. A partir dessas predições, os demais parâmetros, tais como conversão, seletividade, rendimento e razão molar H_2/CO , foram estimados.

O modelo para as operações em minirreator de leito fixo consta das equações (3.23) a (3.25), enquanto o modelo para as operações no reator monolítico é representado pelas equações (J.3), (J.5), (J.11), (J.14) e (J.17).

5.3.2.1 Modelo *versus* experimental

Os valores das concentrações molares dos reagentes e produtos envolvidos na reforma seca do metano, considerando os dois sistemas catalíticos empregados, em minirreator de leito fixo ou em monólitos recobertos, são comparados com as concentrações molares preditas pelo modelo (Figuras 5.6 a 5.9).

Para o catalisador de níquel/alumina avaliado em minirreator de leito fixo e em monólito recoberto, foi possível observar, pelas Figuras 5.6 e 5.7 (concentrações molares dos reagentes metano e dióxido de carbono) que o modelo representa bem o comportamento experimental, e de modo melhor para o catalisador em minirreator de leito fixo. Esta constatação também ocorre nos processamentos com o catalisador de níquel/céria-alumina (Figuras 5.8 e 5.9). Foram assumidos nestas operações, com catalisadores finamente granulados (15 e 16 μm , respectivamente, de níquel/alumina e de níquel/céria-alumina), funcionamentos em regimes cinéticos químicos.

Na sequência, para fins de avaliação dos regimes de funcionamento dos catalisadores nos dois sistemas, foram estimados os dois critérios representados pelo módulo de Weisz e

Prater (1954) (difusão interna, ϕ) e pela fração de resistência externa (f_e) (VILLERMAUX, 1982A, B) (Capítulo 5, parágrafo 5.2.3.3, e Apêndice D).

No caso dos sistemas de minirreatores de leito fixo, os valores do módulo de Thiele (ϕ) se apresentaram muito pequenos ($\phi \ll 1$), indicando não haver limitações difusionais internas (Tabela D.3). Porém, para os sistemas com monólitos, os valores do módulo de Thiele (ϕ) obtidos foram de $5,11 < \phi < 5,53$ e de $f_e = 8,31$ (Tabela D.4), que indicaram ocorrências de limitações por transferência de massa interna e externa nas operações com os catalisadores nos monólitos. Foram determinados, portanto, fatores de efetividade externa (global), em função da temperatura de operação para os monólitos, de $0,18 < \eta_e < 0,20$ (Tabela D.5).

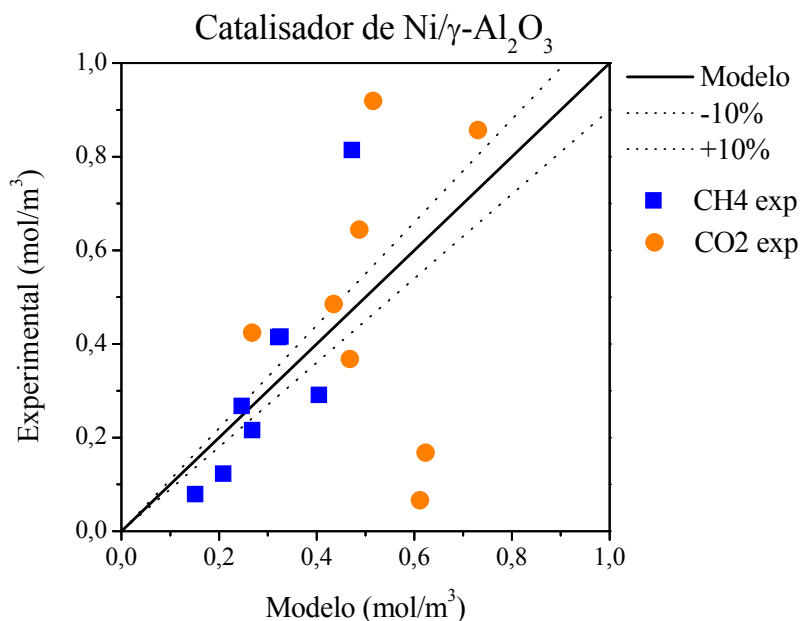


Figura 5.6 – Comparação entre as concentrações molares dos reagentes CH₄ e CO₂ experimentais com o modelo desenvolvido, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/γ-Al₂O₃ (granulometria: 15 μm). Condições operacionais: 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

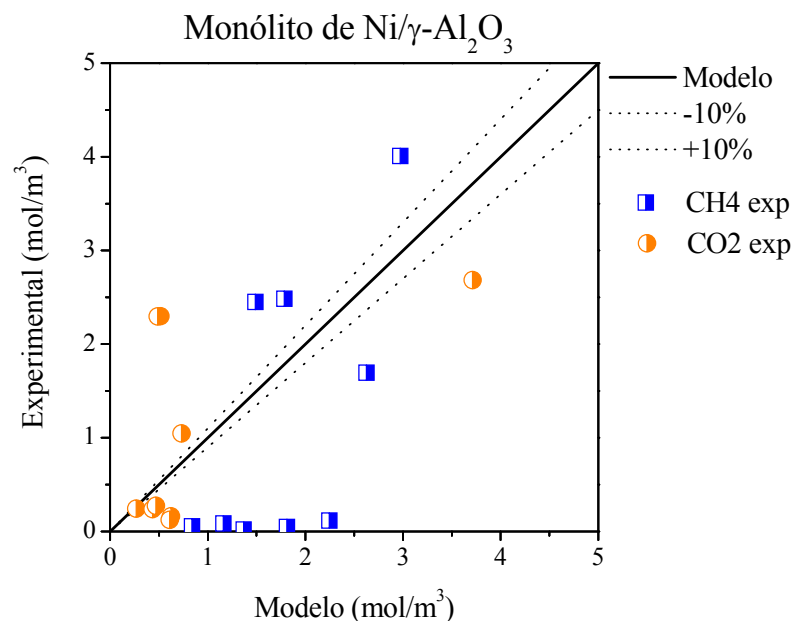


Figura 5.7 – Comparação entre as concentrações molares dos reagentes CH₄ e CO₂ experimentais com o modelo desenvolvido, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m) impregnado em monólito (h = 3 cm; \varnothing = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

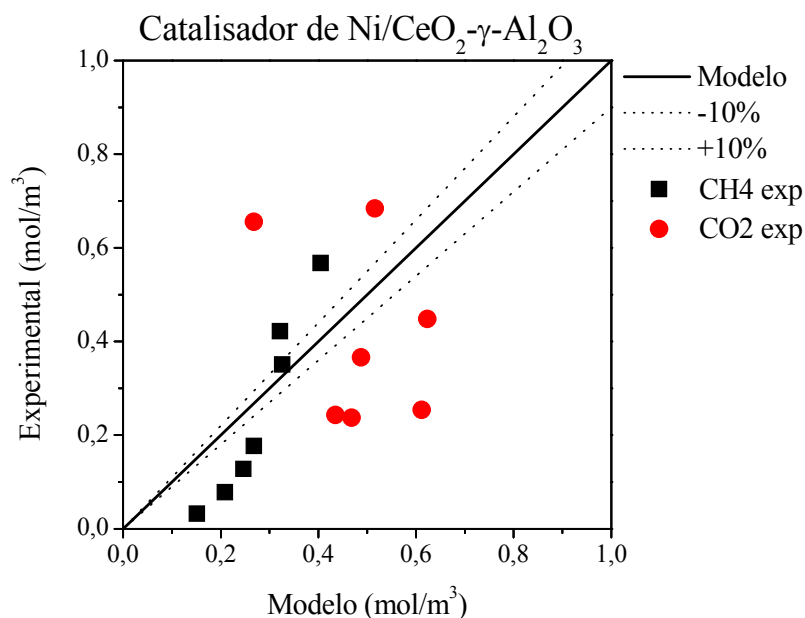


Figura 5.8 – Comparação entre as concentrações molares dos reagentes CH₄ e CO₂ experimentais com o modelo desenvolvido, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ (granulometria: 16 μ m). Condições operacionais: 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

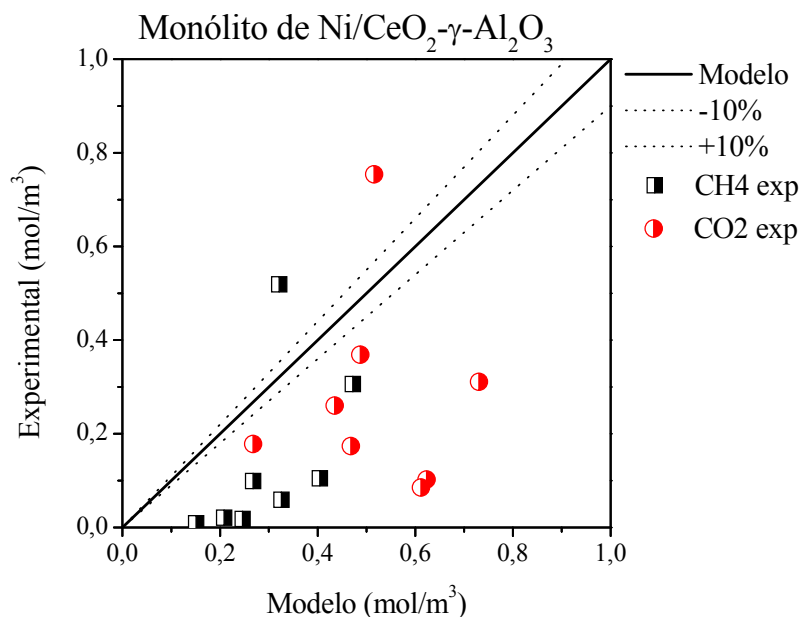


Figura 5.9 – Comparação entre as concentrações molares dos reagentes CH_4 e CO_2 experimentais com o modelo desenvolvido, para o catalisador de $\text{Ni}(5,0\% \text{ em massa})/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $16 \mu\text{m}$). impregnado em monólito ($h = 3 \text{ cm}$; $\varnothing = 18 \text{ mm}$; carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de catalisador). Condições operacionais: $1,0 \text{ bar}$, $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ de vazão total, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a $55,0\%$ em N_2).

5.3.2.2 Representações no modelo

A evolução da concentração molar do metano na operação de sua reforma seca é apresentada na Figura 5.10. É possível acompanhar e perceber que o consumo de CH_4 evolui à medida que a mistura reagente avança longitudinalmente (z , de 0 a 15, em valores adimensionais). Quanto ao consumo, radialmente falando, a concentração de ambos os reagentes cai mais no centro do monólito ($r = 0$) que na região que se aproxima de sua superfície (parte mais externa do monólito, $r = 200$, também em valores adimensionais). O perfil do CO_2 é semelhante. Isto pode ser verificado para todas as temperaturas e para todos os tempos de residência avaliados.

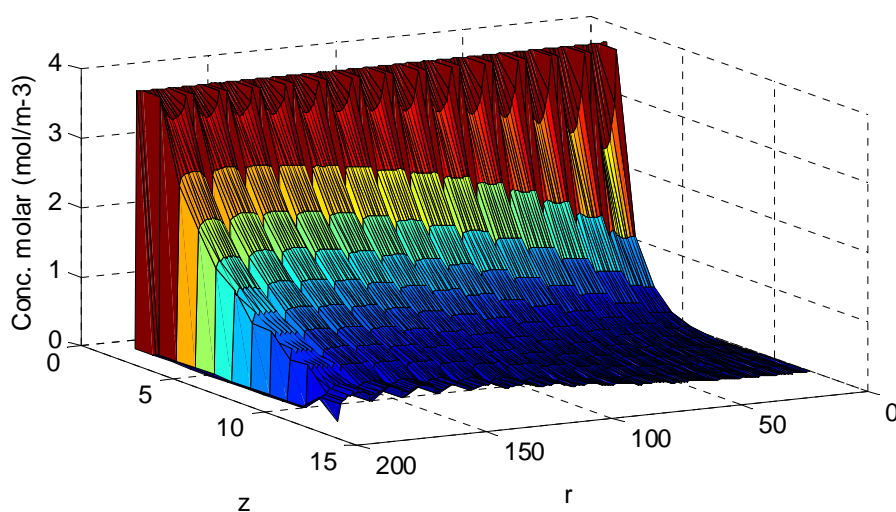


Figura 5.10 – Perfil da concentração molar do CH_4 no monólito recoberto com o catalisador de $\text{Ni}(5,0\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15 \mu\text{m}$) impregnado em monólito ($h = 3 \text{ cm}$; $\varnothing = 18 \text{ mm}$; carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de catalisador). Condições operacionais: 973 K , $1,0 \text{ bar}$, $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ de vazão total, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a $55,0\%$ em N_2).

Quanto aos produtos, na Figura 5.11, pode-se constatar que a formação do H_2 tem sua maior produção antes de atingir o final do monólito (z em torno de 5, quando este varia de 0 a 15 adimensionalmente), ou seja, aproximadamente a um terço da entrada do monólito já se alcança a maior produção de hidrogênio, que também se perfaz melhor próximo de sua superfície ($r = 200$, que varia de 0 a 200 adimensionalmente).

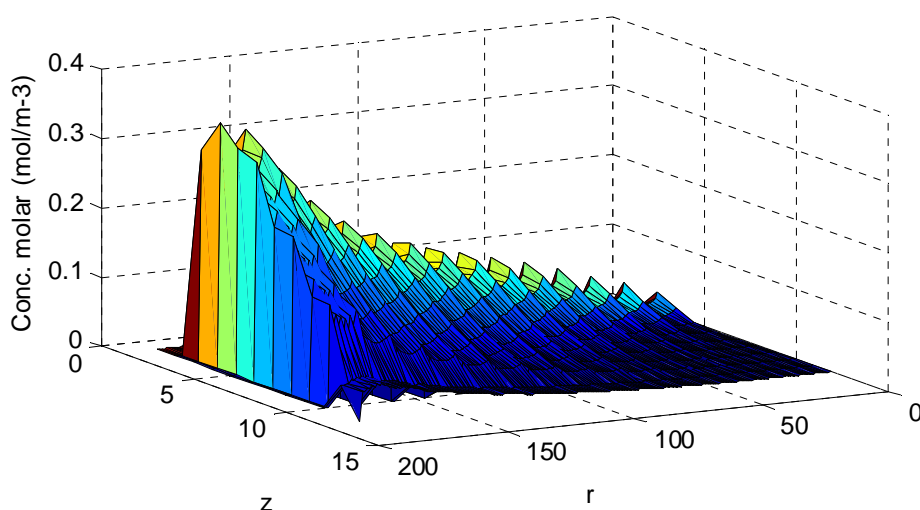


Figura 5.11 – Perfil da concentração molar do H_2 no monólito recoberto com o catalisador de $\text{Ni}(5,0\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (granulometria: $15 \mu\text{m}$) impregnado em monólito ($h = 3 \text{ cm}$; $\varnothing = 18 \text{ mm}$; carga de $0,5 \text{ mg/cm}^2$ de catalisador). Condições operacionais: 973 K , $1,0 \text{ bar}$, $200 \text{ cm}^3/\text{min}$ de vazão total, razão de alimentação $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 4:5$ (diluição a $55,0\%$ em N_2).

Com o monóxido de carbono se dá coisa parecida, ou seja, produção máxima em torno de $z = 5$ ($0 < z < 12$, valores adimensionais) (Figura 5.12) e em $r = 180$ ($0 < r < 200$, valores adimensionais) (Figura 5.13).

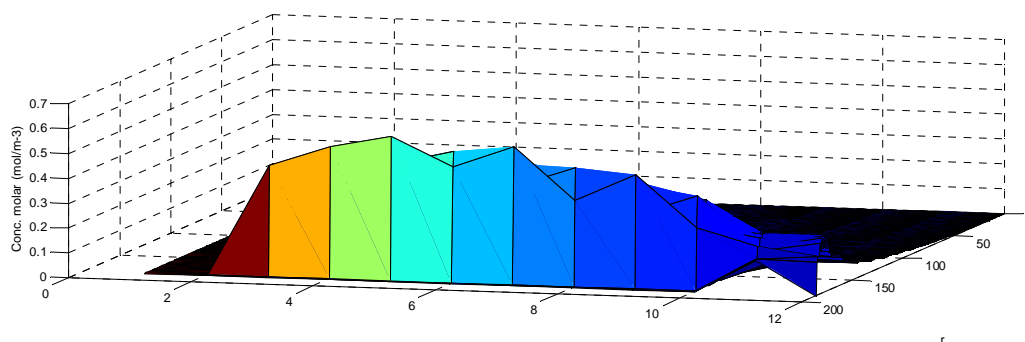


Figura 5.12 – Perfil da concentração molar do CO (vista longitudinal) no monólito recoberto com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m) impregnado em monólito ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 973 K, 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

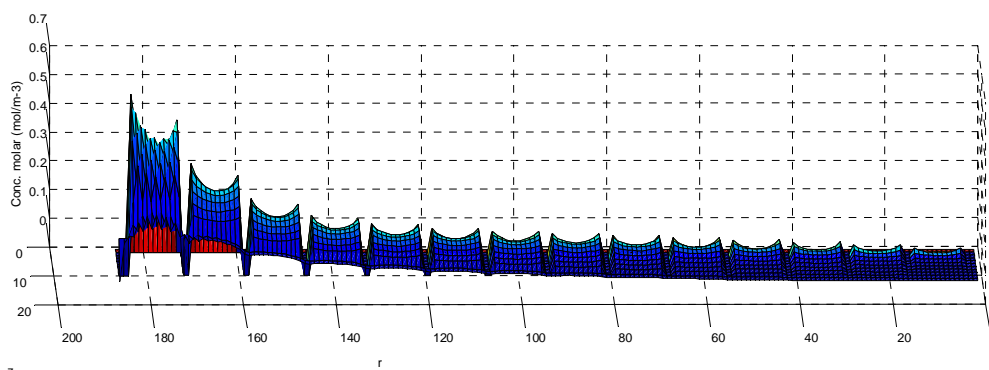


Figura 5.13 – Perfil da concentração molar do CO (vista radial) no monólito recoberto com o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m) impregnado em monólito ($h = 3$ cm; $\varnothing = 18$ mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 973 K, 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

Na Figura 5.14, é apresentado o perfil de temperatura (adimensional) desenvolvido dentro de um monólito. Observe que, na entrada ($z = 0$) e mais para o centro do monólito ($r = 0$), a temperatura é mais baixa. Como era de se esperar, a temperatura é mais alta em $r = 200$, próximo à superfície do monólito (mais próximo da parede do forno, portanto).

Longitudinalmente, a temperatura no interior do monólito se perfaz de forma homogênea, variando somente radialmente.

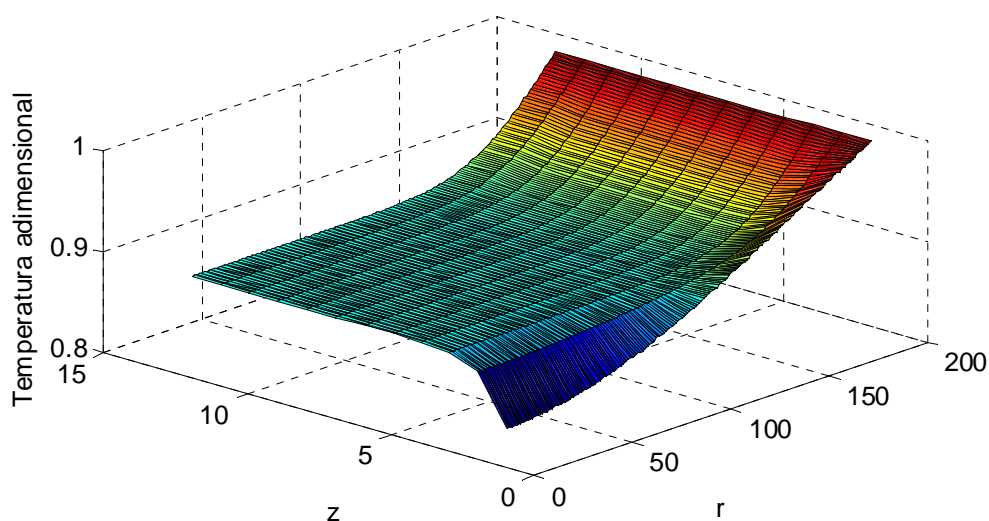


Figura 5.14 – Perfil da temperatura dentro do monólito, para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ (granulometria: 15 μ m) impregnado em monólito (h = 3 cm; \varnothing = 18 mm; carga de 0,5 mg/cm² de catalisador). Condições operacionais: 973 K, 1,0 bar, 200 cm³/min de vazão total, razão de alimentação CH₄:CO₂ = 4:5 (diluição a 55,0% em N₂).

Verificamos, com o apresentado, que o modelo permite avaliar diversas variáveis, ponto a ponto, canal a canal do microrreator, como concentrações molares, temperatura, frações molares, conversões, rendimentos e seletividades, o que permite comparar tais informações com os dados experimentais obtidos e já apresentados nos Capítulos 3 (atividade catalítica) e 4 (demais parâmetros de avaliação).

A aplicação do modelo representativo do comportamento cinético-operacional do processo de reforma seca do metano, na presença dos catalisadores Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃, recobrimo monólitos de \varnothing = 18 mm e L = 3 cm, permitiu a descrição das evoluções cinéticas dos reagentes e produtos nas condições operacionais estipuladas neste trabalho.

5.3.3 Validação experimental dos processos

As avaliações de parâmetros físicos foram decorrentes de aplicações de técnicas experimentais de distribuição de tempos de residência em escoamento no sistema estruturado. Modelos dinâmicos representativos destas operações fornecem resultados que foram confrontados àqueles obtidos experimentalmente, procedendo-se ajustes que fornecem quantificações dos parâmetros físicos inerentes às operações dos processos (método dos elementos finitos, desenvolvido no Matlab®).

5.4 CONCLUSÕES

As descrições decorrentes das simulações elaboradas com base nas soluções dos modelos formulados, em termos de evoluções das concentrações dos reagentes e produtos das reações da reforma seca, considerados os tempos de médios de contato (tempo espacial ou GHSV) e a temperatura, segundo graficamente demonstrado nas Figuras 5.6 a Figura 5.9, convalidam os resultados experimentais, uma vez que a discrepância apontada se verifica mais em forma de melhor desempenho dos catalisadores utilizados nos monólitos, em função da diminuição de perda de carga e aumento de área superficial de contato no interior dos monólitos, do que de desvio propriamente dito do modelo. Um desvio que invalidasse o modelo traria resultados discrepantes a ponto de sequer nenhuma daquelas figuras (na verdade, de nenhum dos dados que as sustentam) poder apresentar qualquer valor experimental próximo do modelo, o que não acontece em absoluto.

5.5 REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACÍFICO, J. A.; LIMA FILHO, N. M. **Kinetic evaluation of methane-carbon dioxide reforming process based on the reaction steps.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47** (14), 4617-4622, 2008.

ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ARZAMENDI, G.; GANDÍA, L. M.; SOUSA-AGUIAR, E. F.; ODRIÓZOLA, J. A.; MONTES, M. **Fischer-Tropsch synthesis in microchannels.** *Chemical Engineering Journal*, **167** (2-3), 536-544, 2011.

ASSAN, A. E. **Método dos elementos finitos: primeiros passos.** 2ª. ed. Campinas-SP: Editora da Unicamp. 2003. 298 p.

BALAKOTAIAH, V.; WEST, D. H. **Shape normalization and analysis of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths.** Chemical Engineering Science, **57** (8), 1269-1286, 2002.

BENNETT, C. J.; KOLACZKOWSKI, S. T.; THOMAS, W. J. **Determination of heterogeneous reaction-kinetics and reaction-rates under mass-transfer controlled conditions for a monolith reactor.** Process Safety and Environmental Protection, **69** (B4), 209-220, 1991.

CHENG, G. C.; VENKATACHARI, B. S.; CHANG, C. L.; CHANG, S. C. **Comparative study of different numerical approaches in space-time CESE framework for high-fidelity flow simulations.** Computers & Fluids, **45** (1), 47-54, 2011.

FILHO, A. A. **Elementos finitos: a base da tecnologia CAE.** 4ª. ed. São Paulo-SP: Editora Érica Ltda. 2000. 295 p.

INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa.** 5ª. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2003. 698 p.

IRANI, M.; ALIZADEHDAKHEL, A.; POUR, A. N.; HOSEINI, N.; ADINEHNIA, M. **CFD modeling of hydrogen production using steam reforming of methane in monolith reactors: Surface or volume-base reaction model?** International Journal of Hydrogen Energy, **36** (24), 15602-15610, 2011.

LIU, H.; ZHAO, J. D.; LI, C. Y.; JI, S. F. **Conceptual design and CFD simulation of a novel metal-based monolith reactor with enhanced mass transfer.** Catalysis Today, **105** (3-4), 401-406, 2005.

MEI, H.; LI, C. Y.; JI, S. F.; LIU, H. **Modeling of a metal monolith catalytic reactor for methane steam reforming-combustion coupling.** Chemical Engineering Science, **62** (16), 4294-4303, 2007.

NIEN, T.; MMBAGA, J. P.; HAYES, R. E.; VOTSMEIER, M. **Hierarchical multi-scale model reduction in the simulation of catalytic converters.** Chemical Engineering Science, **93**, 362-375, 2013.

RANZ, W. E. **Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds.** Chemical Engineering Progress, **48** (5), 247-253, 1952.

ROY, S.; BAKER, A. J. **Nonlinear, subgrid embedded finite-element basis for accurate, monotone, steady CFD solutions.** Numerical Heat Transfer Part B-Fundamentals, **31** (2), 135-&, 1997.

SANTOS, J. A. P. d. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono: aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado,** 110 p. Recife-PE, UFPE. 2004.

SOBRINHO, A. d. S. C. **Introdução ao Método dos Elementos Finitos.** Rio de Janeiro-RJ: Editora Ciência Moderna Ltda. 2006. 403 p.

STUTZ, M. J.; POULIKAKOS, D. **Effects of microreactor wall heat conduction on the reforming process of methane.** Chemical Engineering Science, **60** (24), 6983-6997, 2005.

TOMASIC, V.; GOMZI, Z.; ZRNCEVIC, S. **Analysis and modeling of a monolithic reactor.** Chemical Engineering & Technology, **29** (1), 59-65, 2006.

VILLERMAUX, J. **Chemical Reactors.** Recherche, **13** (135), 868-879, 1982a.

VILLERMAUX, J. **Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs.** Paris: Technique et Documentation (Lavoisier). 1982b. 394 p.

WANG, Y. N.; LARACHI, F.; ROY, S. **Simulating the dynamics of gas-solid flows in a multichannel microcirculating fluidized bed.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **48** (17), 7928-7937, 2009.

WEISZ, P. B.; PRATER, C. D. **Interpretation of measurements in experimental catalysis.** Advances in Catalysis, **6**, 143-196, 1954.

WEST, D. H.; BALAKOTAIAH, V.; JOVANOVIC, Z. **Experimental and theoretical investigation of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths.** Catalysis Today, **88** (1-2), 3-16, 2003.

CAPÍTULO 6
CONSIDERAÇÕES FINAIS
E PERSPECTIVAS

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS

Na direção dos objetivos apresentados, aplicando-se a metodologia proposta, pretendia-se alcançar os seguintes resultados:

- avaliar e comparar catalisadores eleitos em minirreatores de leito fixo para os processos de transformação do gás natural, mais especificamente para a reforma seca;
- determinar a viabilidade dos processos de reforma catalítica em sistemas microestruturados;
- verificar a intensificação dos processos de reforma do gás natural, através da avaliação da reforma seca, ao se utilizar sistemas microestruturados.

Para isso, foram implementadas seis etapas de pesquisa, descritas a seguir:

- Etapa 1: Preparação e caracterização de catalisadores de níquel suportados em alumina e em céria/alumina, para processos de reforma do gás natural; preparação convencional e deposição em microestruturas.
- Etapa 2: Instalação e operação de sistemas catalíticos de leito fixo e de sistemas microestruturados com os catalisadores formulados; sistema simples em estágio único e unidade com reator microestruturado;
- Etapa 3: Avaliações e operações em reatores convencionais de leito fixo (minirreator de leito fixo) com processamento da reforma seca; aplicação ao processamento do gás natural, utilizando-se inicialmente o metano como componente a ser reformado;
- Etapa 4: Avaliação e operação em sistemas microestruturados com processamento da reforma seca do metano; aplicação ao processamento do gás natural, ainda se utilizando do metano como componente a ser reformado;

- Etapa 5: Avaliação cinético-operacional das etapas dos processos testados experimentalmente; proposição e ajuste de modelos cinéticos com quantificação de parâmetros cinéticos comparados aos conhecidos na literatura e nas pesquisas até então realizadas na UFPE (ABREU *et al.*, 2008; MACIEL *et al.*, 2007);
- Etapa 6: Modelagem, simulação e validação da operação com o processo de reforma seca do metano, em unidade composta de microrreator estruturado, em termos de balanços mássico e térmico.

Todas estas etapas efetuadas, foi possível, em linhas gerais, se chegar às seguintes conclusões relacionadas com os tópicos dos Capítulos 2 a 5:

6.1 CONCLUSÕES FINAIS

A seguir, são tecidas conclusões finais relacionadas com cada capítulo do presente trabalho.

6.1.1 Catalisadores e sistemas microestruturados

A caracterização dos catalisadores formulados, Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ e Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃, permitiu constatar uma eficiente metodologia, no que concerne às composições dos mesmos, bem como suas estabilidades. Análises texturais apresentaram uma queda na área superficial que não chegou a prejudicar seus desempenhos quando da reforma seca do metano. A fluorescência de raios-X (FRX) confirmou a deposição de 5,0% em massa em ambos os catalisadores e de 6,0% de CeO₂ para o catalisador previsto com suporte de céria-alumina.

As difratometrias de raios-X (DRX) confirmaram a presença da fase ativa de níquel e da céria (CeO₂) formada, bem como da estabilidade da gama-alumina presente, sem transformações de fase visíveis. Os aluminatos de níquel (NiAl₂O₄) formados não comprometeram o desempenho dos catalisadores frente ao processo de reforma seca do metano.

Análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) também confirmaram a estrutura íntegra dos catalisadores, sem a presença de óxidos de nitrogênio advindos dos sais precursores dos catalisadores (nitratos de níquel e de cério hidratados). Verificou-se a presença de grupos –OH e água, normalmente presentes na formulação desses tipos de catalisadores.

As suspensões catalíticas foram caracterizadas, constatando-se ter as propriedades necessárias ao recobrimento eficiente dos monólitos, tais como tamanho de partículas, ponto isoelétrico e propriedades reológicas, conforme técnicas sugeridas por (ALMEIDA *et al.*, 2007). A presença de alumina coloidal elevou um pouco a superfície específica de ambos os catalisadores.

Os monólitos foram caracterizados, avaliando-se a eficiência da carga depositada, bem como se realizando testes de aderência que puderam demonstrar a resistência mecânica dos sistemas microestruturados concebidos. Análises texturais também demonstraram não haver sido modificada a área superficial dos catalisadores depositados sobre os monólitos de forma que pudesse comprometer as operações de reforma seca. Complementando, foram realizadas micrografias eletrônicas para se verificar a superfície dos monólitos com e sem o recobrimento catalítico. Microscopia óptica permitiu destacar os efeitos de deposição nas extremidades dos monólitos e no centro dos mesmos.

6.1.2 Avaliação dos sistemas catalíticos

Estudos sobre a termodinâmica das reações envolvidas foram realizados para se determinar a linha de equilíbrio termodinâmico para as temperaturas operacionais eleitas para o processo de reforma seca do metano deste trabalho.

Por sua vez, as temperaturas de operação foram escolhidas em função de uma análise de reações possíveis de ocorrerem considerando-se os reagentes metano e dióxido de carbono e seus prováveis produtos, hidrogênio, monóxido de carbono, água e carbono. Estudos sobre espontaneidade de reações, através de avaliação da energia livre de Gibbs, passando por determinação de variáveis entálpicas e entrópicas, permitiram essa determinação da faixa de temperatura a se trabalhar.

Foi proposto um mecanismo reacional, avaliando-se a possibilidade de ocorrência das reações sugeridas inicialmente (Tabela 3.2) e considerada a faixa de temperatura eleita, chegando-se à conclusão de que apenas três equações se destacariam no desenvolvimento do processo de reforma seca do metano. Assim, foi estudada a cinética das reações de reforma envolvidas nesse processo.

Tendo-se proposto a cinética reacional e estipuladas as condições operacionais, foram realizadas avaliações catalíticas em termos de atividade para ambos os catalisadores, em minirreator de leito fixo e em microrreatores (monólitos recobertos com esses catalisadores).

Foram realizados os experimentos, alcançando-se o regime estacionário, para todas as situações, com menos de 100 minutos.

Pôde-se constatar que, dentre os dois catalisadores formulados, em minirreator de leito fixo, o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ apresentou desempenho idêntico ao Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃, em termos de atividade catalítica, apenas para as temperaturas de 1073 e 1123 K. Para temperaturas inferiores, o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ se comportou melhor.

Comparado o desempenho do catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ em minirreator de leito fixo e em sistemas microestruturados, verificou-se que seu comportamento foi pior nestes últimos sistemas, principalmente em função da formação de carbono para as temperaturas mais baixas, de 973 e 1023 K.

O catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃, por sua vez, teve o seu desempenho melhorado ao ser usado nos sistemas microestruturados, em termos de atividade catalítica.

O efeito da temperatura foi analisado, verificando-se que o desempenho do catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ é sofrível nas temperaturas de 973 e 1023 K. Já o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ apresentou excelentes atividades catalíticas, fosse em leito fixo ou em sistemas microestruturados, em toda a faixa de temperatura estudada, aumentando sua atividade catalítica com a temperatura.

O efeito do tempo espacial de contato também foi avaliado, constatando-se que o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ alcançou melhor atividade catalítica nas GHSVs maiores (tempos de contato menores).

Por sua vez, os resultados obtidos para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃, avaliado quanto ao efeito do tempo espacial de contato nas suas atividades catalíticas, não permitiram muitas revelações, em função da discrepância de comportamento, certamente em função de que a faixa de vazões estudada foi muito curta, sugerindo-se elevar-se (ou até se diminuir) o tempo espacial de contato, para futuras investigações.

6.1.3 Efeitos operacionais na reforma seca do metano

Nos processos reativos realizados, foi possível se obter resultados referentes a diversos parâmetros estudados.

O catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ alcançou conversões de 94% e 86% de CH₄ e de CO₂, respectivamente, em minirreator de leito fixo. Para o metano, isso ocorreu em ambas as GHSVs avaliados e na maior temperatura estudada, 1123 K. A melhor conversão do dióxido de carbono se verificou para a maior GHSV avaliada (330.000 h⁻¹) e também para a temperatura de 1123 K.

O catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ reportou conversões de 96% e 88% para o CH₄ e para o CO₂, respectivamente, também em minirreator de leito fixo, sendo que, para o metano, essa conversão foi alcançada na menor GHSV avaliada (264.000 h⁻¹), na temperatura de 1073 K. Para o dióxido de carbono, o melhor desempenho, em termos de conversão, foi obtido também nas mesmas condições de GHSV e temperatura.

Conclusivamente, operando em minirreator de leito fixo, o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ apresentou melhores conversões, consideradas uma GHSV menor e uma temperatura de 1073 K, comparativamente ao catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃.

Quanto às conversões obtidas nos sistemas microestruturados, o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ alcançou conversões de 97% e 92% de CH₄ e de CO₂, respectivamente, na GHSV maior, a 1073 K, ao passo que o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ alcançou conversões próximas de 100% para o CH₄ e de 96% para o CO₂, no primeiro caso, para ambas as GSVs avaliadas, tanto a 1073 quanto a 1123 K. A melhor conversão do CO₂ foi obtida na GHSV maior e a 1123 K.

Conclui-se que o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ obteve excelentes resultados em sistemas microestruturados.

Quanto aos rendimentos dos produtos, o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃ apresentou seus melhores resultados, em minirreator de leito fixo, alcançando 96% e 83% de rendimento para o H₂ e o CO, respectivamente, o primeiro para GHSV menor (88.000 h⁻¹) e o segundo para GHSV maior (110.000 h⁻¹), ambos a 1123 K. O catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ apresentou resultados mais módicos, de 89% e 80% de rendimento para o H₂ e o CO, respectivamente, o primeiro para GHSV menor, e o segundo para ambos as GSVs, sempre a 1123 K.

Em microssistemas, porém, ambos os catalisadores apresentaram resultados muito parecidos. Para o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃, seus melhores resultados foram 92% e 86% de rendimento para o H₂ e o CO, respectivamente, o primeiro para GHSV menor (88.000 h⁻¹) e o segundo para GHSV maior (110.000 h⁻¹), ambos a 1123 K. Já o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃ apresentou como melhores resultados os valores de 91% e 87% de rendimento para o H₂ e o CO, respectivamente, o primeiro também para GHSV menor (88.000 h⁻¹) e o segundo também para GHSV maior (110.000 h⁻¹), ambos a 1123 K.

O estudo da razão molar H₂/CO para os catalisadores indicou que o catalisador de Ni(5,0% em massa)/ γ -Al₂O₃, embora alcance resultados em torno da unidade, o faz apenas para temperaturas de 1073 e 1123 K, em função de deposição de carbono sobre o catalisador nas outras temperaturas, 973 e 1023 K. Comporta-se melhor, entretanto, o catalisador de Ni(5,0% em massa)/CeO₂- γ -Al₂O₃, não apresentando deposição de carbono sensível de forma a diminuir ou aumentar essa razão molar, que fica em torno da unidade para toda a faixa de temperatura avaliada. Tudo isso ocorre da mesma forma nos sistemas microestruturados.

6.1.4 Modelagem e simulação dos processos

A modelagem do processo de reforma seca, admitidas as etapas cinéticas sugeridas, levou a desvios médios, relativamente a valores obtidos na literatura (ABREU *et al.*, 2008; SANTOS, 2004), da ordem de $1,2 \pm 0,01\%$, tendo-se adotado o modelo como eficaz para se realizar as simulações do processo de reforma seca do metano, para fins de comparação com os resultados experimentais obtidos.

Os resultados experimentais foram confrontados com os do modelo através das Figuras 5.6 a 5.9, verificando-se um ajuste do modelo aos resultados, principalmente quanto às concentrações molares do metano e do dióxido de carbono. Concentrações molares dos produtos discreparam um pouco do modelo, não sendo necessariamente descartáveis em função de se apresentarem, geralmente, acima da curva do modelo, o que não o invalida necessariamente, mas sugere um resultado mais promissor, já pensando em termos de seletividade e rendimento dos produtos da reforma seca do metano.

Perfis de concentrações molares dos componentes reagentes e dos produtos permitiram constatar que a posição de maiores resultados operacionais, dentro do microssistema (monólito), se dá pouco antes da metade do comprimento dos monólitos utilizados (eixo longitudinal, z).

Quanto ao eixo radial (r), os perfis do modelo sugerem um melhor consumo dos componentes reagentes próximo ao centro do microrreator ($r = 0$), enquanto que uma melhor formação dos produtos mais na extremidade do microrreator (r próximo à superfície lateral dos monólitos). Isso não é necessariamente um contrassenso, uma vez que se considera que há diversas reações paralelas ocorrendo, valendo portanto os resultados a serem obtidos ao final do eixo longitudinal do microrreator, varrida toda a faixa radial.

Ainda na simulação, é possível se quantificar que a temperatura é mais alta na superfície externa dos sistemas microestruturados, conforme seria de se supor, uma vez que é justamente a superfície dos monólitos que estão submetidas à proximidade do forno, fonte de calor do sistema operacional.

6.2 SUGESTÕES DE PESQUISA FUTURA

Com vistas a futuros novos trabalhos seguindo a presente linha de pesquisa, sugere:

- Scale-up, no que se refere a estudos na modificação do tamanho dos monólitos, seja axialmente ou ainda radialmente, bem como avaliações dos efeitos nas atividades catalíticas e demais parâmetros, tais como conversões e rendimentos;
- Scale-up, no que se refere à adaptação de monólitos em série, considerando-se a possibilidade de poderem ser retirados agrupamentos de monólitos quando forem verificados eventuais problemas, como desativação catalítica;
- Estudo de modelos novos para o processo de reforma seca, investigando-se cinéticas já estudadas em literatura;
- Avaliação de processos de transformação do gás natural, através de outros tipos de reforma;
- Estudo da intensificação de novos processos, que não os reforma do gás natural, mas passando pela combustão do gás natural, dentre outros.

6.3 REFERÊNCIAS

ABREU, C. A. M.; SANTOS, D. A.; PACÍFICO, J. A.; LIMA FILHO, N. M. **Kinetic evaluation of methane-carbon dioxide reforming process based on the reaction steps.** Industrial & Engineering Chemistry Research, **47** (14), 4617-4622, 2008.

ALMEIDA, L. C.; GONZALEZ, O.; SANZ, O.; PAUL, A.; CENTENO, M. A.; ODRIÓZOLA, J. A.; MONTES, M. **Fischer-Tropsch catalyst deposition on metallic structured supports.** Studies in Surface Science and Catalysis, **167**, 79-84, 2007.

MACIEL, L. J. L.; SOUZA, A. E. Á. M.; VASCONCELOS, S. M.; KNOECHELMANN, A.; ABREU, C. A. M. **Dry reforming and partial oxidation of natural gas to syngas production.** Studies in Surface Science and Catalysis, **167**, 469-474, 2007.

SANTOS, J. A. P. d. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono: aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**, 110 p. Recife-PE, UFPE. 2004.

APÊNDICES

Apêndice A. Definição do modelo de gases adotado

Segundo Smith *et al.* (2000), o truncamento da equação do virial em dois termos, equação (B.3), representa satisfatoriamente o comportamento *PVT* da maioria dos vapores em temperaturas subcríticas até uma pressão de aproximadamente 15 bar. O processo de reforma seca avaliado experimentalmente neste trabalho ocorreu em um sistema aberto, ou seja, à pressão atmosférica, 1 bar. Por outro lado, a faixa de temperatura de operação, de 973 a 1123 K, superou os valores das temperaturas críticas de todas as espécies gasosas envolvidas no processo (Tabela A.1).

Ainda segundo o Smith *et al.* (2000), para uma descrição acurada do comportamento *PVT* de fluidos ao longo de grandes intervalos de temperatura e pressão, ou seja, ao se trabalhar com temperaturas acima das críticas, é necessário uma equação de estado mais abrangente que a equação do virial. A proposta sugerida é a de adoção de equações polinomiais cúbicas, em função de sua generalidade e simplicidade de aplicação. Redlich e Kwong (1949) propuseram uma equação empírica que permite obter o fator de compressibilidade para os gases, numa ampla faixa de temperatura e pressão, a partir de pouquíssimos dados, e através de iteração:

$$Z = \frac{1}{1-h} - \frac{4,9340}{T_r^{1,5}} \left(\frac{h}{1+h} \right) \quad (\text{A.1})$$

$$h \equiv \frac{0,08664 P_r}{Z T_r} \quad (\text{A.2})$$

em que Z é o fator de compressibilidade, P_r é a pressão reduzida definida na equação (H.4) e T_r é a temperatura reduzida definida na equação (H.5) para a espécie em estudo, e h é o valor iterativo.

São apresentados os valores dos fatores de compressibilidade para os componentes reacionais, obtidos através das equações (A.1) e (A.2), na Tabela A.1, com quatro casas decimais.

Tabela A.1 – Estimativa do fator de compressibilidade para os componentes reacionais

Espécie	T_c (K)	P_c (bar)	Z (973 K)	Z (1023 K)	Z (1073 K)	Z (1123 K)
CH ₄	190,6	45,99	1,0001	1,0001	1,0001	1,0001
CO ₂	304,2	73,83	1,0001	1,0001	1,0001	1,0001
H ₂	33,19	13,13	0,9988	0,9990	0,9991	0,9992
CO	132,9	34,99	1,0002	1,0002	1,0002	1,0002
H ₂ O	647,1	220,55	1,0002	1,0002	1,0002	1,0002
N ₂	126,2	34,00	0,9997	0,9998	0,9998	0,9999

Fonte: Smith *et al.* (2000) e Redlich e Kwong (1949).

Observe-se que estes valores, se arredondados para a segunda casa decimal, levam a fatores de compressibilidade iguais à unidade.

Assim, adotou-se o modelo dos gases ideais ($Z = 1$), inferindo-se que esta possibilidade advém de que as concentrações dos componentes reacionais foram baixas, relacionadas ao gás inerte (diluição inicial a 55,0% de gás inerte, nitrogênio), além de se ter trabalhado à pressão atmosférica, e ainda se considerando que os reagentes e efluentes não possuem massas molares altas o suficiente para serem necessárias considerações de desvios da lei dos gases ideais.

REFERÊNCIAS

REDLICH, O.; KWONG, J. N. S. **On the thermodynamics of solutions. 5. An equation of state - fugacities of gaseous solutions.** Chemical Reviews, **44** (1), 233-244, 1949.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** 5ª ed. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2000. 697 p. p.

Apêndice B. Estimativa da densidade da mistura gasosa

A densidade do seio do fluido pode ser calculada a partir de:

$$\rho_f = \frac{M_m}{V_m} \quad (\text{B.1})$$

sendo:

M_m = massa molar da mistura gasosa (g/mol);

V_m = volume molar ou específico da mistura gasosa (cm³/mol);

com:

$$M_m = \sum y_i M_i \quad (\text{B.2})$$

sendo:

y_i = fração molar da espécie i ;

M_i = massa molar da espécie i (g/mol).

O volume molar ou específico da mistura, V_m , pode ser estimado a partir do fator de compressibilidade, Z , usando a expansão do virial truncada no segundo termo, aplicável a baixas pressões (SMITH *et al.*, 2000):

$$Z = \frac{PV}{RT} = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{B.3})$$

sendo:

Z = fator de compressibilidade;

P = pressão (atm);

V = volume (cm³), que, aqui, passa a ser considerado o volume da mistura, V_m ;

R = constante universal dos gases ideais = 0,00008206 atm.m³.mol⁻¹.K⁻¹;

T = temperatura absoluta (K);

B = segundo coeficiente do virial;

de onde se tira:

$$V_m = \frac{ZRT}{P} \quad (\text{B.4})$$

Para se determinar o fator de compressibilidade, Z , é necessário se definir o segundo coeficiente do virial, B , que é função da temperatura e da composição da mistura. Sendo a equação do virial aplicável a gases em pressões baixas ou moderadas (SMITH *et al.*, 2000), a equação que fornece essa dependência com a composição, fixada a temperatura, é dada pela mecânica estatística:

$$B = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (\text{B.5})$$

em que y_i e y_j representam as frações molares em uma mistura gasosa. Os índices i e j , denotativos das espécies químicas, varrem todos os componentes da mistura.

Para seis componentes (caso deste trabalho), tem-se:

$$\begin{aligned} B = & y_1 y_1 B_{11} + y_1 y_2 B_{12} + \dots + y_1 y_6 B_{16} + \\ & y_2 y_1 B_{21} + y_2 y_2 B_{22} + \dots + y_2 y_6 B_{26} + \\ & \vdots \\ & y_6 y_1 B_{61} + y_6 y_2 B_{62} + \dots + y_6 y_6 B_{66} \end{aligned} \quad (\text{B.5})$$

Observe-se que $B_{ij} = B_{ji}$. Além disso, os coeficientes B_{ij} em que $i = j$ correspondem aos coeficientes do virial de espécies puras; quando $i \neq j$, são chamados de coeficientes cruzados e representam uma propriedade de mistura.

Pode-se estimar B_{ij} , quando $i = j$:

$$B_{ij(i=j)} = \frac{RT_c}{P_c} (B^o + \omega B^1) \quad (\text{B.6})$$

sendo B^o , B^1 , P_c e T_c definidos no Apêndice H pelas equações (H.2) a (H.5), e ω o fator acêntrico.

Estima-se B_{ij} , quando $i \neq j$ (REID *et al.*, 1987):

$$B_{ij(i \neq j)} = \frac{RT_{cij}}{P_{cij}} (B^o + \omega_{ij} B^1) \quad (\text{B.7})$$

sendo:

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \quad (\text{B.8})$$

$$T_{cij} = (T_{ci} T_{cj})^{1/2} (1 - k_{ij}) \quad (\text{B.9})$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij} \cdot R \cdot T_{cij}}{V_{cij}}, \quad (\text{B.10})$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci} + Z_{cj}}{2} \quad (\text{B.11})$$

$$V_{cij} = \left(\frac{V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (\text{B.12})$$

com ω_{ij} , T_{cij} , P_{cij} , Z_{cij} e V_{cij} sendo os valores do fator acêntrico, da temperatura crítica, da pressão crítica, do fator de compressibilidade crítico e do volume molar ou específico crítico para a mistura binária ij , respectivamente.

O fator de compressibilidade crítico é definido como:

$$Z_c = \frac{P_c \cdot V_c}{R T_c} \quad (\text{B.13})$$

A constante binária k_{ij} é um parâmetro de interação empírico para o par de moléculas ij . Quando $i = j$, temos que $k_{ij} = 0$. Quando as moléculas diferem muito em tamanho ou estrutura química, a constante binária k_{ij} é um número pequeno e positivo, determinado a partir de poucos dados PVT – (CHUEH e PRAUSNITZ, 1967; TARAKAD e DANNER, 1977) e *⁴⁰TSONOPOULOS (1979) *apud* (REID *et al.*, 1987), ou, na ausência destes, pode ser considerado nulo (SMITH *et al.*, 2000).

Para sistemas binários em que ambos os componentes pertencem a uma destas categorias (hidrocarbonetos, gases raros, gases permanentes⁴¹, perhalocarbonetos), k_{ij} pode ser estimado da seguinte forma (REID *et al.*, 1987):

$$k_{ij} = 1 - \frac{8 \cdot (V_{ci} \cdot V_{cj})^{1/2}}{(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})^3} \quad (\text{B.14})$$

*⁴⁰ TSONOPOULOS, C. **Equations of state in engineering and research**. Advan. Chem. Ser. **182**, 143, 1979.

⁴¹ Gases que não podem ser liquefeitos à temperatura ambiente, como o O₂, H₂, N₂, Ar e CO₂.

Os parâmetros necessários para utilização das equações (B.3) a (B.14) são apresentados na **Tabela B.1**.

Tabela B.1 - Parâmetros para cálculo da densidade da mistura gasosa

Espécie	Massa molar (g/mol)	T_c (K)	P_c (bar)	V_c (cm ³ /mol)	Z_c (adimensional)	ω
CH ₄	16,043	190,6	45,99	98,6	0,286	0,012
CO ₂	44,010	304,2	73,83	94,0	0,274	0,224
H ₂	2,016	33,19	13,13	64,1	0,305	-0,216
CO	28,010	132,9	34,99	93,4	0,296	0,048
H ₂ O	18,015	647,1	220,55	55,9	0,229	0,345
N ₂	28,014	126,2	34,00	89,2	0,289	0,038

Fonte: Smith *et al.* (2000).

A composição da mistura gasosa e sua densidade estimada através da equação (B.1) e do procedimento descrito, nas condições iniciais das operações e nas condições de equilíbrio termodinâmico, por temperatura de operação, são apresentadas na Tabela B.2. Vale lembrar que, para efeito de cálculo da densidade do fluido, a composição da mistura deve incluir o diluente, no caso, o nitrogênio.

Tabela B.2 - Composição (em fração molar) e densidade da mistura gasosa

Espécie	Inicial				Equilíbrio ^(a)			
	973 K	1.023 K	1.073 K	1.123 K	973 K	1.023 K	1.073 K	1.123 K
CH ₄	0,200	0,200	0,200	0,200	0,030	0,013	0,005	0,002
CO ₂	0,250	0,250	0,250	0,250	0,045	0,030	0,023	0,019
H ₂	-	-	-	-	0,220	0,020	0,018	0,018
CO	-	-	-	-	0,266	0,287	0,297	0,302
H ₂ O	-	-	-	-	0,023	0,247	0,261	0,265
N ₂ ^(b)	0,550	0,550	0,550	0,550	0,416	0,403	0,397	0,394
Densidade da mistura gasosa (ρ_f) (k/m ³)	0,364	0,347	0,331	0,316	0,277	0,256	0,240	0,228

^(a) Composição no equilíbrio termodinâmico;

^(b) O nitrogênio entra na composição para fins de determinação da densidade da mistura gasosa.

REFERÊNCIAS

CHUEH, P. L.; PRAUSNITZ, J. M. **Vapor-liquid equilibria at high pressures . Vapor-phase fugacity coefficients in nonpolar and quantum-gas mixtures.** Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, **6** (4), 492-500, 1967.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases & liquids.** 4. ed. New York: McGraw-Hill, Inc. 1987. p.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 5ª. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2000. 697 p.

TARAKAD, R. R.; DANNER, R. P. **Improved corresponding states method for polar fluids - correlation of 2nd virial-coefficients.** AIChE Journal, **23** (5), 685-695, 1977.

Apêndice C. Estimativa das viscosidades dinâmica e cinemática da mistura gasosa

Viscosidade dinâmica da mistura

O método de Wilke e Lee (1955) permite determinar a viscosidade dinâmica da mistura através da equação:

$$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}}}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (C.1)$$

e:

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\mu_i / \mu_j \right)^{1/2} \left(M_j / M_i \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + M_i / M_j \right) \right]^{1/2}} \quad (C.2)$$

sendo:

μ_m = viscosidade dinâmica da mistura ($P = N.s.m^{-1} = g.cm^{-1}.s^{-1}$);
 μ_i, μ_j = viscosidades dinâmicas das espécies i ou j puras ($P = N.s.m^{-1} = g.cm^{-1}.s^{-1}$);
 y_i, y_j = fração molar das espécies i ou j (adimensional);
 M_i, M_j = massas molares das espécies “i” e “j” (g/mol).

A equação (C.1) desenvolvida para um sistema com seis componentes fica assim:

$$\begin{aligned} \mu_m = & \frac{y_1 \mu_1}{y_1 + y_2 \phi_{12} + y_3 \phi_{13} + y_4 \phi_{14} + y_5 \phi_{15} + y_6 \phi_{16}} + \\ & + \frac{y_2 \mu_2}{y_2 + y_1 \phi_{21} + y_3 \phi_{23} + y_4 \phi_{24} + y_5 \phi_{25} + y_6 \phi_{26}} + \\ & \vdots \\ & + \frac{y_6 \mu_6}{y_6 + y_6 \phi_{61} + y_6 \phi_{62} + y_6 \phi_{63} + y_6 \phi_{64} + y_6 \phi_{65}} \end{aligned} \quad (C.3)$$

Para determinar os valores das viscosidades dinâmicas dos componentes reativos, é usado o método de Chung (CHUNG *et al.*, 1988; CHUNG *et al.*, 1984):

$$\mu_i = 4,0785 \times 10^{-5} \frac{F_c (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_\mu} \quad (\text{C.4})$$

sendo:

- μ_i = viscosidade do componente i ($P = 0,1 \text{ Pa.s}$);
 Ω_μ = integral de colisão para a viscosidade, sendo função de $\frac{K_B T}{\varepsilon_\mu}$;
 ε_μ = energia máxima de atração entre duas moléculas (J);
 K_B = constante de Boltzmann = $1,381 \times 10^{-16} \text{ g.cm}^{-2}.\text{K}^{-1}.\text{s}^{-2}$ (J/K);
 T = temperatura em que se está avaliando a viscosidade (K);
 M = massa molar (g/mol);
 V_c = volume crítico (cm^3/mol).

F_c é um fator característico para considerar as formas moleculares e as polaridades de gases diluídos:

$$F_c = 1 - 0,2756\omega + 0,059035\mu_{dpr}^4 + \kappa \quad (\text{C.5})$$

sendo:

- ω = fator acêntrico (adimensional);
 κ = fator de correção para substâncias altamente polares (ácidos, álcoois)⁴².

μ_{dpr} é o momento dipolar adimensional, que pode ser estimado através de:

$$\mu_{dpr} = 131,3 \frac{\mu_{dp}}{(V_c T_c)^{1/2}} \quad (\text{C.6})$$

com:

- μ_{dp} = momento dipolar (debyes);
 V_c = volume crítico (cm^3/mol);
 T_c = temperatura crítica (K).

⁴² Como neste caso não se trabalhou com ácidos ou álcoois, o valor de κ é nulo. Maiores comentários sobre ele tornam-se então desnecessários.

Os valores das integrais de colisão para a viscosidade, Ω_μ , foram ajustados por Neufeld *et al.* (1972):

$$\Omega_\mu = \frac{1,16145}{T^{*0,14874}} + \frac{0,52487}{\exp(0,77320T^*)} + \frac{2,16178}{\exp(2,43787T^*)} \quad (C.7)$$

com:

$$T^* = \frac{K_B T}{\varepsilon_\mu} \quad (C.8)$$

$$\frac{\varepsilon_\mu}{K_B} = \frac{T_c}{1,2593} \quad (C.9)$$

Os parâmetros necessários à estimação da viscosidade dinâmica pelo Método de Chung (CHUNG *et al.*, 1988; CHUNG *et al.*, 1984) estão apresentados na Tabela C.1.

Tabela C.1 - Parâmetros para o cálculo das viscosidades

Componente	y_i	M (g/mol)	T_c (K)	V_c (cm ³ /mol)	ω	μ_{dp} (debye)
CH ₄	0,20	16,04	190,40	99,20	0,011	0,00
H ₂ O	0	18,02	647,30	57,10	0,344	1,80
CO	0	28,01	132,90	93,20	0,066	0,10
CO ₂	0,25	44,01	304,10	93,90	0,239	0,00
H ₂	0	2,02	33,20	65,10	-0,218	0,00
N ₂	0,55	28,01	126,20	89,20	0,038	0,00

Fonte: REID *et al.* (1987)

De posse das viscosidades dos componentes puros, obtidas pela equação (C.4), e dos valores calculados através da equação (C.2), determinou-se as viscosidades da mistura nas temperaturas de operação, usando a equação (C.1), ou a equação (C.3), cujos valores são apresentados na Tabela C.2.

Tabela C.2 - Viscosidades dinâmicas da mistura

Temperatura (K)	Viscosidades dinâmicas	
	(μP)	(Pa.s) ($\times 10^5$)
973	380,94	3,81
1023	394,04	3,94
1073	406,87	4,07
1123	419,46	4,19

Viscosidade cinemática da mistura

De posse da viscosidade dinâmica da mistura e da densidade do fluido, pode-se estimar a viscosidade cinemática da mistura, ν , da seguinte forma:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_f} \quad (\text{C.10})$$

sendo:

ν = viscosidade cinemática (cm^2/s ou m^2/s);
 μ = viscosidade dinâmica ($\text{P} = \text{N.s.m}^{-1} = \text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou $\text{Pa.s} = \text{kg.m}^{-1}.\text{s}^{-1}$);
 ρ_f = densidade do fluido (g/cm^3) (Apêndice B).

Tabela C.3 – Viscosidade cinemática da mistura gasosa

Composição ^(a)	Temperatura (K)	Densidade da mistura gasosa (ρ_f) (kg/m^3) (Tabela B.2)	Viscosidades dinâmicas da mistura (μ_m) (Pa.s) ($\times 10^5$) (Tabela C.2)	Viscosidades cinemáticas da mistura (m^2/s) ($\times 10^5$)
Inicial	973	0,364	3,81	10,47
	1023	0,347	3,94	11,36
	1073	0,331	4,07	12,29
	1123	0,316	4,19	13,26
Equilíbrio	973	0,269	3,81	13,73
	1023	0,256	3,94	15,41
	1073	0,240	4,07	16,94
	1123	0,228	4,19	18,39

^(a) Constantes da Tabela B.2.

REFERÊNCIAS

- CHUNG, T. H.; AJLAN, M.; LEE, L. L.; STARLING, K. E. **Generalized multiparameter correlation for nonpolar and polar fluid transport-properties**. Industrial & Engineering Chemistry Research, **27** (4), 671-679, 1988.
- CHUNG, T. H.; LEE, L. L.; STARLING, K. E. **Applications of kinetic gas theories and multiparameter correlation for prediction of dilute gas viscosity and thermal-conductivity**. Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals, **23** (1), 8-13, 1984.
- NEUFELD, P. D.; AZIZ, R. A.; JANZEN, A. R. **Empirical equations to calculate 16 of Transport Collision Integrals-Omega(L,S)' for Lennard-Jones (12-6) Potential**. Journal of Chemical Physics, **57** (3), 1100-&, 1972.
- WILKE, C. R.; LEE, C. Y. **Estimation of diffusion coefficients for gases and vapors**. Industrial and Engineering Chemistry, **47** (6), 1253-1257, 1955.

Apêndice D. Determinação do regime cinético

Para se determinar se o regime cinético é difusivo ou químico, torna-se necessário se verificar a possibilidade de a difusão interna ou externa estarem controlando o processo reacional. Para isso, é avaliada a difusão interna pelo critério de Weisz e Prater (1954), através das equações (D.1) e (D.2), bem como a difusão externa (VILLERMAUX, 1982B), pela uso da equação (D.7).

Limitações à transferência de massa interna

O módulo de Weisz (WEISZ e PRATER, 1954), para avaliação da difusibilidade interna, é definido da seguinte forma:

$$\Psi = \eta \phi^2 = L_c^2 \cdot \left(\frac{n+1}{2} \right) \cdot \frac{r_{obs} \cdot \rho_{cat}}{D_e \cdot C_{i,f}} \quad (D.1)$$

sendo:

Ψ =	Módulo de Weisz;
η =	fator de eficiência;
ϕ =	Módulo de Thiele;
$L_c = \frac{V_p}{S_p} = \frac{d_p}{6}$	comprimento característico do catalisador (cm); no caso do catalisador em leito fixo, é função do diâmetro de suas partículas;
$L_c = e_c$	comprimento característico do catalisador (cm); no caso do monólito, é a espessura da camada catalítica;
V_p =	volume de uma partícula do catalisador (cm ³);
S_p =	área externa de uma partícula do catalisador (cm ²);
n =	ordem da reação;
r_{obs} =	velocidade média observada ou aparente da reação (mol.g ⁻¹ _{cat} .s ⁻¹);
ρ_{cat} =	densidade média do catalisador (g/cm ³);
D_e =	difusividade efetiva do componente cuja velocidade está-se medindo (cm ² /s);
$C_{i,f}$ =	concentração molar do componente i no seio do fluido (mol/cm ³).

Se não houver limitações difusionais internas, $\phi \ll 1$ e $\eta < 1$, ou seja, $\Psi = \eta \phi^2 \ll 1$. Se, por outro lado, houver fortes limitações difusionais internas, $\phi \gg 1$ e $\eta \approx 1/\phi$, ou seja,

$\Psi = \eta\phi^2 \gg 1$. Na prática, considera-se não haver limitações difusionais internas se $\Psi = \eta\phi^2 < 0,1$, ou:

$$(L_c)^2 \cdot \left(\frac{n+1}{2} \right) \cdot \frac{r_{obs} \cdot \rho_{cat}}{D_e \cdot C_i^o} < 0,1 \quad (D.2)$$

Tabela D.1 – Dimensões necessárias à determinação do Módulo de Weisz

Dados primários	ρ_{cat}	$2,2 \text{ g/cm}^3 = 2.200 \text{ kg/m}^3$
	d_p (níquel-alumina)	$15 \text{ }\mu\text{m} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ m}$
	d_p (níquel/céria-alumina)	$16 \text{ }\mu\text{m} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ m}$
	$S_{monólito}$	$600 \text{ cm}^2 = 0,06 \text{ m}^2$
	m_{cat} (nos monólitos)	$0,300 \text{ mg} = 3 \times 10^{-4} \text{ kg}$
Dados derivados	L_c (níquel/alumina)	$2,50 \times 10^{-6} \text{ m}$
	L_c (níquel/céria-alumina)	$2,67 \times 10^{-6} \text{ m}$
	$L_c = e_c$ (monólitos)	$20 \text{ }\mu\text{m} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ m}$
	L (monólitos)	$3,00 \text{ cm}$

d_p = diâmetro das partículas dos catalisadores;

L = comprimento do monólito.

Considerando que a única reação catalítica é o craqueamento térmico do metano, reação (3.4), e que esta reação é de ordem complexa, por seguir o mecanismo de Langmuir–Hinshelwood, equação (3.23), então considera-se a ordem da reação $n \approx 1$, uma vez que a concentração de CH_4 no seio do fluido é baixa. Assim, as equações (D.1) e (D.2) se tornam:

$$\Psi = \eta\phi^2 = L_c^2 \cdot \frac{r_{obs} \cdot \rho_{cat}}{D_e \cdot C_{i,f}} \quad (D.3)$$

$$(L_c)^2 \cdot \frac{r_{obs} \cdot \rho_{cat}}{D_e \cdot C_i^o} < 0,1 \quad (D.4)$$

A equação (D.4) passa a ser a condição para que não haja limitações difusionais internas.

Na Tabela D.2, são apresentados os valores do Módulo de Weisz (Ψ), bem como os parâmetros calculados e estimados necessários para a sua determinação.

Tabela D.2 – Módulo de Weisz (Ψ) e seus parâmetros calculados e estimados

Sistema	Temperatura (K)	Concentrações iniciais ($C_{i,f} = C_{CH_4}^o$) (x 10 ³) (mol/m ³)	$-r_{obs}$ (mol.kg ⁻¹ _{cat} .s ⁻¹) (x 10 ⁸) Equação (3.23)	$D_{CH_4,efet,min}$ (m ² /s) (x 10 ⁵) (Tabela I.5)	Ψ Equação (D.3)
Minirreator de leito fixo com Ni/Al	973	2,51	1,94	8,33	1,28 x 10 ⁻⁹
	1023	2,38	3,02	9,03	1,92 x 10 ⁻⁹
	1073	2,27	4,49	9,89	2,75 x 10 ⁻⁹
	1123	2,17	6,44	10,71	3,81 x 10 ⁻⁹
Minirreator de leito fixo com Ni/Ce-Al	973	2,51	1,94	8,33	1,46 x 10 ⁻⁹
	1023	2,38	3,02	9,03	2,18 x 10 ⁻⁹
	1073	2,27	4,49	9,89	3,13 x 10 ⁻⁹
	1123	2,17	6,44	10,71	4,33 x 10 ⁻⁹
Monólitos	973	2,51	1,94	8,33	5,12 x 10 ⁻⁵
	1023	2,38	3,02	9,03	7,66 x 10 ⁻⁵
	1073	2,27	4,49	9,89	11,00 x 10 ⁻⁵
	1123	2,17	6,44	10,71	15,23 x 10 ⁻⁵

Os valores do Módulo de Weisz (Ψ), assim calculados, atendem à condição da equação (D.4), indicando não haver limitações difusionais internas, tanto para os processos realizados em minirreator de leito fixo, com ambos os catalisadores, como para os processos realizados em monólitos. Por outro lado, considerando que o Módulo de Weisz (Ψ) se apresentou de ordem muito maior para os monólitos, calculou-se o Módulo de Thiele (ϕ), através da seguinte equação:

$$\phi^2 = \frac{r_{obs} \cdot \rho_{cat} (L_c)^2}{D_e \cdot C_i^o} \quad (D.5)$$

Em seguida, se $\phi \ll 1$, foi determinado o fator de efetividade interno (η_i), através da equação:

$$\eta_i = \frac{\text{tgh } \phi}{\phi} \quad (\text{D.6})$$

Se o valor de $\eta_i \approx 1$, não haverá que se considerar limitações difusionais internas.

A seguir, é apresentada a Tabela D.3 com os valores do Módulo de Thiele (ϕ), do fator de efetividade interno (η_i) e dos parâmetros necessários às suas determinações. Os valores de ρ_{cat} e de L_c encontram-se na Tabela D.1.

Tabela D.3 – Fatores de efetividade interna e seus parâmetros calculados e estimados

Sistema	Temperatura (K)	Ψ Equação (D.3)	$-r_{obs}$ (mol.kg ⁻¹ _{cat} .s ⁻¹) (x 10 ⁸) Equação (3.23)	ϕ Equação (D.5)	η_i Equação (D.6)
Minirreator de leito fixo com Ni/Al	973	1,28 x 10 ⁻⁹	1,94	0,0004	1,0000
	1023	1,92 x 10 ⁻⁹	3,02	0,0004	1,0000
	1073	2,75 x 10 ⁻⁹	4,49	0,0005	1,0000
	1123	3,81 x 10 ⁻⁹	6,44	0,0006	1,0000
Minirreator de leito fixo com Ni/Ce-Al	973	1,46 x 10 ⁻⁹	1,94	0,0004	1,0000
	1023	2,18 x 10 ⁻⁹	3,02	0,0005	1,0000
	1073	3,13 x 10 ⁻⁹	4,49	0,0006	1,0000
	1123	4,33 x 10 ⁻⁹	6,44	0,0007	1,0000
Monólitos	973	5,12 x 10 ⁻⁵	1,94	0,0072	1,0000
	1023	7,66 x 10 ⁻⁵	3,02	0,0088	1,0000
	1073	11,00 x 10 ⁻⁵	4,49	0,0105	1,0000
	1123	15,23 x 10 ⁻⁵	6,44	0,0123	0,9999

Os valores dos fatores de efetividade interna encontrados, para os processos realizados em monólitos, foram menores que a unidade. Isto implica que há limitações difusionais

internas nos monólitos. Dessa forma, há que se considerar a possibilidade de limitações difusionais externas também.

Limitações à transferência de massa externa

As limitações difusionais à transferência de massa da fase gasosa para a superfície do catalisador serão desprezíveis, se (VILLERMAUX, 1982A, B):

$$f_e = \frac{-r_{obs} \cdot \rho_{cat} \cdot L_c}{k_c C_{i,f}} < 0,05 \quad (D.7)$$

sendo:

f_e = fração de resistência externa;

k_c = coeficiente de transferência de massa (cm/s).

A estimativa dos valores de coeficientes de transferência de massa (k_c) é apresentada no Apêndice E.

Tabela D.4 – Fatores de resistência externa e seus parâmetros calculados e estimados

Sistema	Temperatura (K)	Concentrações iniciais ($C_{i,f} = C_{CH_4}^o$) ($\times 10^3$) (mol/m ³)	$-r_{obs}$ (mol.kg ⁻¹ _{cat} .s ⁻¹) ($\times 10^5$), equação (3.23)	k_c (menor) (m/s) (Tabela E.3)	f_e
Minirreator de leito fixo com Ni/Al	973	2,51	1,82	29,19	$1,36 \times 10^{-6}$
	1023	2,38	1,73	30,99	$1,29 \times 10^{-6}$
	1073	2,27	1,65	32,90	$1,21 \times 10^{-6}$
	1123	2,17	1,57	34,82	$1,14 \times 10^{-6}$
Minirreator de leito fixo com Ni/Ce-Al	973	2,51	1,82	27,36	$1,55 \times 10^{-6}$
	1023	2,38	1,73	29,06	$1,46 \times 10^{-6}$
	1073	2,27	1,65	30,84	$1,38 \times 10^{-6}$
	1123	2,17	1,57	32,65	$1,30 \times 10^{-6}$
Monólitos	973	2,51	1,82	0,63	0,4063
	1023	2,38	1,73	0,69	0,3716
	1073	2,27	1,65	0,75	0,3410
	1123	2,17	1,57	0,81	0,3147

Calculados dessa forma, pode-se afirmar que os valores da fração de resistência externa (f_e) atendem à condição da equação (D.7), para os processos realizados em minirreator de leito fixo. Porém, como isso não se verificou para os processos ocorridos em monólitos, é possível se admitir que haja alguma resistência à transferência de massa nos monólitos. Isso já foi antecipado anteriormente, quando do estudo das limitações difusionais internas. Assim, Villiermaux (1982b) demonstrou a relação entre as limitações difusionais internas e externas, através da seguinte equação:

$$\eta_e = \frac{\eta_i}{1 + \eta_i \frac{kL_c}{k_c}} \quad (\text{D.8})$$

em que:

η_e = fatores de efetividade externo (adimensional);
 k = constante relacionada com a velocidade reacional.

Como a reação catalítica é o craqueamento térmico do metano, reação (3.4), podemos substituir k pela combinação das constantes cinéticas da referida reação, incorporando também o valor de ρ_{cat} para adimensionalizar os termos, na equação (D.8), ficando com:

$$\eta_e = \frac{\eta_i}{1 + \eta_i \frac{\rho_{cat} k_1 K_{CH_4} L_c}{k_c}} \quad (\text{D.9})$$

Dessa forma, então, teremos fatores de efetividade externa para as operações nos monólitos, cujos valores apresentamos na Tabela D.5.

Tabela D.5 – Fatores de eficiência externa e seus parâmetros calculados e estimados

Sistema	Temperatura (K)	ϕ Equação (D.5) (Tabela D.3)	η_i Equação (D.6) (Tabela D.3)	k_c (menor) (m/s) (Tabela E.3)	η_e Equação (D.9)
Monólitos	973	0,0072	1,0000	0,61	0,9871
	1023	0,0088	1,0000	0,66	0,9881
	1073	0,0105	1,0000	0,72	0,9891
	1123	0,0123	0,9999	0,78	0,9899

Os fatores de efetividade foram usados para as taxas de reação do CH_4 e do H_2 , equações (5.18), (5.19), (5.28), (5.29), para cada temperatura dos processos de reforma seca avaliados, em função da reação (3.23) (craqueamento térmico do metano), em que se consome o CH_4 e se forma o produto H_2 .

REFERÊNCIAS

VILLERMAUX, J. **Chemical Reactors**. Recherche, **13** (135), 868-879, 1982a.

VILLERMAUX, J. **Génie de la réaction chimique: conception et fonctionnement des réacteurs**. Paris: Technique et Documentation (Lavoisier). 1982b. 394 p.

WEISZ, P. B.; PRATER, C. D. **Interpretation of measurements in experimental catalysis**. Advances in Catalysis, **6**, 143-196, 1954.

Apêndice E. Estimativa dos coeficientes de transferência de massa e de calor

Coeficientes de transferência de massa

Para estimar o valor da constante de transferência de massa, k_c , pode ser usada a correlação de Frössling (1938), que estima a transferência de massa em torno de uma única partícula esférica:

$$\text{Sh} = 2 + 0,6 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3} \quad (\text{E.10})$$

Para um fluido escoando através de um leito recheado de partículas, tem-se a correlação de (RANZ, 1952):

$$\text{Sh} = 2 + 1,8 \text{Re}^{1/2} \text{Sc}^{1/3}, \quad \text{Re} > 80 \quad (\text{E.11})$$

com:

$$\text{Sh} = \frac{k_c d_p}{D_{e,i}} \quad (\text{E.12})$$

$$\text{Re} = \frac{L_c \langle v_z \rangle}{\nu} \quad (\text{E.13})$$

$$\text{Sc} = \frac{\nu}{D_{e,i}} \quad (\text{E.14})$$

sendo:

$\text{Sh} =$	Número de Sherwood (adimensional);
$\text{Re} =$	Número de Reynolds (adimensional);
$\text{Sc} =$	Número de Schmidt (adimensional);
$k_c =$	coeficiente de transferência de massa (cm/s);
$L_c = d_r =$	comprimento característico para o número de Reynolds, diâmetro do reator (cm), para os processos em leito fixo;
$L_c = d_{cel} =$	comprimento característico para o número de Reynolds, diâmetro da célula (cm), para os processos em monólitos;
$d_p =$	comprimento característico para o número de Sherwood, diâmetro da partícula (grão) do catalisador (cm), para os processos em leito fixo;
$D_{e,i} =$	coeficiente de difusividade efetiva da espécie i na mistura (cm ² /s);

$\langle v_z \rangle =$ velocidade linear da mistura (cm/s);
 $\nu =$ viscosidade cinemática (cm²/s) – equação (C.10)

Para um fluido escoando em um monólito, foi usada a seguinte correlação (BALAKOTAIAH e WEST, 2002; WEST *et al.*, 2003):

$$\begin{aligned} \text{Sh} &= 1,077 (f \text{ Re})^{1/3} (\text{Pe})^{1/3}, & \text{Pe} > \frac{0,8 \text{ Sh}_\infty^{1/3}}{f \text{ Re}} \\ \text{Sh} &= \text{Sh}_\infty, & \text{Pe} \leq \frac{0,8 \text{ Sh}_\infty^{1/3}}{f \text{ Re}} \end{aligned} \quad (\text{E.15})$$

com:

$$\text{Pe} = \frac{1}{16} \frac{d_{cel}}{L} \text{Re} \text{Sc} \quad (\text{E.16})$$

e:

$$\text{Sh} = \frac{k_c L_c}{D_{e,i}} \quad (\text{E.17})$$

$$\text{Re} = \frac{d_{cel} \langle v_z \rangle}{\nu} \quad (\text{E.18})$$

sendo:

$d_{cel} =$ diâmetro da célula do monólito (cm);
 $L_c = e_c =$ comprimento característico, espessura da camda catalítica no monólito (cm);
 $L =$ comprimento do monólito (cm);
 $f =$ fator de fricção (adimensional);
 $f \text{ Re} =$ combinação do fator de fricção (adimensional) com o número de Reynolds para o duto (adimensional);
 $\text{Pe} =$ Número de Peclet transversal (adimensional);
 $\text{Sh}_\infty =$ valor assintótico do Número de Sherwood (adimensional);

Substituindo os valores propostos por West *et al.* (2003) para $f \text{ Re} = 16$ e $\text{Sh}_\infty = 3,656$ e a equação (E.16) na equação (E.15):

$$\begin{aligned} \text{Sh} &= 1,077 \left(\frac{L_c}{L} \right)^{1/3} (\text{Re Sc})^{1/3} & , \text{Pe} > 2,443 \\ \text{Sh} &= 3,656 & , \text{Pe} \leq 2,443 \end{aligned} \quad (\text{E.19})$$

A forma de cálculo da viscosidade cinemática da mistura é apresentada no Apêndice C.

Nas Tabelas E.1 e E.2, são apresentados os parâmetros necessários e os calculados para a determinação dos coeficientes de transferência de massa (k_c) para os processos em minirreator de leito fixo com ambos os catalisadores e para os processos realizados em monólitos.

Tabela E.1 – Parâmetros necessários à determinação dos coeficientes de transferência de massa (k_c)

d_p (níquel-alumina)	$15 \mu\text{m} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ m}$
d_p (níquel/céria-alumina)	$16 \mu\text{m} = 1,6 \times 10^{-5} \text{ m}$
$L_c = e_c$ (monólitos)	$20 \mu\text{m} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ m}$
$L_c = d_r$ (leito fixo)	$1,8 \text{ cm} = 1,8 \times 10^{-2} \text{ m}$
$L_c = d_{cel}$ (monólitos)	$500 \mu\text{m} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ m}$
$\langle v_z \rangle_{\text{max}}$ (leito fixo)	$1,64 \text{ cm/s}$
$\langle v_z \rangle_{\text{min}}$ (leito fixo)	$1,31 \text{ cm/s}$
$\langle v_z \rangle_{\text{max}}$ (monólitos)	$2,05 \text{ cm/s}$
$\langle v_z \rangle_{\text{min}}$ (monólitos)	$1,64 \text{ cm/s}$
v	(Tabela C.3)

Tabela E.2 – Parâmetros calculados para a determinação dos coeficientes de transferência de massa (k_c)

Sistema	Temperatura (K)	973		1023		1073		1123	
	Parâmetro	$\langle v_z \rangle_{\max}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\min}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\max}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\min}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\max}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\min}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\max}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\min}$ (CH4)
	$Sc_{eq(CH_4)} (x10^4)$ Equação (E.19)	1,65	1,59	1,69	1,63	1,71	1,65	1,72	1,65
	D_{e,CH_4} (cm ² /s) (Tabela I.5)	0,83	0,86	0,91	0,94	0,99	1,03	1,07	1,11
Minirreator de leito fixo	Re	2,82	2,15	2,59	1,91	2,40	1,74	2,22	1,60
	$Sh_{(CH_4)}$	5,57	5,08	5,46	4,93	5,34	4,81	5,21	4,69
Monólitos	Re	0,10	0,06	0,09	0,05	0,08	0,05	0,08	0,04
	Pe ($x10^4$)	1,63	0,99	1,54	0,91	1,44	0,83	1,33	0,77
	$Sh_{(CH_4)}$	3,66	3,66	3,66	3,66	3,66	3,66	3,66	3,66

Tabela E.3 – Valores estimados dos coeficientes de transferência de massa (k_c) (cm/s)

Temperatura (K)	973		1023		1073		1123	
Sistema	$\langle v_z \rangle_{\max}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\min}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\max}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\min}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\max}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\min}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\max}$ (CH4)	$\langle v_z \rangle_{\min}$ (CH4)
Minirreator de leito fixo (catalisador Ni/Al)	3093	2919	3308	3099	3516	3290	3721	3482
Minirreator de leito fixo (catalisador Ni/Ce-Al)	2900	2736	3101	2906	3296	3084	3489	3265
Monólitos	61	63	66	69	72	75	78	81

Coeficientes de transferência de calor

Para estimar o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção, h , foram consideradas duas situações. A primeira se refere ao escoamento laminar ($Re \leq 2300$) em tubo circular e a segunda se refere ao escoamento laminar nos monólitos.

Escoamento laminar em tubo circular

Em tubos circulares caracterizados pela temperatura da superfície constante e condições plenamente desenvolvidas de escoamento laminar ($Re \leq 2300$), o número de Nusselt é uma constante, independente dos números de Reynolds, de Prandtl e da posição axial (ou longitudinal) (INCROPERA e DEWITT, 2003).

$$Nu_D = 3,656 \quad (E.20)$$

em que Nu_D é o número de Nusselt baseado no diâmetro do tubo (D_t) que possua comprimento L_t suficiente para alcançar o fluxo laminar plenamente desenvolvido.

O valor do coeficiente de transferência de calor por convecção, h , pode ser calculado assim:

$$Nu_D = \frac{h d_r}{k_G} \quad (E.21)$$

em que k_G é o valor da condutividade térmica da mistura gasosa e d_r o diâmetro do reator, para os processos em leito fixo.

A seguir, na Tabela E.4, é apresentado o valor do coeficiente de transferência de calor por convecção, h , bem como os parâmetros necessários à sua estimativa. Note-se que este valor refere-se ao processo de reforma seca em minirreator de leito fixo.

Tabela E.4 – Coeficiente de transferência de calor por convecção (h) para o minirreator de leito fixo e parâmetros necessários à sua estimativa

Temperatura (K)	973		1023		1073		1123	
Parâmetro	máx	mín	máx	mín	máx	mín	máx	mín
Re _D (Tabela E.2)	2,82	2,15	2,59	1,91	2,40	1,74	2,22	1,60
k _G (W.m ⁻¹ .K ⁻¹) (Tabela E.5)	0,23		0,24		0,25		0,27	
h (W.m ⁻² .K ⁻¹) Equação (E.21)	47		49		52		52	
d _r	0,018 m (1,8 cm)							
Nu _D Equação (E.20)	3,656							

Escoamento turbulento em monólitos

Para o escoamento turbulento em monólitos, Bennett *et al.* (1991) propuseram calcular o coeficiente de transferência de calor por convecção através da equação:

$$Nu_D = 0,0767 \left(1 + Pe \cdot \frac{D_{cel,mon}}{L_{mon}} \right)^{0,829} \quad (E.22)$$

em que $D_{cel,mon}$ é o diâmetro de cada célula dos monólitos e L_{mon} é o comprimento das células. Pe é o número de Peclet:

$$Pe = Re \cdot Pr \quad (E.23)$$

enquanto que Re é o número de Reynolds e Pr o número de Prandtl:

$$Re = \frac{\langle v_z \rangle D_{hd}}{\nu} \quad (E.24)$$

$$Pr = \frac{Cp_G \mu_m}{k_G} \quad (E.25)$$

com:

$$\langle v_z \rangle = \frac{Q_{total, reag}}{A_{d, mon}} \quad (E.26)$$

em que:

$\langle v_z \rangle =$	velocidade média no sentido longitudinal (cm/s);
$Q_{total, reag} =$	fluxo volumétrico total de gases (cm ³ /s);
$A_{d, mon} =$	área disponível para o fluxo, no monólito (cm ²), equação (K.2);
$D_{hd} =$	diâmetro hidráulico disponível do monólito (cm);
$\nu =$	viscosidade cinemática da mistura gasosa (cm ² /s ou m ² /s) (Tabela C.3);
$Cp_G =$	capacidade calorífica, à pressão constante, da mistura gasosa (J.kg ⁻¹ .K ⁻¹);
$\mu_m =$	viscosidade dinâmica da mistura gasosa (Pa.s) (Tabela C.2);
$k_G =$	condutividade térmica média da mistura gasosa (J.m ⁻¹ .K ⁻¹ .s ⁻¹).

O valor de h também é calculado pela equação (E.21).

A seguir, na Tabela E.5, são apresentados os valores dos parâmetros necessários à estimativa dos coeficientes de transferência de calor por convecção, h , para os processos com monólitos.

Tabela E.5 – Parâmetros necessários à estimativa dos coeficientes de transferência de calor por convecção para os monólitos

$Q_{total, reag, min}$	200 cm ³ /s
$Q_{total, reag, max}$	250 cm ³ /s
$\langle v_z \rangle_{min}$	1,64 cm/s
$\langle v_z \rangle_{max}$	2,05 cm/s
D_{hd}	500 μm
ν	10,47 < ν < 18,40 (x10 ⁻⁵) m ² /s (Tabela C.3)
$A_{d, mon}$	2,03 cm ²
Cp_G	47 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
μ_m	3,81 < μ_m < 4,19 (x10 ⁻⁵) Pa.s (Tabela C.2)
k_G	0,16 J.m ⁻¹ .K ⁻¹ .s ⁻¹
Re_D	0,04 < Re_D < 0,10 (Tabela E.2)

Os valores calculados para a estimativa dos coeficientes de transferência de calor por convecção, h , para os processos com monólitos são apresentados na Tabela E.6.

Tabela E.6 – Coeficientes de transferência de calor por convecção para os monólitos e os parâmetros calculados às suas estimativas

T (K)	Pr	Re (max)	Re (min)	Pe (max)	Pe (min)	Nu _D (max)	Nu _D (min)	h (max) (W/m ² K ⁻¹)	h (min) (W/m ² K ⁻¹)
973	0,011	31545	18650	353	209	0,088	0,083	28,1	26,6
1023	0,012	29072	17158	337	199	0,087	0,083	27,9	26,5
1073	0,012	26857	15579	321	186	0,087	0,083	27,8	26,4
1123	0,012	24870	14356	306	177	0,086	0,082	27,6	26,3

REFERÊNCIAS

- BALAKOTAIAH, V.; WEST, D. H. **Shape normalization and analysis of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths**. Chemical Engineering Science, **57** (8), 1269-1286, 2002.
- BENNETT, C. J.; KOLACZKOWSKI, S. T.; THOMAS, W. J. **Determination of heterogeneous reaction-kinetics and reaction-rates under mass-transfer controlled conditions for a monolith reactor**. Process Safety and Environmental Protection, **69** (B4), 209-220, 1991.
- FRÖSSLING, N. **Über die Verdunstung fallender tropfen**. Beitr. Geophys., **52**, 170, 1938.
- INCROPERA, F. P.; DEWITT, D. P. **Fundamentos de transferência de calor e de massa**. 5^a. ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2003. 698 p.
- RANZ, W. E. **Friction and transfer coefficients for single particles and packed beds**. Chemical Engineering Progress, **48** (5), 247-253, 1952.
- WEST, D. H.; BALAKOTAIAH, V.; JOVANOVIĆ, Z. **Experimental and theoretical investigation of the mass transfer controlled regime in catalytic monoliths**. Catalysis Today, **88** (1-2), 3-16, 2003.

Apêndice F. Tamanho das partículas catalíticas e ponto isoelétrico das suspensões

Distribuição do tamanho das partículas catalíticas

A medida do tamanho das partículas catalíticas foi realizada utilizando um Mastersizer 2000 (Malvern).

Para o pré-catalisador de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, foram realizadas três tomadas, tendo-se determinado que 90% das partículas teriam diâmetro de no máximo 24 μm (Figura F.1). Submetido o catalisador a um moinho de bolas (Planetary Ball Mill PM 100), por 5 horas, a 400 rpm, invertendo-se a rotação a cada 5 min, 90% das partículas do pré-catalisador alcançaram diâmetro de no máximo 15 μm (Figura F.2), tamanho necessário para as propriedades reológicas necessárias a um efetivo recobrimento dos monólitos (ALMEIDA *et al.*, 2010).

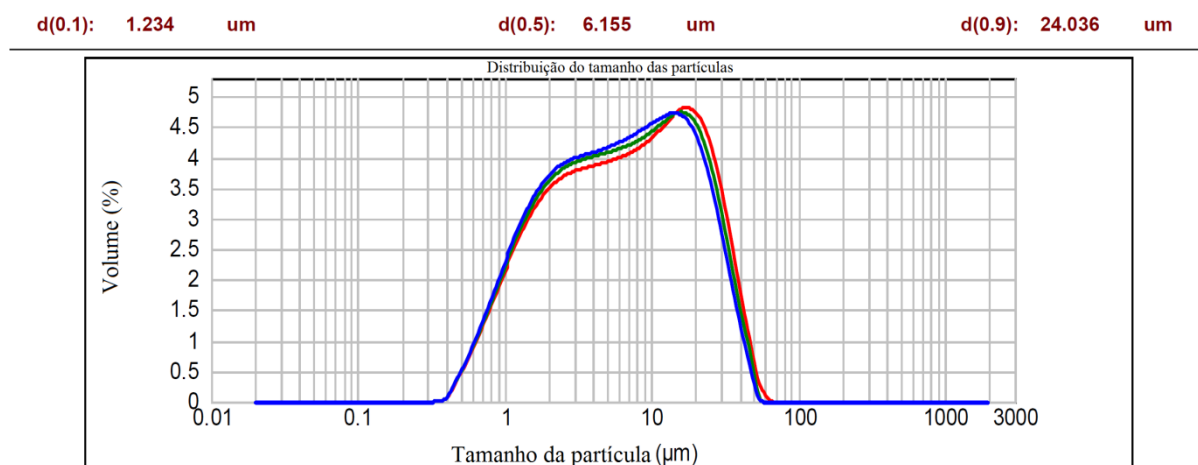


Figura F.1 – Distribuição do tamanho das partículas do pré-catalisador de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes de ser submetido à redução através de moagem.

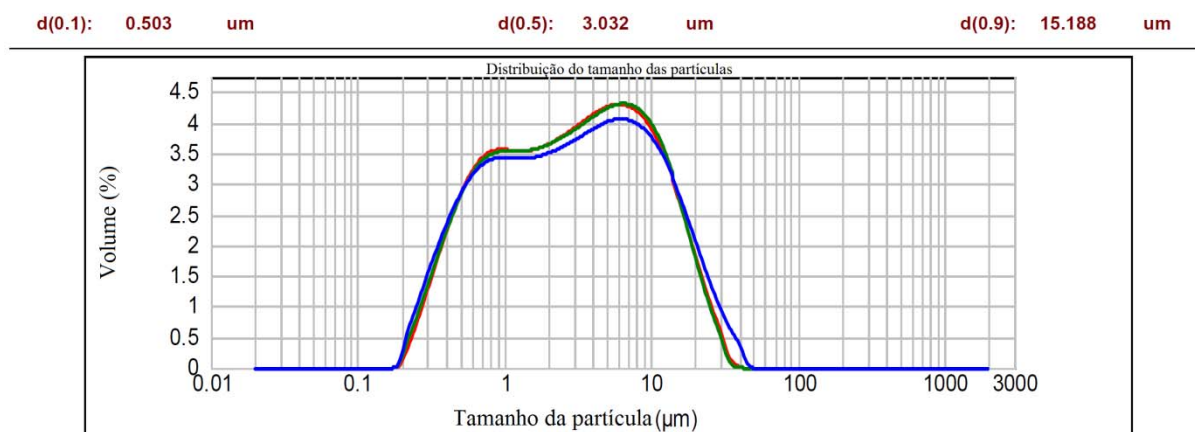


Figura F.2 – Distribuição do tamanho das partículas do pré-catalisador de $\text{NiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após ser submetido à redução através de moagem.

Quanto ao pré-catalisador de $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 90% das partículas teriam diâmetro de no máximo 32 μm , embora apenas uma medida tenha sido obtida com eficiência (Figura F.3). O mesmo procedimento de redução do tamanho das partículas, descrito no parágrafo anterior, foi realizado, alcançando-se um diâmetro de no máximo 16 μm em 90% das partículas (Figura F.4).

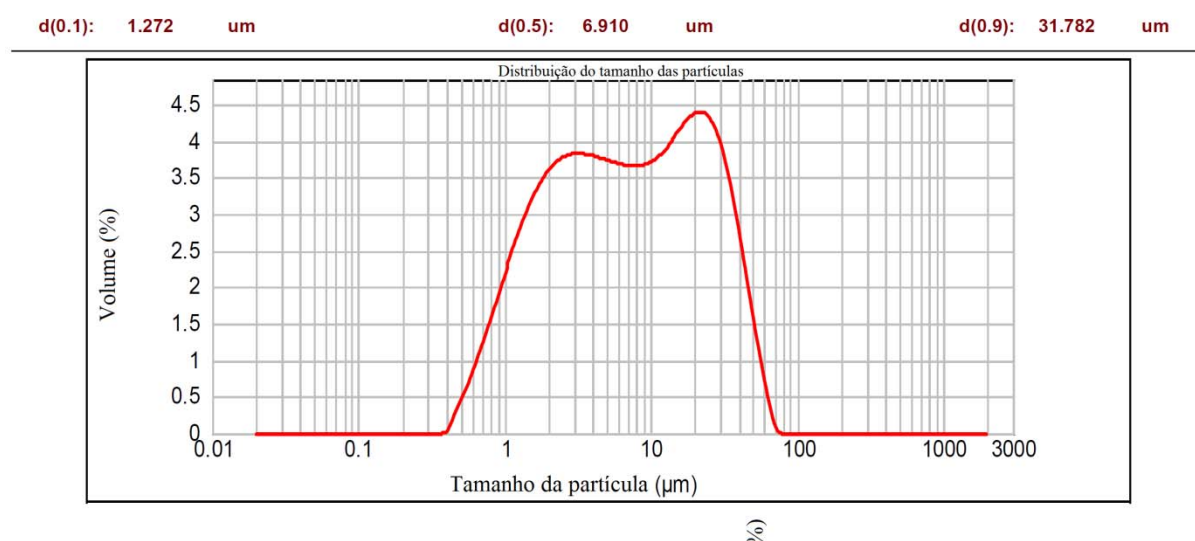


Figura F.3 – Distribuição do tamanho das partículas do pré-catalisador de $\text{NiO}/\text{CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ antes de ser submetido à redução através de moagem.

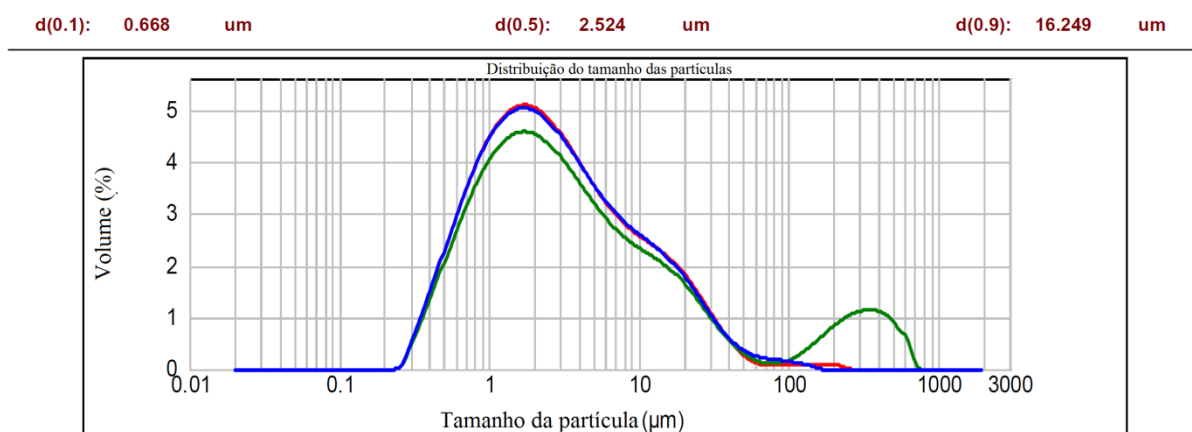


Figura F.4 – Distribuição do tamanho das partículas do pré-catalisador de $\text{NiO/CeO}_2\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ após ser submetido à redução através de moagem.

Determinação do ponto isoelétrico das suspensões

Foram preparadas suspensões de ambos os pré-catalisadores, com diâmetros de partículas já reduzidos, para se determinar seus pontos isoelétricos.

As suspensões foram preparadas utilizando-se NaCl como eletrólito (0,003 mol/Litro de concentração). À solução de NaCl, adicionou-se o pré-catalisador a ser analisado em quantidade suficiente a se alcançar no máximo 1 ppm de concentração. Ajustou-se o pH a valores correspondentes a 2, 4, 5, 6, 8 e 10, utilizando-se HNO_3 e NH_4OH . As amostras foram submetidas a ultrassom por 1 hora, na máxima potência, seguindo-se a medida do potencial zeta do sólido para cada solução, o que possibilitou se obter o valor do potencial zeta para cada pH.

As análises foram realizadas em um medidor de potencial zeta (Zetasizer Nano Series, Malvern Instruments), usando-se soluções com pHs diferentes de ambos os pré-catalisadores, a partir do que foram traçadas curvas pH *versus* potencial zeta (ζ) para cada pré-catalisador.

Para o pré-catalisador de níquel/alumina, o ponto isoelétrico foi verificado como correspondente ao pH = 8,5, e o maior valor de potencial zeta alcançado ficou em torno de 40 mV, para um pH = 4,0 (Figura F.5).

Para o pré-catalisador de níquel/céria-alumina, o potencial isoelétrico se verificou com o pH = 9,0, e o valor obtido do potencial zeta para o pH = 4,0, foi de cerca de 35 mV (Figura F.6).

Pela Figura 2.43, esses valores apontam para uma dispersão estável. Dessa forma, considerando-se que o pH da alumina coloidal, aditivo indicado para a formulação da suspensão (ALMEIDA *et al.*, 2010), é também 4,0, foram preparadas as suspensões de ambos os catalisadores com este pH.

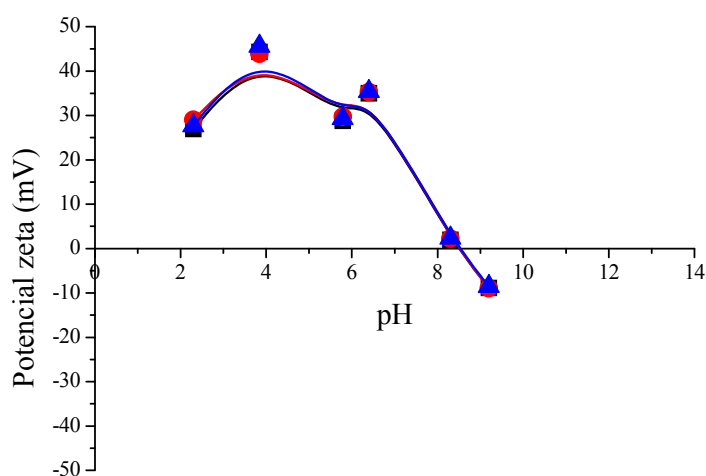


Figura F.5 – Potencial zeta do pré-catalisador de NiO/ γ -Al₂O₃ em função do pH.

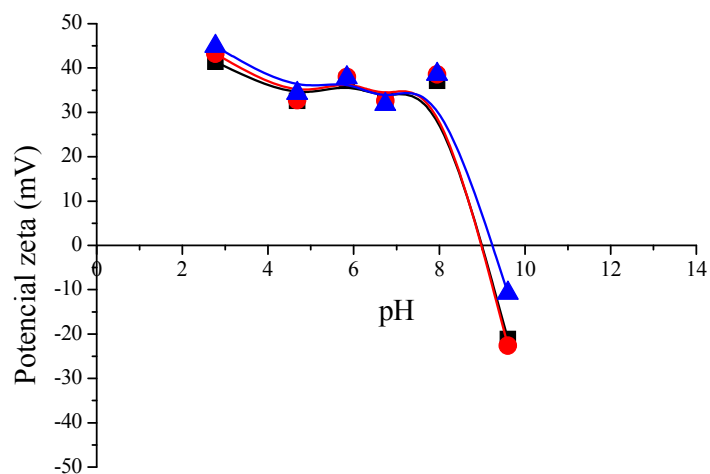


Figura F.6 – Potencial zeta do pré-catalisador de NiO/CeO₂-γ-Al₂O₃ em função do pH.

REFERÊNCIA

ALMEIDA, L. C.; ECHAVE, F. J.; SANZ, O.; CENTENO, M. A.; ODRIOZOLA, J. A.; MONTES, M. **Washcoating of metallic monoliths and microchannel reactors**. Studies in Surface Science and Catalysis, **175**, 25-33, 2010.

Apêndice G. Determinação das constantes de equilíbrio nas temperaturas de operação

Com o intuito de determinar as constantes das reações (3.4) a (3.20), considerem-se as equações (3.1) e (3.2).

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = -\ln K \quad (3.1)$$

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \quad (3.2)$$

Para se poder relacioná-las, são necessárias as definições de ΔH^o e de ΔS^o :

$$\Delta H^o = \Delta H_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT \quad (G.1)$$

$$\Delta S^o = \Delta S_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (G.2)$$

sendo ΔH_0^o o calor de reação padrão e ΔS_0^o a entropia de reação padrão, ambas à temperatura de referência T_0 , e ΔH^o e de ΔS^o as variações de entalpia padrão e de entropia padrão na temperatura T . ΔC_p^o é a variação da capacidade calorífica padrão à pressão constante na reação.

Aplicando as equações (G.1) e (G.2) na equação (3.2), tem-se:

$$\Delta G^o = \Delta H_0^o + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT - T \Delta S_0^o - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (G.3)$$

Lembrando que:

$$\Delta S_0^o = \frac{\Delta H_0^o - \Delta G_0^o}{T_0} \quad (G.4)$$

sendo ΔG_0^o a energia de Gibbs de reação padrão à temperatura de referência T_0 .

Aplicando (G.4) em (G.3), rearranjando e dividindo tudo por RT , fica-se com:

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta G_0^o - \Delta H_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{G.5})$$

Considerando que as capacidades caloríficas das espécies são dependentes da temperatura:

$$\frac{C_P}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (\text{G.6})$$

$$\frac{\Delta C_P}{R} = \Delta A + \Delta B T + \Delta C T^2 + \Delta D T^{-2} \quad (\text{G.7})$$

sendo C_P a capacidade calorífica molar à pressão constante, e ΔC_P a sua variação; A , B , C e D são parâmetros ajustados para o cálculo de ΔC_P , e ΔA , ΔB , ΔC , ΔD as suas variações.

As integrais da equação (G.5) ficam:

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} dT = (\Delta A) T_0 \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) + \frac{\Delta B}{2} T_0^2 \left(\frac{T^2}{T_0^2} - 1 \right) + \frac{\Delta C}{3} T_0^3 \left(\frac{T^3}{T_0^3} - 1 \right) + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{T/T_0 - 1}{T/T_0} \right) \quad (\text{G.8})$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^o}{R} \frac{dT}{T} = (\Delta A) \ln \frac{T}{T_0} + \left[\Delta B T_0 + \left(\Delta C T_0^2 + \frac{\Delta D}{T^2} \right) \left(\frac{T/T_0 + 1}{2} \right) \right] \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad (\text{G.9})$$

com:

$$\Delta A = \sum_i \nu_i A_i \quad (\text{G.10})$$

$$\Delta B = \sum_i \nu_i B_i \quad (\text{G.11})$$

$$\Delta C = \sum_i \nu_i C_i \quad (\text{G.12})$$

$$\Delta D = \sum_i \nu_i D_i \quad (\text{G.13})$$

onde ν_i corresponde ao coeficiente estequiométrico da espécie i .

Os parâmetros ajustados para as espécies químicas, necessários para uso das equações (G.6) a (G.13), são apresentados na Tabela G.1.

Tabela G.1 – Parâmetros ajustados para o cálculo de ΔC_p

Espécie	Estado	T_{max} (K)	A (-)	$10^3 B$ (K ⁻¹)	$10^6 C$ (K ⁻²)	$10^{-5} D$ (K ²)
C	(s)	2.000	1,771	0,771	0,000	-0,867
CH ₄	(g)	1.500	1,702	9,081	-2,164	0,000
CO	(g)	2.500	3,376	0,557	0,000	-0,031
CO ₂	(g)	2.000	5,457	1,045	0,000	-1,157
H ₂	(g)	3.000	3,249	0,422	0,000	0,083
H ₂ O	(g)	2.000	3,470	1,450	0,000	0,121
O ₂	(g)	2.000	3,639	0,506	0,000	-0,227

Fonte: Smith *et al.* (2000).

Na Tabela 3.2 (Capítulo 3, item 3.1.1.1), são mostrados os valores das constantes de equilíbrio para as reações propostas - (3.4) a (3.20) - nas quatro temperaturas avaliadas. As equações (3.1) a (3.3) e (G.1) a (G.13) foram utilizadas na construção desta tabela.

REFERÊNCIA

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5^a. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2000. 697 p.

Apêndice H. Determinação da composição de equilíbrio nas temperaturas de operação

Primeiramente, interessa-nos os $\Delta G_{f_i}^o$ para as espécies CH₄, CO, CO₂ e H₂O, cujos valores já foram apresentados na Tabela 3.1 (valores apresentados para a temperatura de referência de 298 K, ΔG_{298}^o , para cada espécie). O coeficiente de fugacidade ϕ_i para cada espécie pode ser calculado através da equação do virial:

$$\phi_i = \exp \left[\frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1) \right] \quad (\text{H.1})$$

sendo:

$$B^0 = 0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}} \quad (\text{H.2})$$

$$B^1 = 0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}} \quad (\text{H.3})$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} \quad (\text{H.4})$$

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (\text{H.5})$$

sendo P_r a pressão reduzida, P_c a pressão crítica, T_r a temperatura reduzida e T_c a temperatura crítica, e ω o fator acêntrico, todos da espécie i em avaliação. Na Tabela H.1, são mostrados os valores da pressão e temperatura críticas para as espécies envolvidas, bem como o fator acêntrico:

Tabela H.1 - Parâmetros para cálculo da temperatura reduzida, pressão reduzida e coeficiente de fugacidade (espécies gasosas)

Espécie	ω	T_c (K)	P_c (bar)
CH ₄	0,012	190,6	45,99
CO	0,048	132,9	34,99
CO ₂	0,224	304,2	73,83
H ₂	-0,216	33,19	13,13
H ₂ O	0,345	647,1	220,55
O ₂	0,022	154,6	50,43

Fonte: Smith *et al.* (2000).

A partir dos valores da Tabela H.1, podem ser calculados os parâmetros da equação do virial, bem como o coeficiente de fugacidade para as espécies, nas temperaturas de operação, 973, 1.023, 1.073 e 1.123 K.

Para a realização do balanço de massa, utilizando a equação (3.22), foi montada a Tabela H.2, com os valores de n_i , a_{ik} e A_k . Os valores de n_i , os números de moles das espécies que alimentam a processo, são definidos no Capítulo 3 (item 3.2.2).

Tabela H.2 – Valores de n_i , a_{ik} e A_k para utilização na equação (3.22)

		Elemento k		
		C	O	H
		$A_k = \text{n}^\circ \text{ de massas atômicas de } k \text{ no sistema}$		
		$A_C = 9$	$A_O = 10$	$A_H = 16$
Espécie i	n_i	$a_{ik} = \text{n}^\circ \text{ de átomos de } k \text{ por molécula de } i$		
CH ₄	4	$a_{\text{CH}_4,\text{C}} = 1$	$a_{\text{CH}_4,\text{O}} = 0$	$a_{\text{CH}_4,\text{H}} = 4$
CO	0	$a_{\text{CO},\text{C}} = 1$	$a_{\text{CO},\text{O}} = 1$	$a_{\text{CO},\text{H}} = 0$
CO ₂	5	$a_{\text{CO}_2,\text{C}} = 1$	$a_{\text{CO}_2,\text{O}} = 2$	$a_{\text{CO}_2,\text{H}} = 0$
H ₂	0	$a_{\text{H}_2,\text{C}} = 0$	$a_{\text{H}_2,\text{O}} = 0$	$a_{\text{H}_2,\text{H}} = 2$
H ₂ O	0	$a_{\text{H}_2\text{O},\text{C}} = 0$	$a_{\text{H}_2\text{O},\text{O}} = 1$	$a_{\text{H}_2\text{O},\text{H}} = 2$
O ₂	0	$a_{\text{O}_2,\text{C}} = 0$	$a_{\text{O}_2,\text{O}} = 2$	$a_{\text{O}_2,\text{H}} = 0$

Assim, o balanço de massa fica:

$$\text{Para o } C : \quad n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 9 \quad (H.6)$$

$$\text{Para o } H : \quad 4n_{CH_4} + 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} = 16 \quad (H.7)$$

$$\text{Para o } O : \quad n_{H_2O} + 2n_{O_2} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = 10 \quad (H.8)$$

Fazendo uso da equação (3.21) e da Tabela 3.1, e lembrando que $y_i = n_i / \sum_i n_i$ (fração molar da espécie i), nas condições de equilíbrio termodinâmico, obtêm-se três sistemas de equações com nove incógnitas e nove equações cada, correspondentes aos estados em equilíbrio termodinâmico referentes respectivamente às temperaturas de 973, 1.023, 1.073 e 1.123 K. Os valores de λ_k , os multiplicadores de Lagrange, não têm significado físico, porém são incógnitas que completam o sistema de equações de minimização da energia livre de Gibbs, que permite encontrar as frações molares das espécies no equilíbrio termodinâmico.

A solução destes três sistemas, desenvolvida no Mathcad®, permitiu encontrar a composição de equilíbrio para cada uma das temperaturas de operação (Tabela 3.4, Capítulo 3).

REFERÊNCIA

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. 5ª. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 2000. 697 p.

Apêndice I. Estimativa das difusividades

Considerações sobre as difusividades moleculares, difusividades efetivas e difusividades na mistura como um todo são definidas e demonstradas neste anexo.

Difusividade molecular

A estimativa das difusividades de cada componente foi considerada par a par, ou seja, componente reacional *versus* diluente (nitrogênio). Para isso, utilizou-se o modelo desenvolvido por Fuller *et al.* (1966), expresso na equação (I.1).

$$D_{AB} = \frac{10^{-3} (T^{1,75}) \left[\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{\frac{1}{2}}}{P \left[\sqrt[3]{\sum \nu_A} + \sqrt[3]{\sum \nu_B} \right]^2} \quad (\text{I.1})$$

em que Σ_v é obtido para cada componente pela soma dos volumes de difusão atômicos, ν_A e ν_B , dispostos na Tabela I.1.

Tabela I.1 – Volumes de difusão atômicos

Incrementos de volume de difusão estrutural e atômico			
C	15,9	F	14,7
H	2,31	Cl	21,0
O	6,11	Br	21,9
N	4,54	I	29,8
Anel aromático	-18,3	S	22,9
Anel heterocíclico	-18,3		
Volumes de difusão de moléculas simples			
He	2,67	CO	18,0
Ne	5,98	CO ₂	26,9
Ar	16,2	N ₂ O	35,9
Kr	24,5	NH ₃	20,7
Xe	32,7	H ₂ O	13,1
H ₂	6,12	SF ₆	71,3
D ₂	6,84	Cl ₂	38,4
N ₂	18,5	Br ₂	69,0
O ₂	16,3	SO ₂	41,8
Ar (20% O ₂ , 80% N ₂)	19,7		

Fonte: Reid *et al.* (1987).

Os valores das difusividades moleculares para os pares de componentes são apresentados na Tabela I.2.

Tabela I.2 – Difusividades moleculares (D_{AB}) (cm²/s)

Pares	Temperatura (K)			
	973	1023	1073	1123
CH ₄ -H ₂ O	2,120	2,314	2,516	2,725
CH ₄ -H ₂	5,441	5,940	6,457	6,993
CH ₄ -CO	1,711	1,868	2,030	2,199
CH ₄ -CO ₂	1,419	1,549	1,684	1,823
CH ₄ -N ₂	1,740	1,900	2,065	2,237
H ₂ O-H ₂	6,949	7,586	8,247	8,931
H ₂ O-CO	2,047	2,234	2,429	2,630
H ₂ O-CO ₂	1,666	1,819	1,977	2,141
H ₂ O-N ₂	2,086	2,278	2,476	2,681
H ₂ -CO	5,874	6,413	6,971	7,549
H ₂ -CO ₂	5,044	5,506	5,985	6,482
H ₂ -N ₂	5,999	6,549	7,119	7,710
CO-CO ₂	1,277	1,394	1,515	1,641
CO-N ₂	1,622	1,771	1,925	2,085
CO ₂ -N ₂	1,298	1,417	1,541	1,669

Difusividade na mistura

Para calcular a difusividade efetiva não considerando a diluição dos componentes reativos em nitrogênio, mas sim a mistura como um todo, podem ser usadas as equações de Maxwell-Stefan para sistemas multicomponentes de gases a baixas densidades (CURTISS e HIRSCHFELDER, 1949), uma vez que, para misturas gasosas, é razoável admitir que D_{AB} seja independente da composição do sistema (REID *et al.*, 1987).

$$\nabla x_i = - \sum_{j=1}^n \frac{1}{cD_{ij}} (x_j \vec{N}_i - x_i \vec{N}_j) \quad i=1,2,3,\dots,N \quad (\text{I.2})$$

sendo:

∇x_i = gradiente da fração molar do componente i ;

D_{ij} = difusividade binária, $D_{i,efet}$ calculada pela equação (I.10) (cm²/s);

- $c =$ concentração molar total das espécies (mol/m³);
 $x =$ fração molar da espécie no seio do fluido (adimensional);
 $\vec{N} =$ vetor do fluxo molar combinado para a espécie (moles.cm⁻².s⁻¹).

Desenvolvendo a equação (I.2), admitindo variação da fração molar da espécie i apenas longitudinalmente, ou seja, considerando que o poro do catalisador seja um cilindro, cuja variação do fluxo molar somente se dê no sentido longitudinal, pode-se obter, para n componentes se difundindo entre si:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_2}{dz} &= -\frac{1}{c} \left(\frac{x_2 N_1 - x_1 N_2}{D_{12}} + \frac{x_3 N_1 - x_1 N_3}{D_{13}} + \dots + \frac{x_7 N_1 - x_1 N_7}{D_{17}} \right) \\
 \frac{dx_2}{dz} &= -\frac{1}{c} \left(\frac{x_1 N_2 - x_2 N_1}{D_{21}} + \frac{x_3 N_2 - x_2 N_3}{D_{23}} + \dots + \frac{x_7 N_2 - x_2 N_7}{D_{27}} \right) \\
 &\vdots \\
 \frac{dx_n}{dz} &= -\frac{1}{c} \left(\frac{x_1 N_n - x_n N_1}{D_{n1}} + \frac{x_n N_n - x_n N_2}{D_{n2}} + \dots + \frac{x_6 N_n - x_n N_{n-1}}{D_{n,n-1}} \right)
 \end{aligned} \tag{I.3}$$

com:

$$\frac{dx_i}{dz} = \frac{\Delta x_i}{\Delta z} = (x_{i,saída} - x_{i,entrada})_{\text{poro do catalisador}} \tag{I.4}$$

Esta forma apresenta a difusividade combinada por termos de resistência para cada componente da mistura, cujo tratamento matemático, com fins a determinar a difusividade efetiva desses componentes, demanda um bom trabalho computacional. Para superar este problema, é possível se considerar que, se uma um componente “A” se difunde em uma mistura homogênea, então, o fluxo molar combinado da espécie “B” é praticamente nulo, de forma que a equação (I.3) fica assim:

$$\nabla x_i = - \sum_{j=1}^n \frac{1}{c D_{ij}} x_j \vec{N}_i \quad i = 1, 2, 3, \dots, N \tag{I.5}$$

ou, considerando a variação da fração molar da espécie “A”, apenas longitudinalmente:

$$\begin{aligned}
 \frac{dx_i}{dz} &= -\frac{N_i}{c} \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \Rightarrow \\
 \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} &= -\frac{N_i}{c} \frac{dx_i}{dz}
 \end{aligned} \tag{I.6}$$

Pode-se, enfim, definir $D_{i,m}$ como o coeficiente de difusividade da espécie i na mistura m :

$$D_{i,m} = \left(\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{x_j}{D_{ij}} \right)^{-1} \quad (\text{I.7})$$

Os valores das difusividades de cada componente na mistura são apresentados na Tabela I.3.

Tabela I.3 – Difusividade de cada componente na mistura ($D_{i,m}$) (cm^2/s)

Componente	Temperatura (K)							
	973		1023		1073		1123	
	início	final	início	final	início	final	início	final
CH ₄	2,032	2,092	2,218	2,019	2,411	2,180	2,611	2,360
H ₂ O	1,969	2,484	2,149	3,029	2,336	3,351	2,530	3,658
H ₂	5,618	7,545	6,133	6,826	6,667	7,427	7,220	8,065
CO	1,534	2,789	1,675	2,705	1,821	2,995	1,972	3,283
CO ₂	1,771	1,645	1,934	1,567	2,102	1,690	2,276	1,825
N ₂	3,253	3,794	3,551	3,316	3,860	3,577	4,180	3,871

Obs: “início” corresponde à concentração do componente no início do processo; “final” corresponde à concentração do componente no equilíbrio termodinâmico.

Difusividade efetiva

É bom lembrar, porém, que a difusividade efetiva ainda deve levar em conta a porosidade (ε_p) e a tortuosidade (Γ) do catalisador. A porosidade de um catalisador é a razão entre seu volume de poros específico (V_{poros}) e seu volume específico (V_p). Por sua vez, a tortuosidade corresponde à razão entre a distância média que uma molécula tem de percorrer para atravessar o sólido através dos poros e a mesma distância em linha reta. Figueiredo *et al.* (2007) comparam os modelos de repartição dupla e de Wheeler⁴³ (RUSSEL e WHEELER, 1983) e concluem que a tortuosidade pode ser calculada como o inverso da porosidade.

⁴³ Mary Fanett Wheeler, Professora, Ph.D., Departments of Aerospace Engineering and Engineering Mechanics, Petroleum and Geosystems Engineering Mathematics.

$$\varepsilon_p = \frac{V_{poros}}{V_p} \quad (I.8)$$

$$\Gamma = \frac{1}{\varepsilon_p} \quad (I.9)$$

A difusividade efetiva do componente i (na realidade, uma combinação entre dois componentes A e B, numa mistura) passa então a ser dada pela expressão:

$$D_{i,efet} = D_{i,m} \left(\frac{\varepsilon_p}{\Gamma} \right) \quad (I.10)$$

em que:

- $D_{i,efet}$ = difusividade efetiva da espécie i (cm²/s);
 $D_{i,m}$ = difusividade da espécie i na mistura (cm²/s);
 ε_p = porosidade da partícula (grão) do catalisador (adimensional);
 Γ = tortuosidade da partícula (grão) do catalisador (adimensional).

Para o cálculo da difusividade efetiva foram considerados que todos os componentes reacionais estão diluídos em nitrogênio a 55,0% (considerados aos pares). Para a determinação das difusividades efetivas, foram considerados os parâmetros da Tabela I.4.

Tabela I.4 – Parâmetros para a determinação das difusividades

	Parâmetro	Valor	Unidade
P	Pressão do sistema	1	bar
T	Temperaturas de operação	973	K
		1.023	K
		1.073	K
		1.123	K
K_B	Constante de Boltzmann	1,381x10 ⁻¹⁶	J/K (g.cm ⁻² .K.s ⁻²)
ρ_{cat}	Densidade média dos catalisadores	2200	kg/cm ³
ε_p	Porosidade da partícula (grão) do catalisador	0,8	(adimensional)
Γ	Tortuosidade da partícula (grão) do catalisador	1,2	(adimensional)

Os valores das difusividades efetivas de cada componente são apresentados na Tabela I.5.

Tabela I.5 – Difusividade efetiva de cada componente ($D_{i,efet}$) (cm²/s)

Componente	Temperatura							
	973		1023		1073		1123	
	início	final	início	final	início	final	início	final
CH ₄	1,354	1,394	1,479	1,346	1,607	1,453	1,741	1,573
H ₂ O	1,312	1,656	1,433	2,019	1,557	2,234	1,687	2,439
H ₂	3,745	5,030	4,088	4,551	4,444	4,952	4,813	5,376
CO	1,023	1,859	1,117	1,803	1,214	1,996	1,314	2,188
CO ₂	1,181	1,096	1,289	1,045	1,401	1,127	1,518	1,217
N ₂	2,168	2,529	2,367	2,210	2,573	2,384	2,787	2,581

REFERÊNCIAS

- CURTISS, C. F.; HIRSCHFELDER, J. O. **Transport properties of multicomponent gas mixtures**. Journal of Chemical Physics, **17** (6), 550-555, 1949.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R.; ÓRGÃO, J. M.; LEMOS, F.; GUINET, M. **Catálise heterogênea**. 2.^a. ed. Lisboa. 2007. 548 p.
- FULLER, E. N.; SCHETTLE, P. D.; GIDDINGS, J. C. **A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients**. Industrial and Engineering Chemistry, **58** (5), 18-27, 1966.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The properties of gases & liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, Inc. 1987. p.
- RUSSEL, T. F.; WHEELER, M. F. **Finite element and finite difference methods for continuous flow in porous media: Mathematics of Reservoir Simulation**. 1. ed. Philadelphia: SIAM. 1983. p.

Apêndice J. Desenvolvimento dos balanços mássicos e térmicos

Balanços mássicos

Serão detalhadas as regiões consideradas e as condições de contorno.

Regiões consideradas

Observando a Figura 5.5, representativa das regiões consideradas na modelagem dimensional, há três regiões a serem consideradas:

- 1) Região metálica (região “S”, superfície do metal): nessa região, não é considerada a difusão mássica dos componentes reacionais.
- 2) Camada catalítica (região “C”, catalisador): nessa região, considera-se que há difusão efetiva e reação química:

Um balanço de massa, considerando um fluxo combinado de massa, inclui tanto o fluxo molecular quanto o fluxo convectivo. Em notação vetorial, teríamos, para a espécie

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -(\nabla \cdot C_i \nu^*) - (\nabla \cdot J_i^*) + r_i \quad (\text{J.1})$$

em que:

C_i	concentração molar da espécie i (mol/m ³);
t	tempo (s);
ν^*	velocidade molar média (mol/s);
J_i^*	fluxo molar da espécie i (mol.m ⁻³ .s ⁻¹);
r_i	taxa de produção do número de moles da espécie i por unidade de volume, por reação química (mol.m ⁻³ .s ⁻¹);
$\frac{\partial C_i}{\partial t}$	taxa de aumento do número de moles da espécie i por unidade de volume (mol.m ⁻³ .s ⁻¹);
$-(\nabla \cdot C_i \nu^*)$	taxa líquida de adição do número de moles da espécie i por unidade de volume, por convecção (mol.m ⁻³ .s ⁻¹);

$-(\nabla \cdot J_i^*) =$ taxa líquida de adição do número de moles da espécie i por unidade de volume, por difusão ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$).

Considerando a difusão e as reações envolvidas, o termo de convecção é nulo, e teremos:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = \nabla [D_{i,efet} \nabla (C_i)] - \sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i) \quad (\text{J.2})$$

em que:

$\nabla [D_{i,ef} \nabla (C_i)] =$ termo difusional da espécie i , considerada a difusão mássica ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$);

$D_{i,efet} =$ coeficiente de difusão mássica efetiva da espécie i ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$);

$\sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i) =$ termo reacional da espécie i ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$);

$\lambda_i =$ coeficiente estequiométrico da espécie i (adimensional)

Considerando o regime estacionário, o termo $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ se torna nulo na equação (J.2),

então:

$$\nabla [D_{i,efet} \nabla (C_i)] = \sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i)$$

Desenvolvendo este balanço:

$$\nabla [D_{i,efet} \nabla (C_i)] = \sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i)$$

$$D_{i,efet} \nabla^2 (C_i) = \sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i)$$

“Abrindo” a equação ao desenvolver o Laplaciano $\nabla^2 (C_i)$, e considerando as coordenadas cilíndricas do modelo do microrreator:

$$D_{i,efet} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = \sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i)$$

Como o modelo sugerido é bidimensional (2-D), não havendo gradientes na direção angular (θ), então, o termo $\frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2}$ é nulo, e se fica com:

$$D_{i,efet} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = \sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i) \quad (J.3)$$

3) Canais do monólito (região “G”, por onde os gases reacionais passam): nessa região, ocorre difusão mássica dos componentes reacionais.

Neste caso, considera-se não haver reação química, de forma que, na equação (J.2), o termo reacional $\sum_{i=1}^k (\lambda_i)(r_i)$ é nulo. Considerando ainda o sistema em regime estacionário, tem-se que $\frac{\partial C_i}{\partial t}$ também é nulo. Assim:

$$\nabla [D_{i-inerte} \nabla (C_i)] = 0 \quad (J.4)$$

em que:

$$D_{i-inerte} = \text{coeficiente de difusão mássica efetiva da espécie } i \text{ no inerte (diluyente)} \\ (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}).$$

“Abrindo” a o Laplaciano da equação, e considerando as coordenadas cilíndricas do modelo do microrreator:

$$\nabla [D_{i-inerte} \nabla (C_i)] = 0$$

$$D_{i-inerte} \nabla^2 (C_i) = 0$$

$$D_{i,ef} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0$$

Como o modelo sugerido é bidimensional (2-D), não havendo gradientes na direção angular (θ), então, o termo $\frac{\partial^2 C_i}{\partial \theta^2}$ é nulo, e se fica com:

$$D_{i-inerte} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = 0$$

$$\frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} = -D_{i-\text{inerte}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right)$$

Considerando que há fluxo da espécie i na direção longitudinal, ou seja, que se tem a velocidade média no sentido longitudinal $\langle v_z \rangle$:

$$\langle v_z \rangle \frac{\partial C_i}{\partial z} = -D_{i-\text{inerte}} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial C_i}{\partial r} \right) \quad (\text{J.5})$$

Condições de contorno

São consideradas quatro condições de contorno:

- 1) Região metálica (região “S”, superfície do metal): nessa região, não há espécie gasosa:

$$\left(\frac{\partial C_{i,S}}{\partial r} \right)_{r=r_{s-g}} = 0 \quad (\text{J.6})$$

- 5) Região metálica (região “S”, superfície do metal no centro do monólito, $r = 0$): também nessa região, não há espécie gasosa:

$$\left(\frac{\partial C_{i,S}}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{J.7})$$

- 2) Na entrada do monólito ($z = 0$): nessa região, a concentração molar da espécie i é a sua concentração molar inicial:

$$(C_i)_{z=0} = C_{i,0} \quad (\text{J.8})$$

- 3) Na saída do monólito ($z = L$): nessa região, em que L é o comprimento do monólito, não ocorre mais variação da concentração das espécies gasosas, o que quer dizer que também não ocorre mais reação:

$$\left(\frac{\partial C_i}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (\text{J.9})$$

Balanços térmicos

Mais uma vez, serão detalhadas as regiões consideradas e as condições de contorno.

Regiões consideradas

Novamente, observando a Figura 5.5, representativa das regiões consideradas na modelagem dimensional, nas três regiões consideradas:

- 1) Região metálica (região “S”, superfície do metal): nessa região, há condução térmica, em que se considera que a equação de energia para sólidos estacionários com ρ_s e k_s constantes:

$$\rho_s C p_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \nabla^2 T_s \quad (\text{J.10})$$

em que:

- $\rho_s =$ densidade do sólido (kg/m^3);
- $C p_s =$ capacidade calorífica à pressão constante, do sólido ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);
- $T_s =$ temperatura (K);
- $k_s =$ condutividade térmica do sólido ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

“Abrindo” a equação ao desenvolver o Laplaciano $\nabla^2 T_s$, e considerando as coordenadas cilíndricas do modelo do microrreator:

$$\rho_s C p_s \frac{\partial T_s}{\partial t} = k_s \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T_s}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right]$$

Em regime estacionário, tem-se que não ocorre variação da temperatura do sólido com o tempo, ou seja, $\frac{\partial T_s}{\partial t} = 0$. Então:

$$k_s \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T_s}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} \right] = 0$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T_s}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} = 0$$

que corresponde a:

$$\nabla^2 T_s = 0 \quad (\text{J.11})$$

É de se lembrar ainda que não há variação de temperatura angular nem longitudinal, ou seja, nas direções θ e z :

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_s}{\partial r} \right) = 0$$

$$\frac{\partial^2 T_s}{\partial r^2} = 0 \quad (\text{J.12})$$

Esta segunda derivada implica dizer que o gradiente radial de temperatura na parede do sólido é constante, pois $\frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial T_s}{\partial r} \right) = 0$.

2) Camada catalítica (região “C”, catalisador): nessa região, considera-se que há condução e geração de calor por conta do processo químico:

O balanço de energia com geração de calor nos dá (FOGLER, 2002) :

$$\rho_s C_p \frac{\partial T_C}{\partial t} = k_C \nabla^2 T_C - \sum_{i=1}^k (-\Delta H_i)(r_i) \quad (\text{J.13})$$

em que:

$\Delta H_i =$ variação da entalpia molar da espécie i (kJ.mol⁻¹);

$T_C =$ temperatura na camada catalítica (K);

$k_C =$ condutividade térmica da camada catalítica (W.m⁻¹.K⁻¹).

Em regime estacionário, tem-se que não ocorre variação da temperatura do sólido com o tempo, ou seja, $\frac{\partial T_s}{\partial t} = 0$. Então:

$$k_c \nabla^2 T_c = \sum_{i=1}^k (-\Delta H_i)(r_i)$$

“Abrindo” a equação ao desenvolver o Laplaciano $\nabla^2 T_c$, e considerando as coordenadas cilíndricas do modelo do microrreator:

$$k_c \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_c}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T_c}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T_c}{\partial z^2} \right] = \sum_{i=1}^k (-\Delta H_i)(r_i)$$

É de se lembrar ainda que não há variação de temperatura angular nem longitudinal, ou seja, nas direções θ e z :

$$k_c \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_c}{\partial r} \right) \right] = \sum_{i=1}^k (-\Delta H_i)(r_i) \quad (\text{J.14})$$

3) Canais do monólito (região “G”, por onde os gases reacionais passam): nessa região, ocorre convecção térmica. Assim, considerando a equação de energia para fluidos newtonianos e negligenciando a dissipação viscosa:

$$\rho_G C_{p_G} \frac{DT_G}{Dt} = k_G \nabla^2 T_G \quad (\text{J.15})$$

em que:

- $\rho_G =$ densidade média da mistura gasosa (kg.m^{-3});
- $C_{p_G} =$ capacidade calorífica média à pressão constante da mistura gasosa ($\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$);
- $T_G =$ temperatura da mistura gasosa (K);
- $k_G =$ condutividade térmica média da mistura gasosa ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$).

“Abrindo” a o Laplaciano $\nabla^2 T_G$ da equação e a derivada substantiva $\frac{DT_G}{Dt}$, e considerando as coordenadas cilíndricas do modelo do microrreator:

$$\begin{aligned}\rho_G C p_G \left[\frac{\partial T_G}{\partial t} + \langle v_r \rangle \frac{\partial T_G}{\partial r} + \frac{\langle v_\theta \rangle}{r} \frac{\partial T_G}{\partial \theta} + \langle v_z \rangle \frac{\partial T_G}{\partial z} \right] = \\ = k_G \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2 T_G}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T_G}{\partial z^2} \right]\end{aligned}$$

Lembrando que, com o modelo sugerido, só se considera haver deslocamento da mistura de gases no sentido longitudinal nem no sentido angular, ou seja, $\langle v_r \rangle = 0$ e $\langle v_\theta \rangle = 0$, considerando ainda o que já dispusemos, ou seja, que não há variação de temperatura angular nem longitudinal, ou seja, nas direções θ e z :

$$\rho_G C p_G \left[\frac{\partial T_G}{\partial t} + \langle v_z \rangle \frac{\partial T_G}{\partial z} \right] = k_G \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) \right]$$

$$\frac{\partial T_G}{\partial t} = \frac{k_G}{\rho_G C p_G} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) \right] - \langle v_z \rangle \frac{\partial T_G}{\partial z}$$

No estado estacionário, ou seja, $\frac{\partial T_G}{\partial t} = 0$, teremos:

$$\langle v_z \rangle \frac{\partial T_G}{\partial z} = \frac{k_G}{\rho_G C p_G} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T_G}{\partial r} \right) \right] \quad (\text{J.16})$$

que é o mesmo que:

$$\langle v_z \rangle \frac{\partial T_G}{\partial z} = \frac{k_G}{\rho_G C p_G} \nabla^2 T_G \quad (\text{J.17})$$

Condições de contorno

São consideradas quatro condições de contorno:

- 1) No centro do monólito, na região metálica (S), não há variação de temperatura do sólido:

$$\left(\frac{\partial T_s}{\partial r} \right)_{r=0} = 0 \quad (\text{J.18})$$

- 2) Na saída do monólito ($z = L$), na região metálica (S): nessa região, em que L é o comprimento do monólito, não há gradientes de temperatura:

$$\left(\frac{\partial T_s}{\partial z} \right)_{z=L} = 0 \quad (\text{J.19})$$

- 3) Na superfície externa do monólito, na região metálica (S), ou seja, quando $r = R$, a temperatura é a do forno tubular:

$$T_{s,r=R} = T_{\text{forno}} \quad (\text{J.20})$$

- 4) Na entrada do monólito, na região metálica (S), a temperatura é a de alimentação da mistura gasosa:

$$T_{s,z=0} = T_0 \quad (\text{J.21})$$

REFERÊNCIA

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 3ª. ed. Rio de Janeiro-RJ: LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A. 2002. 892 p.

Apêndice K. Demais parâmetros utilizados neste trabalho

Número de células e diâmetro hidráulico disponível dos monólitos

O número de células existentes em cada monólito, pode ser calculado da seguinte forma (FLYTZANI-STEPHANOPOULOS *et al.*, 1986), que permite também se calcular o diâmetro hidráulico disponível do monólito (D_{hd}):

$$D_{hd} = \left(\frac{4A_{d,mon}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (K.1)$$

$$A_{d,mon} = A_{mon} \cdot \varepsilon \quad (K.2)$$

$$\varepsilon = n_c A_c \quad (K.3)$$

$$n_c = \frac{1}{A_c + A_w} \quad (K.4)$$

$$A_c = \pi \cdot \frac{D_c^2}{4} \quad (K.5)$$

$$A_w = 2wD_c^2 \quad (K.6)$$

sendo:

$A_{d,mon}$	=	área disponível para o fluxo, no monólito (cm ²);
A_{mon}	=	área do monólito (cm ²);
ε	=	fração de espaço vazio para o fluxo (adimensional);
n_c	=	número de células no monólito (adimensional);
A_c	=	área da seção transversal de uma célula (m ²);
A_w	=	área da seção transversão da parede de um monólito (cm ²);
D_c	=	diâmetro de uma célula (m);
w	=	espessura da parede do monólito (m).

Tabela K.1 – Dimensões necessárias à determinação do número de células dos monólitos

Dados primários	w	$50\ \mu\text{m} = 5 \times 10^{-5}\ \text{m}$
	D_c	$500\ \mu\text{m} = 5 \times 10^{-4}\ \text{m}$
Dados derivados	A_w	$5 \times 10^{-8}\ \text{m}^2$
	A_c	$1,96 \times 10^{-7}\ \text{m}^2$
	n_c	1033 células
	ε	0,797
	A_{mon}	$2,54\ \text{cm}^2$
	$A_{d,mon}$	$2,03\ \text{cm}^2$
	D_{hd} (monólitos)	1,607 cm

Condutividade térmica

Nesta parte, são apresentadas as condutividades térmicas do Fecralloy®, do aço do reator, da alumina e da mistura de gases reacionais.

Condutividade térmica do Fecralloy®

A condutividade térmica do Fecralloy é de $16\ \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (ficha do Fecralloy® - Iron/Chromium) (GOODFELLOW, 2013). A condutividade térmica do aço 310L (material do minirreator de leito fixo) foi estimada em $10.8\ \text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (PERRY e GREEN, 1997) a 932°F ($773,15\ \text{K}$).

A condutividade térmica do material catalítico foi estimada como próxima ao valor da alumina e do níquel, que, por sua vez, foi obtida, para as temperaturas de operação, através de interpolação contidos na Tabela K.2.

Tabela K.2 – Condutividades térmicas de alguns materiais ($\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

Temperatura (K)	800	1000	1200
Alumina	10	8	7
Níquel	67	72	76

Fonte: Perry (1976) *apud* Perry e Green (1997).

REFERÊNCIAS

FLYTZANI-STEPHANOPOULOS, M.; VOECKS, G. E.; CHARNG, T. **Modeling of heat-transfer in nonadiabatic monolith reactors and experimental comparisons of metal monoliths with packed-beds**. Chemical Engineering Science, **41** (5), 1203-1212, 1986.

GOODFELLOW, Portal. **Fecralloy® - Iron/Chromium - Foil**: Fecralloy® - Iron/Chromium - Foil. Disponível em <http://www.goodfellow.com/catalogue/GFCat4.php?ewd_token=Llgq8upCIwZS0K4AfodOcpUj40LPaJ&n=LZPZmiWLNrALCyjQ9MIROWi1VwqWql>. Acesso em 03 Set 2013.

PERRY, R. H. **Engineering Manual**. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill. 1976. p.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7th. ed. USA: McGraw-Hill. 1997. p.