

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

Nº 07

P

P

E

Q



TESE DE DOUTORADO

**ANÁLISE E AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS
PROCESSOS ALTERNATIVOS DE REFORMA DO
METANO**

Augusto Knoechelmann

AUGUSTO KNOECHELMANN

**ANÁLISE E AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS PROCESSOS
ALTERNATIVOS DE REFORMA DO METANO**

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: Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Recife
2011

Catálogo na fonte
Bibliotecária Raquel Cortizo, CRB-4 664

K72a

Knoechelmann, Augusto.

Análise e avaliação comparativa dos processos alternativos de reforma do metano / Augusto Knoechelmann. - Recife: O Autor, 2011.

108 folhas, il., gráfs., tabs.,

Orientador: Prof. Dr: Cesar Augusto Moraes de Abreu.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2011.


Inclui Referências Bibliográficas e Anexos


1. Engenharia Química 2.Reformas do metano.
3.Catalisador de níquel 4.Reator de leito fixo. 5. Modelagem I.
Abreu, Cesar Augusto Moraes de. (orientador). II. Título.


660.2 CDD (22. ed.)


UFPE
BCTG/2011-255


Tese de Doutorado defendida e aprovada em 31 de agosto e 2011 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



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


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


Prof.Dr. José Marcos Francisco da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFPE


Prof.Dr. Jornandes Dias da Silva
Escola Politécnica de Pernambuco-Poli/UPE


Prof.Dr. Carlos Edison Lopes
Departamento de Antibióticos da UFPE


Prof.Dr. José Ernirio Ferreira de Moraes
Departamento de Ciências Exatas e da Terra da UNIFESP

Dedico este trabalho à minha mulher
Nadia Ceres, que comigo tem repartido o dia a dia
por 36 anos e aos meus filhos
Clarissa e Bernardo (*in memoriam*)

AGRADECIMENTOS

Ao caro Prof. Cesar Augusto M. de Abreu pela orientação, empenho e braço amigo.

Aos professores do Laboratório de Processos Catalíticos Benachour, Dória, Laísse, Nelson, Sandra, e Sérgio. Que cada um de sua forma, disponibilidade e forte empurrão colaboraram para que este trabalho chegasse a bom termo.

Gostaria de destacar a forte colaboração de Laísse Maranhão que certamente, nesta fase final, foi essencial.

Desejo também lembrar o Prof. Carlos Edison Lopes companheiro nesta jornada aqui em Recife e na UFPE.

Não posso deixar de lembrar os colegas professores

Angeles, Celmy, Coelho, Eleonora, Luís, Marcos, Schuler, Silvana, Valdinete e Yêda que me dão o prazer de sua convivência.

Ao Deivson Cesar Silva Sales um sincero agradecimento pelo suporte na modelagem matemática.

Aos secretários Maria do Socorro e Flávio Garrett pelo suporte.

Desejo também agradecer a equipe de suporte técnico:

Carlos, Fernando, Graça, Gilvan, Manoel e Marcos

e claro, a Dona Dora, sem a qual as portas não se abrem, o chá não sai e a limpeza fica difícil.

RESUMO

Processos de reforma do metano foram avaliados considerando suas características de processamento praticadas na indústria de transformação do gás natural. Quantificações elaboradas via modelagem e simulação dos processos foram efetuadas para operações em um reator catalítico de leito fixo (1,0 m; 0,1 m; 12,1 kg cat.). Foram analisadas a reforma seca (RSM) com dióxido de carbono, a reforma autotérmica (RAM) e a reforma combinada (RCM), em operações na faixa de 973 K a 1123 K, sob 1,0 bar de pressão, com base em formulações cinéticas experimentais obtidas em presença do catalisador de níquel (5% em massa), suportado em gama alumina. Mecanismos de reação propostos serviram de suporte às descrições dos comportamentos dos processos, recorrendo-se às evoluções e aos perfis de concentração dos componentes: metano, dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono, oxigênio e água. Decomposição e oxidação do metano, reações reversas *water-gas shift* e de Boudouard, e interações metano-água foram admitidas como etapas envolvidas nos processos, cujas taxas de reação compuseram os balanços de massa dos componentes envolvidos. As operações isotérmicas em leito fixo foram quantificadas segundo um modelo heterogêneo transiente que considerou dispersão axial e regime difusivo de funcionamento do catalisador. O reator de leito fixo foi operado com alimentação de 20,0 mol.L⁻¹ de metano, em meio de argônio, reagindo com 30,0 mol.L⁻¹ de dióxido de carbono na RSM; com 36 mol.L⁻¹ de água e 4,0 mol.L⁻¹ de oxigênio na RAM; e 9,8 mol.L⁻¹ de dióxido de carbono, 6,0 mol.L⁻¹ de água e 0,8 mol.L⁻¹ de oxigênio na RCM. Rendimentos em hidrogênio na saída do reator foram destacados nos níveis 21 % na RSM, 13,5 % na RAM e 37% na RCM. Nas três reformas, efeitos advindos da formação de carbono, com potencial para a desativação do catalisador, indicaram ocorrências de significantes teores na entrada do reator, os quais se apresentaram insignificantes na saída.

Palavras-chave: reformas do metano; catalisador de níquel; reator de leito fixo; modelagem.

ABSTRACT

Methane reforming processes were evaluated considering their processing characteristics employed in natural gas industries. Quantification of the processes via modeling and simulation, were performed for the operations in a fixed bed catalytic reactor. Based on experimental kinetic formulations, obtained in the presence of a nickel catalyst (Ni, 5% in weight) supported on alumina, the dry reform (DRM), autothermal reform (ATR), and combined reform (CRM), operated in a temperature range of 973 K to 1123 K and at 1 bar were studied. Employing the evolution and concentration profiles of the respective reactants and products: methane, carbon dioxide, hydrogen, carbon monoxide, oxygen, and water, proposed reaction mechanisms were employed to analyze the behavior of the processes. Methane cracking and/or oxidation, reverse water gas shift and reverse Boudouard reactions and methane-water interaction were admitted as steps involved in the processes whose reaction rates were part of the mass balances of the components. The isothermal operations in the fixed bed were quantified by employing a heterogeneous transient model with axial dispersion and diffusive rate flow for the catalyst. The fixed bed reactor was operated with a methane feed flow of 20 mol/m^3 in argon reacting with a flow of 30 mol/m^3 of carbon dioxide for DRM; with 36 mol/m^3 of water and 4 mol/m^3 of oxygen the ATR, and 9.8 mol/m^3 of carbon dioxide, 6.0 mol/m^3 of water and 0.8 mol/m^3 of oxygen for the CRM. Hydrogen yields at the outlet of the reactor were in the level of 21% for DRM, 13.5% for ATR, and 37% for the CRM. In the three reforms, the effects due to carbon deposits, with the potential to deactivate the catalyst, indicated high contents at the entrance of the reactor, but at the outlet were almost insignificant at the outlet.

Keywords: methane reform, nickel catalyst, fixed bed reactor, modeling

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Rota direta e indireta de conversão de gás natural (ROSS <i>et al.</i> ,1996).....	23
Figura 2.1 - Reator de leito fixo de processamento de reformas catalíticas do metano.....	28
Figura 2.2 - Fluxograma de cálculo a partir do método das linhas.....	32
Figura 4.1 - Evoluções das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	45
Figura 4.2 - Evolução das concentrações dos produtos hidrogênio (a), monóxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	46
Figura 4.3 - Perfis das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	49
Figura 4.4 - Perfis das concentrações dos produtos hidrogênio (a), monóxido de carbono (b) e água. Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	50
Figura 5.1 - Reforma autotérmica do metano. Evoluções das concentrações do reagente metano (a) e do dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	64
Figura 5.2 - Reforma autotérmica do metano. Evoluções das concentrações dos reagentes água (a) e oxigênio (b). Condições: Cat. Ni (5, 75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	65
Figura 5.3 - Reforma autotérmica do metano. Evoluções das concentrações dos produtos hidrogênio (a) e monóxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	66
Figura 5.4 - Reforma autotérmica do metano. Perfis das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	69
Figura 5.5 - Reforma autotérmica do metano. Perfis das concentrações dos reagentes água (a) e oxigênio (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	70
Figura 5.6 - Reforma autotérmica do metano. Perfis das concentrações dos produtos hidrogênio (a) e monóxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.....	71
Figura 6.1 - Evoluções das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar, $C_{CH_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$, $C_{CO_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$	82
Figura 6.2 - Evolução das concentrações dos produtos hidrogênio (a), monóxido de carbono (b) . Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar, $C_{CH_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$, $C_{CO_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$	83

Figura 6.3 - Perfis das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar, $C_{CH_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$, $C_{CO_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$	85
Figura 6.4 - Perfis das concentrações dos produtos hidrogênio (a), monóxido de carbono (b) . Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar, $C_{CH_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$, $C_{CO_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$	86
Figura 7.1 - Processos de reforma do metano. Evoluções (a) e perfis (b) das concentrações do reagente metano. Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023-1123 K, 1,0 bar.....	91
Figura 7.2 - Processos de reforma do metano. Evoluções (a) e perfis (b) das concentrações do produto hidrogênio. Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023-1123 K, 1,0 bar.....	93
Figura 7.3 Processos de reforma do metano. Evoluções (a) e perfis (b) das concentrações do produto monóxido de carbono. Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023-1123 K, 1,0 bar.....	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Fontes de produção e aplicação do syngas (KIRK & OTHMER,1993).....	23
Tabela 4.1 - Conjunto de reações que compõem a reforma do metano com CO ₂	40
Tabela 4.2 - Conjunto de reações utilizadas no modelo (Abreu <i>et al.</i> , 2008).....	41
Tabela 4.3 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Condições: Ni (4.82%)/ γ -Al ₂ O ₃ ; 1,00 bar.....	42
Tabela 4.4 - Etapas de consumo e produção dos componentes do processo de reforma seca.....	44
Tabela 5.1 - Conjunto de reações que compõem a reforma autotérmica do metano.....	57
Tabela 5.2 - Conjunto de reações da reforma autotérmica do metano proposto por Souza <i>et al.</i> (2010).....	57
Tabela 5.3 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Condições: Ni (5,75% massa)/ γ -Al ₂ O ₃ ; 1.00 bar.....	58
Tabela 5.4 - Etapas de consumo e produção dos componentes do processo de reforma autotérmica.....	63
Tabela 6.1 - Conjunto de reações da reforma combinada do metano (Maciel <i>et al.</i> , 2010).....	76
Tabela 6.2 - Parâmetros cinéticos e de adsorção no processo de reforma combinada do metano. Catalisador Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ ; T = 1123 K , P = 1,0 bar (MACIEL <i>et al.</i> , 2010).....	77
Tabela 6.3 - Etapas de consumo e produção dos componentes do processo de reforma seca.....	81
Tabela 7.1 - Velocidades específicas das etapas de consumo do metano e produção dos componentes do gás de síntese no processo de reforma seca do metano.....	96
Tabela 7.2 - Velocidades específicas das etapas de consumo do metano e produção dos componentes do gás de síntese no processo de reforma autotérmica do metano.....	97
Tabela 7.3 - Velocidades específicas das etapas de consumo do metano e produção dos componentes do gás de síntese no processo de reforma combinada do metano.....	97

LISTA DE SÍMBOLOS

SÍMBOLOS LATINOS

Símbolo	Descrição	Unidade
C	Concentração	mol/m^3
D_{mi}	Coefficiente de difusão molecular	m^2/s
D_{ax}	Dispersão axial	m^2/s
D_e	Difusividade efetiva	m^2/s
d_p	Diâmetro das partículas de catalisador	m
f_{ext}	Fração de resistência externa	-
k	Constante de velocidade da reação	$\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s};$ $((\text{m}^3)^2/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}) \text{ mol};$ $\text{m}^3/\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s}$
K	Constante de equilíbrio de adsorção	m^3/mol
K_{eq}	Constante de equilíbrio	-
k_{LS}	Coefficiente de transferência de massa líquido-sólido	$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
L	Comprimento total do reator	m
m_{cat}	Massa de catalisador	g
r	Taxa de reação	$\text{mol/kg}\cdot\text{s}$
r_{ap}	Taxa de reação aparente	$\text{mol/kg}\cdot\text{s}$
T	Temperatura	K
t	tempo	s
U_0	Velocidade intersticial do fluido	m/s
x	Comprimento	m
X	Conversão	%
Z	Variável de comprimento do leito	m

SÍMBOLOS GREGOS

Símbolo	Descrição	Unidade
γ_l	Tortuosidade do leito	
$\Delta H_{298\text{ K}}$	= 205,9	kJ/mol
ε	Porosidade do leito	-
Φ	Módulo de Thiele	-
η	Fator de efetividade	-
ρ_{cat}	Densidade do catalisador	kg/m ³

LISTA DE ABREVIATURAS

Siglas	Descrição
GN	Gás Natural
GTL	<i>Gas To Liquid Fuels Technology</i>
LPC	Laboratório de Processos Catalíticos
NDFs	<i>Numerical Differentiation Formulas</i>
RA	Reforma Autotérmica
RAM	Reforma Autotérmica do Metano
RB	Reação Reversa de Boudouard
RC	Reforma Combinada
RCM	Reforma Combinada do Metano
RS	Reforma Seca
RSM	Reforma Seca do Metano
WGS	<i>Water Gas Shift</i>

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
CAPÍTULO 1 - FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA...	19
1.1 PROCESSOS DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO.....	20
1.2 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DOS PROCESSOS DE REFORMA.....	21
1.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE.....	22
1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	24
CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA.....	26
2.1. UNIDADE DE REAÇÃO EM LEITO FIXO CATALÍTICO.....	27
2.2. ESTRATÉGIA DE AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS.....	28
2.2.1 FORMULAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO DE MASSA.....	29
2.2.2 ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES CINÉTICAS.....	30
2.3 MÉTODOS DE SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO.....	30
2.4 ESPECIFICAÇÃO DO CÁLCULO COMPUTACIONAL.....	30
CAPÍTULO 3 - MODELAGEM DOS PROCESSOS DE REFORMA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	33
3.1 EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA.....	35
3.2 EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA.....	36
3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	37
3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	38
CAPÍTULO 4 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	39

4.1 AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	40
4.2 AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO.....	40
4.3 MODELAGEM DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	42
4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	52
4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	53
 CAPÍTULO 5 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	 55
5.1. AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	56
5.2 AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO.....	56
5.3 MODELAGEM DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	59
5.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	73
5.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	73
 CAPÍTULO 6 - MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	 75
6.1 AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	76
6.2 AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO.....	76

6.3 MODELAGEM DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	78
6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	79
6.4.1 AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	79
6.5 CONCLUSÕES PARCIAIS.....	87
6.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
CAPÍTULO 7 – AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS PROCESSOS DE REFORMA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	89
7.1 INTRODUÇÃO.....	90
7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	90
7.3 CONCLUSÕES.....	98
7.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
CAPÍTULO 8 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	100
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104
ANEXOS.....	109

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

A demanda por combustíveis líquidos sintéticos via tecnologias GTL (*gas-to-liquids fuels technology*) suscita conversões crescentes do gás natural em gás de síntese. De forma adicional, busca-se uma maior produção de hidrogênio, componente do gás de síntese. Nesta direção, são empreendidas iniciativas que passam pelas tecnologias de reforma a vapor, reforma seca, reforma autotérmica, oxidação parcial e/ou a combinação desses processos para a produção de combustíveis líquidos tais como: hidrocarbonetos, metanol, gasolina natural, óleo diesel (ARMOR, MARTENAK, 2001; ROSTRUP-NIELSEN, 2002; NEMATOLLAHI *et al.*, 2011; TSYGANOK *et al.*, 2004).

A reforma a vapor do metano é, no momento, o processo de uso industrial mais empregado para a conversão do gás natural em gás de síntese. Trata-se de um processo de alta demanda energética, decorrente de seu caráter endotérmico, operando em elevadas temperaturas. De forma vantajosa, por esta rota, produz-se gás de síntese com elevadas razões de H_2/CO (3:1), indicado para alimentações dos processos de síntese da amônia, processos nas refinarias de petróleo (hidrotratamento e hidrocraqueamento) e síntese de hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch. Assim, segundo o tipo de reforma, diferentes razões H_2/CO podem ser obtidas, o que deve atender aos diferentes interesses de produção de derivados. Como é um processo que demanda um alto investimento de capital, sendo apenas para a produção do gás de síntese 70 %, ele se justifica quando é usado como uma das linhas de produção de uma refinaria, por exemplo.

As operações convencionais dos processos industriais de reforma do gás natural recorrem ao uso de reatores de leito fixo, os quais estão submetidos às inconveniências inerentes as condições de elevadas temperaturas e pressões de reação e resistências à transferência de massa e calor. Nestas condições, estes reatores estão sujeitos ao funcionamento em regimes cinéticos difusivos, apresentando baixos rendimentos na formação dos produtos e elevado consumo de matéria-prima. Sob essas condições severas de operação, os reatores de leito fixo acentuam os efeitos de desativação e envenenamento do catalisador. Situações decorrentes destas constatações podem ser testadas alternativamente através de operações em reatores de leito fluidizado, no sentido de se aplicar procedimentos que garantam maiores uniformidades de temperatura e transferência de massa em processos de reforma com funcionamentos mais próximos do regime cinético-químico (SANTOS, 2009).

No presente trabalho é dada seqüência à aplicação da reforma do metano com dióxido de carbono tendo como base a aplicação de um catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, partindo-se de avaliações cinéticas previamente estabelecidas para o referido catalisador nas mesmas condições de temperatura e pressão praticadas. Na seqüência das citadas avaliações utilizam-se mecanismos de reação para os processos de reforma, detalhados segundo as respectivas etapas reacionais, evidenciadas experimentalmente em trabalhos precedentes.

Procede-se a modelagem das operações dos processos de reforma do metano em reator de leito fixo, considerando condições isotérmicas e sob regime transiente. Elabora-se um modelo unidimensional com base nas equações de balanço de massa, admitindo escoamento convectivo com dispersão axial. Funcionamentos em regimes de difusão interna à estrutura porosa do catalisador foram levados em conta, compondo as expressões das velocidades aparentes de reação.

As soluções das equações diferenciais parciais não lineares permitem as formulações das evoluções das concentrações dos componentes dos meios reacionais e dos perfis ao longo do reator de leito fixo. Referente a estes resultados análises e avaliações estão comentadas e discutidas para as operações das reformas seca, autotérmica e combinada.

Avaliações comparativas dão margem a um estudo de possibilidades de produção de hidrogênio e/ou gás de síntese via processos de reforma, diferentes da reforma a vapor do metano.

CAPÍTULO 1 – FUNDAMENTOS E REVISÃO
BIBLIOGRÁFICA

1 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Recorre-se de forma sistemática aos processos de reforma catalítica do gás natural para a produção de gás de síntese e/ou hidrogênio. A abordagem industrial via reforma a vapor tem como alternativa, outros processos de reforma. Factíveis se situam os seguintes processos: a reforma seca com dióxido de carbono, a oxidação parcial, e as reformas autotérmica e combinada, as quais fazem uso de oxigênio e água em combinações com o dióxido de carbono.

1.1 PROCESSOS DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO.

A reforma a vapor, de corrente prática industrial, consiste na reação do metano e dos hidrocarbonetos do gás natural (GN) com vapor de água em presença de um catalisador de níquel suportado. Promove-se por esta via a produção de gás síntese, cujo processo industrial em reator de leito fixo é alimentado co GN e H₂O numa relação molar de 1:3 até 1:4, com temperatura de entrada no reator de 600°C e pressão de 1,5 até 3,0 MPa. O processo é altamente endotérmico, e se expressa segundo a equação seguinte: $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3 H_2$; $\Delta H_{298\text{ K}} = 205,9 \text{ kJ/mol}$

A reforma do metano com dióxido de carbono conhecida também como reforma seca apresenta a vantagem de permitir uma relação entre H₂/CO em torno de 1. O processo é altamente endotérmica (MO *et al.*, 2002) e requer grandes quantidades de energia: $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2 CO + 2 H_2$; $\Delta H_{298\text{ K}} = 247,1 \text{ kJ/mol}$. Abreu *et al.* (2008) avaliaram o processo em presença de um catalisador de níquel e propuseram um mecanismo para a proposição de taxas de reação, cujos parâmetros foram avaliados e validados com base em experiências realizadas em reator de leito fixo.

A oxidação parcial do metano opera um processo suavemente exotérmico representado conforme a equação seguinte: $CH_4 + 0.5 O_2 \leftrightarrow CO + 2 H_2$; $\Delta H_{298\text{ K}} = -35,9 \text{ kJ/mol}$. Fornece uma relação teórica de H₂/CO em torno de 2 para produção de gás de síntese, indicada para o processo de Fischer-Tropsch.

A reforma autotérmica (ATR), é uma combinação de reforma a vapor e de reações de oxidação parciais, sendo uma rota vantajosa para a produção de gás de síntese. Estas combinações envolvem baixas energias devido à contribuição da oxidação exotérmica do metano 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. A ATR permite a produção de gás de síntese com uma escala mais larga da relação de H_2/CO . Souza e Schmal (2005) indicam a ATR como uma tecnologia possível para as plantas industriais em grande escala. Avaliações cinético-operacionais mostraram o potencial de viabilização dos processos de reforma autotérmica do metano (SOUZA *et al.*, 2010).

A reforma combinada do metano associa de forma sinérgica a endotermicidade da reforma CO_2 e da reforma vapor com a exotermicidade da oxidação do metano, utilizando o CO_2 , H_2O e O_2 . A combinação da reforma seca com a reforma a vapor tem dois efeitos: - produzir gás de síntese com desejada relação de H_2/CO e avaliar a formação de carbono que é um problema significativo na reforma seca. Integrando a reforma vapor e a oxidação parcial com a reforma seca se poderia reduzir ou eliminar a formação de coque (SONG e PAN, 2004; MACIEL *et al.*, 2006).

1.2 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DOS PROCESSOS DE REFORMA

O equilíbrio termodinâmico de processos avaliado pela via da minimização da Energia Livre de Gibbs pode ser adotado na análise de operações de reforma. Seo *et al.* (2002) via simulação chegaram a relação vapor/metano do reator na reforma a vapor do metano em torno de 1,9. A relação melhor do ar do reator para a oxidação parcial foi 0,3. A operação da reforma autotérmica possibilitou relações de 0,29 e 0,35.

A adição do oxigênio pode suprimir a formação de carbono do equilíbrio, e com a adição de água efeito similar na redução da formação do carbono do equilíbrio ocorre e em mais baixa temperatura. Quando ambos água e oxigênio são usados na reação reforma seca, mostra-se que o oxigênio é mais eficaz em reduzir a formação do carbono do equilíbrio em altas temperaturas.

A formação do carbono é um problema importante nas reações de reforma do gás natural. Apela-se como vantagem à reforma combinada considerando seu potencial de aliviar ou até eliminar a deposição do carbono sobre os catalisadores.

Lee *et. al.* (2003) em avaliação do catalisador de Ni/Ce-ZrO₂ verificaram que formação do coque diminuiu rapidamente aumentando a relação molar do vapor. A deposição de carbono depende não somente da natureza do suporte, mas também do oxidante como o vapor ou oxigênio.

Souza e Schmal (2005) estudando a reforma autotérmica, mostraram que um aumento na relação da alimentação O₂/CH₄ aumenta não somente a conversão CH₄, mas melhora também a estabilidade do catalisador. O excesso do O₂ evita a deposição de resíduos carbonáceos sobre a superfície catalítica; entretanto, os rendimentos de H₂ e do CO diminuem também devido ao aumento da combustão total.

Liu *et. al.* (2000) adicionaram o CO₂ à oxidação parcial do metano observando que a reação altera não somente a relação de H₂/CO dos produtos, mas faz também com que a temperatura dos pontos quentes do leito do catalisador reduza significativamente. O catalisador LiLaNiO/γ-Al₂O₃ indicou uma boa estabilidade térmica e resistência excelente quanto à deposição do carbono durante a reação gás natural-CO₂-O₂ para produzir *syngas* a 850°C.

1.3 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE

Os processos de conversão de gás natural podem ser divididos em duas formas: processos de conversão direta e indireta. Os processos de conversão direta transformam o gás natural em substâncias de maior peso molecular. A rota direta tem o objetivo de produzir olefinas (etileno e acetileno), álcool (metanol) e aromáticos (benzeno, naftaleno e tolueno). Os processos de conversão indireta são aqueles que se propõem a produzir inicialmente o gás de síntese (CO+H₂) que posteriormente será utilizado na produção de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch. (FERREIRA *et. al.*, 2003; FERREIRA-APARÍCIO, 1997).

O metano pode ser convertido em gás de síntese (CO+H₂) através da reforma a vapor, reforma com CO₂, oxidação parcial ou segundo combinação delas, incluindo a reforma autotérmica do metano e a reforma combinada, que serão apresentados nos tópicos seguintes.

O gás de síntese também pode ser utilizado na produção de metanol e oxoálcoois e a partir destes, inúmeras outras substâncias (Figura 1.1). A produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese gera combustíveis com índice zero de enxofre, baixa aromaticidade, o que torna o processo interessante pelo seu baixo potencial poluidor.

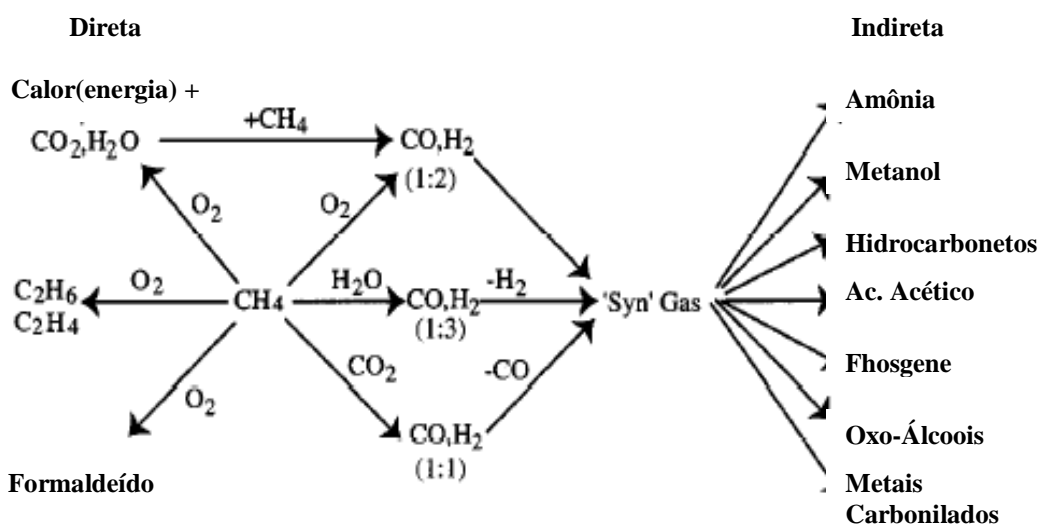


Figura 1.1 - Rota direta e indireta de conversão de gás natural (ROSS *et al.*, 1996)

A partir das diferentes razões H_2/CO do gás de síntese pode-se produzir uma grande variedade de produtos. Refere-se em Kirk & Othmer (1993), o gás de síntese produzido de três diferentes reações com metano pode ser aplicado para produzir diferentes produtos de importância industrial (Tabela 1.1).

Tabela 1.1 - Fontes de produção e aplicação do syngas (KIRK & OTHMER, 1993).

H_2/CO	Reação Global	Produtos
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	Oxo-álcoois, Policarbonetos, Formaldeído
2	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	Síntese de metanol e Fischer-Tropsch
3	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Produção de H_2 e amônia

Compondo o gás de síntese o hidrogênio revela-se cada vez mais importante na formação de derivados e para fins energéticos. Armor (1999) refletia que o hidrogênio irá se tornar a maior fonte de energia do futuro, e como hidrogênio molecular é um combustível de

queima limpa, podendo ser armazenado com gás ou como líquido através de linhas industriais; além de oferecer importante e significativa redução nas emissões de NO_x , CO e CO_2 , produtos de combustão de combustíveis fósseis.

O hidrogênio é largamente usado na produção de produtos químicos, alimentos e refinarias. Nesta última, é extremamente necessário para dessulfurização, hidrotratamento, hidrocrackeamento. Para produção de compostos químicos o hidrogênio é especialmente utilizado na síntese do toluenodiamina, peróxido de hidrogênio, síntese de amônia e metanol, aplicações farmacêuticas, hidrogenações, etc.

A necessidade de utilização de H_2 , componente principal do gás de síntese, tem indicação de aumento da demanda direta em processos de refino do petróleo e petroquímica, como hidrocrackeamento e hidrotratamento, produção de metanol, conversão de metanol à gasolina, produção de amônia e síntese de hidrocarbonetos pela reação de Fischer-Tropsch. Incentivos vêm sendo cada vez maiores para os processos de produção de combustíveis por esta via, pela qual se evitam ocorrências de substâncias com heteroátomos de S e N, causadores de emissões nocivas.

O gás de síntese utiliza o gás natural, como maior fonte de alimentação para os seus processos de produção, recorrendo ao seu conteúdo de metano. De acordo com Penã (1996), os processos que são utilizados para a produção do gás de síntese, podem ser classificados em: Oxidação Parcial Não-Catalítica; Oxidação Parcial Catalítica do Metano; Reforma convencional com vaporou com CO_2 ; Reforma Catalítica Autotérmica e Reforma Combinada do Metano.

1.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, C. A. M.; SANTOS, J. A. P.; LIMA FILHO, N. M. Kinetic evaluation of methane-carbon dioxide reforming process based on the reaction steps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 8, p. 241-248, 2008.

ARMOR, J. N.; MARTENAK, D. J. Studying carbon formation at elevated pressure. **Applied Catalysis A: General**, v. 206, p. 231-236, 2001.

FERREIRA-APARÍCIO, P. Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 148, p. 343-356, 1997.

KIRK & OTHMER **Encyclopedia of Chemical Technology**, 4ª Ed. John Wiley & Sons, New York, 1993.

LEE, S. H; CHO, W; JU, W.S.; CHO, B. H; LEE, Y. C.; BAEK, Y. S. Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether. **Catalysis Today**, v. 87, p. 133-137, 2003.

LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W. Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, p. 141–146, 2000.

MACIEL, L. J. L.; SOUZA, A. E. A. 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**, v. 167, p. 469-474, 2007.

MO, L.; FEI, J.; HUANG, C.; ZHENG, X. Reforming of methane with oxygen and carbon dioxide to produce syngas over a novel Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 3773, p. 1-8, 2002.

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

SEO, Y. S., SHIRLEY, A. KOLACZKOWSKI, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 213-225, 2002.

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

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTI-FILHO; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Kinetic-operational mechanism to autothermal reforming of methane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 4, p. 234-248, 2010.

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

CAPÍTULO 2 – METODOLOGIA

2 METODOLOGIA

O conjunto de métodos aplicados ao desenvolvimento da avaliação dos processos de reformas alternativas do metano se orienta para a elaboração da modelagem e simulação das operações em reator catalítico de leito fixo.

Os processos de reforma do metano, incluindo as reformas: seca, autotérmica e combinada, destacadas como alternativas à reforma a vapor do metano, estão avaliados para fins de produção de hidrogênio e /ou gás de síntese.

As operações dos processos são situadas com identificação de dispositivos, condições e materiais utilizados na condução das avaliações estabelecidas. As análises procedidas com base nas simulações realizadas via soluções das equações de balanço de massa dos componentes envolvidos nos processos de reforma estão representadas por evoluções e perfis de concentração.

2.1 UNIDADE DE REAÇÃO EM LEITO FIXO CATALÍTICO

Os processos estão concebidos para operar em um reator de leito fixo, contendo um leito do catalisador de níquel (Ni (5,75% em massa/gama-alumina)), formulado e testado no LPC da UFPE. O reator de leito fixo é estruturado em uma zona de pré-aquecimento e distribuição da mistura gasosa; o leito catalítico propriamente dito e a terceira zona de sustentação do leito e descarga dos produtos. Um esquema do reator está apresentado na Figura 2.1.

Os processos de reforma do metano, incluindo a reforma seca (RSM), a reforma autotérmica (RAM) e reforma combinada (RCM) operam com diferentes composições de alimentação. Os gases das misturas de alimentação foram RS: metano, dióxido de carbono e argônio; RA: metano, água, oxigênio e argônio; RC: metano, dióxido de carbono, água, oxigênio e argônio. Os gases foram alimentados em fluxo descendente, constituindo uma vazão total, segundo uma velocidade intersticial, e após contato reacional com o leito catalítico, promoveram descarga na base do reator.

A unidade opera com alimentação controlada dos gases metano, dióxido de carbono, oxigênio e água submetida à vaporização prévia. Os efluentes do reator, reagentes não consumidos e produtos, são analisador *on-line* por cromatografia de gás.

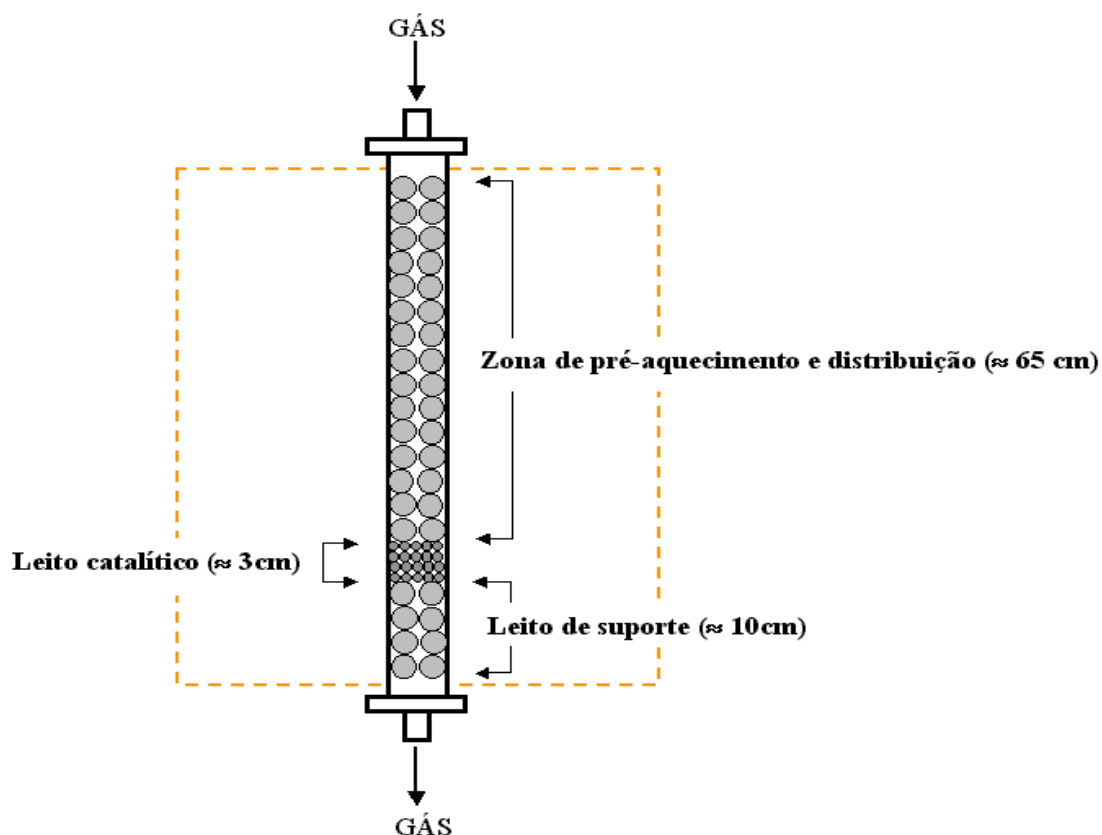


Figura 2.1 - Reator de leito fixo de processamento de reformas catalíticas do metano
Especificações do reator de leito fixo empregado na reforma seca:

Comprimento da altura total do leito	78,0 cm
Altura do leito catalítico:	3,0 cm
Diâmetro interno do reator	2,2 cm
Tipo do aço:	316 S

2.2 ESTRATÉGIA DE AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS

Procedendo-se à modelagem dos processos de reforma do metano em reator catalítico de leito fixo, as equações de balanço de massa para as operações isotérmicas, permitiram segundo suas soluções em regime transiente a avaliação do comportamento dos processos em termos de evoluções e dos perfis de concentrações dos reagentes e produtos.

Destacando os rendimentos em hidrogênio, as razões H_2/CO e as produções de carbono, foi possível se proceder a um estudo comparativo dos três processos de reforma do metano operados no reator de leito fixo.

2.2.1 FORMULAÇÃO DAS EQUAÇÕES DE BALANÇO DE MASSA

Os procedimentos utilizados para a elaboração do modelo matemático que descreve os comportamentos dos componentes dos processos de reforma do metano consideram as seguintes hipóteses e condições:

- operações isotérmicas em regime transiente;
- estimação do parâmetro de escoamento, coeficiente de dispersão axial, como função da velocidade superficial da mistura gasosa;
- introdução nas equações do modelo dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção, previamente estimados em trabalhos experimentais no LPC da UFPE, e referenciados;
- introdução nas equações do modelo dos parâmetros de transferência de massa (D_{ei} , k_{mi}) estimados nas condições de operação praticadas.

A modelagem dos diversos processos de reforma, operando em reator tubular de leito fixo, fornece equações diferenciais, por componente, como apresentada na Equação 2.1. O número de componentes delimita quantas equações compõem o sistema. As condições de contorno e inicial são apresentadas nas Equações 2.2 e 2.3, respectivamente.

$$-U_0 \frac{\partial C_i}{\partial x} + D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{(1-\varepsilon)}{\varepsilon} \rho_{cat} r_{ap,i} = \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (2.1)$$

$$(t = t, x = 0) \Rightarrow C_i^+ = C_i^- - \frac{D_{ax}}{U_0} \frac{dC_i}{dx} \quad (2.2)$$

$$(t = t, x = L) \Rightarrow \frac{dC_i}{dx} = 0$$

$$(t = 0, x = x) \Rightarrow C_i = 0 \quad (2.3)$$

nas quais U_0 (m/s) é a velocidade superficial do fluido, C_i (mol/m³) é a concentração do componente i , x (m) é o comprimento, D_{ax} (m²/s) é a dispersão axial no leito, ε é a porosidade do leito, ρ_{cat} (kg/m³) é a densidade do catalisador, $r_{ap,i}$ (mol/kg.s) é a taxa de reação do componente i , L (m) é o comprimento do reator e t (s) é o tempo.

2.2.2 ESTABELECIMENTO DAS CONDIÇÕES CINÉTICAS

As condições de funcionamento do catalisador e do processo no que diz respeito aos regimes cinéticos foram quantificadas na sequência:

- cálculo do módulo de Thiele;
- cálculo da fração de resistência à transferência de massa externa ao catalisador.

2.3 MÉTODOS DE SOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO

O método de resolução do sistema de equações obtido para as diversas reformas do metano. A discretização em termos do tempo e espaço possibilita a resolução das equações de forma simultânea. Avanços no tempo são seguidos de uma completa obtenção dos valores pontuais de concentração ao longo do corpo do reator. Uma discretização espacial de segunda ordem, por meio de diferenças finitas, é aplicada a componente de espaço, enquanto que um método baseado na diferenciação numérica (*numerical differentiation formulas*, NDFs) fornece soluções para a concentração ao longo do tempo.

As equações componentes do sistema não são independentes entre si. Sua relação se encontra estabelecida dentro das diversas taxas de reação. Portanto, a resolução do sistema carece de que o resultado seja obtido de forma simultânea para todos os componentes, para variações no espaço e no tempo.

2.4 ESPECIFICAÇÃO DO CÁLCULO COMPUTACIONAL

As soluções das equações do modelo são obtidas por aplicação do método das linhas. Este se baseia na discretização espacial parcial, onde espaço e tempo são discretizados e resolvidos em iterações simultâneas. Para cada avanço no tempo, todos os pontos ao longo do espaço são percorridos. A discretização a partir das diferenças finitas de segunda ordem foi utilizada para obtenção dos perfis de concentração ao longo do reator. O método baseado na diferenciação numérica (NDFs) foi utilizado para obtenção das evoluções.

A aproximação de equações diferenciais por uma forma discreta, a partir do método das diferenças finitas possibilita a resolução quando a forma analítica não é possível. As equações pertencentes ao sistema, incluindo as condições de contorno e iniciais, são modificadas e

adaptadas a utilização no método. A complexidade do presente sistema de equações, devido às diversas interações entre os componentes, carece desse tratamento. As diversas aproximações, utilizando o método, são apresentadas nas Equações 2.4 e 2.5, respectivamente. Esse método de discretização foi utilizado exclusivamente para avaliações no espaço, no presente caso.

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = \frac{C_{i,k-1} - 2C_{i,k} + C_{i,k+1}}{\Delta x^2} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial C}{\partial x} = \frac{C_{i,k} - C_{i,k-1}}{\Delta x} \quad (2.5)$$

A diferenciação numérica baseia-se na expansão das diversas derivadas em série de Taylor, com posterior obtenção da solução. A diferenciação em termos do ponto central é usada para obtenção da derivada. Um esquema de obtenção das derivadas é apresentado na Equação 2.6. O presente método foi aplicado apenas para avaliação da concentração no tempo.

$$\begin{aligned} C_i(t_0 + \Delta t) &= C_i(t_0) + \Delta t \frac{dC_i(t_0)}{dt} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{d^2 C_i(t_0)}{dt^2} + \frac{1}{6} \Delta t^3 \frac{d^3 C_i(t_0)}{dt^3} + \frac{1}{24} \Delta t^4 \frac{d^4 C_i(t_0)}{dt^4} \\ C_i(t_0 - \Delta t) &= C_i(t_0) - \Delta t \frac{dC_i(t_0)}{dt} + \frac{1}{2} \Delta t^2 \frac{d^2 C_i(t_0)}{dt^2} - \frac{1}{6} \Delta t^3 \frac{d^3 C_i(t_0)}{dt^3} + \frac{1}{24} \Delta t^4 \frac{d^4 C_i(t_0)}{dt^4} \end{aligned} \quad (2.6)$$

$$\frac{dC_i(t_0)}{dt} = - \frac{3C_i(t_0 - \Delta t) - 3C_i(t_0 + \Delta t) + \Delta t^3 \frac{d^3 C_i(t_0)}{dt^3}}{6\Delta t}$$

O número de intervalos de avaliação é definido com base no número de pontos desejados para a malha que compõe o reator. Esses intervalos de avaliação são definidos tanto para o espaço quanto para o tempo. Os intervalos no espaço e no tempo são definidos conforme as Equações 2.7 e 2.8.

$$\Delta x = \frac{L}{n-1} \quad (2.7)$$

$$\Delta t = \frac{tn}{n_t - 1} \quad (2.8)$$

nas quais Δx (m) é o intervalo no espaço, n é o número de intervalos no espaço, Δt (s) é o intervalo de tempo, t_n (s) é o tempo de avaliação e n_t é o número de intervalos no tempo. A Figura 2.2 ilustra de forma simplificada as etapas de cálculo seguidas pelo método das linhas. Cada avanço no tempo é seguido pelo cálculo de todos os perfis de concentração no espaço, continuando até que todos os pontos pré-estabelecidos no tempo sejam percorridos.

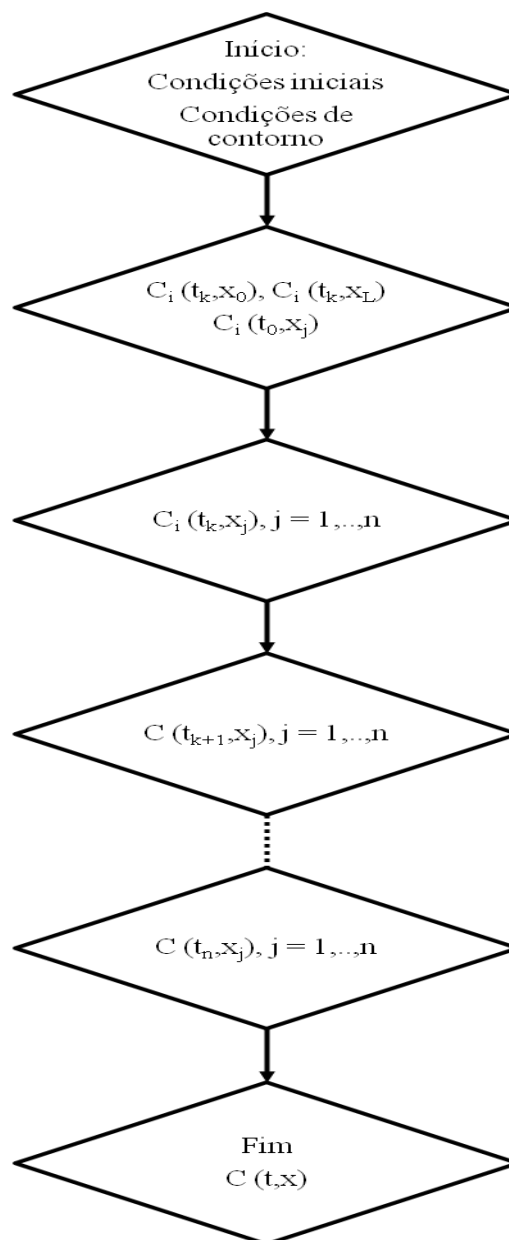


Figura 2.2 - Algoritmo de cálculo a partir do método das linhas.

CAPÍTULO 3 – MODELAGEM DOS PROCESSOS
DE REFORMA DO METANO EM REATOR DE
LEITO FIXO

3 MODELAGEM DAS OPERAÇÕES DOS PROCESSOS DE REFORMA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

O modelo elaborado para a representação do comportamento do processo heterogêneo recorre às equações de balanço de massa distintas para o fluido e para a partícula do catalisador sólido.

O modelo aplicado é do tipo unidimensional heterogêneo, considerando dispersão axial e funcionamento em regime difusivo. Para operações em regimes transientes tem-se para cada espécie i:

$$\varepsilon D_{axi} \frac{d^2 C_i}{dZ^2} - u \frac{dC_i}{dZ} + (1 - \varepsilon) \rho_{cat} r_{api} = \varepsilon \frac{dC_i}{dt} \quad (3.1)$$

A velocidade de reação aparente (r_{api}) inclui em seu contexto os efeitos de transferência de massa externo e interno à partícula do catalisador. De modo quantitativo esses efeitos estão incluídos via fator de efetividade (η_i). D_{axi} representa o coeficiente de dispersão axial para um dado componente (i) da mistura reacional, sendo u_i a velocidade intersticial, sendo $u = U_o/\varepsilon$. Para o cálculo do coeficiente de dispersão axial recomenda-se seu uso como uma função da velocidade superficial (RUTHVEN, 1984) proposta pela seguinte expressão:

$$D_{ax} = \gamma_1 D_m + 2\gamma_2 r_p u_i \quad (3.2)$$

em que D_{mi} é o coeficiente de difusão molecular do componente, r_p o raio da partícula e u_i a velocidade intersticial. O termo de tortuosidade do leito, γ_1 , como uma função da porosidade do leito é fornecido por:

$$\gamma_1 = 0,45 + 0,55\varepsilon \quad (3.3)$$

3.1 EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA

Ocorrendo resistência difusiva ao transporte dos componentes reacionais dentro da estrutura porosa do catalisador, a taxa de reação aparente resultante torna-se menor que a aquela atuando na superfície do sólido. Desta forma, o fator de efetividade representa a razão entre a taxa de reação global, ou seja, considerando a resistência à difusão interna, e a taxa de reação admitindo que a concentração em toda a superfície catalítica seja igual à concentração da superfície externa do grão de catalisador. Assim tem-se:

$$\eta_j = \frac{r_{i,ap}}{r_{i,s}} \quad (3.4)$$

A definição acima mostrada para o fator de efetividade exige o conhecimento da taxa de reação global (ou aparente) e da taxa de reação na superfície, sendo necessária uma determinação experimental destas taxas. Uma segunda definição que possibilita a avaliação teórica do parâmetro em análise é apresentada por Froment e Bischoff (1990), expressa por:

$$\eta_i = \frac{D_{e,i} \left(\frac{dC_i}{dy} \right)_{y=R}}{L r_{i,s} \rho_{cat}} \quad (3.5)$$

O perfil de concentração na partícula permite avaliar o termo do gradiente de concentração na superfície que aparece na Equação 3.5, e conhecendo-se a taxa de reação é possível avaliar o fator de efetividade.

No sentido de quantificar os efeitos de difusão interna nos poros da partícula esférica, um balanço de massa no interior da estrutura porosa pode ser elaborado assim expresso:

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{i,ef} \frac{dC_i}{dr} \right) = R_i \quad (3.6)$$

A solução da equação diferencial se expressa como $C_i = f(r, \Phi_i)$, em que Φ_i é o módulo de Thiele, $\Phi_i = (r_i L^2 / D_{ie} C_i)^{1/2}$. Valores de Φ_i próximos de zero indicam regime

cinético-químico, enquanto valores superiores a aproximadamente 2,5 implicam em regimes cinético-difusivos. Entre esses dois regimes se estabelece o regime intermediário.

As condições de contorno são as seguintes:

– em $r = R$; na superfície externa do catalisador, $C_i = C_{i,s}$ identificada com a concentração no seio do fluido;

– em $x = 0$; no centro do grão de catalisador, sob condição de simetria, $(dC_i/dy) = 0$

Se ocorre limitação devido a lenta transferência de massa na camada externa ao grão de catalisador, em ordens de grandeza da limitação imposta pela difusão interna, acrescenta-se, em substituição à primeira condição, a seguinte condição de contorno:

- em $x = R$, $k_{c,i} (C_{i,b} - C_{i,s}) = D_{e,i} (dC_i/dy)_{x=R}$.

De acordo com a definição do fator de efetividade para cada componente, a solução da Equação 3.4 fornece a derivada $dC_i/dy]_{y=R}$, garantindo a quantificação do quociente segundo a expressão da Equação 3.5. No limite quando $\lim n_i \rightarrow 0$, o regime sendo francamente difusivo intraparticular, $n_i \approx 1/\Phi_i$, tendo-se o módulo de Thiele (Φ_i) calculado por $\Phi_i = (r_{is}L^2/De_iC_i)^{1/2}$.

3.2 EFEITO DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA

Avaliar possíveis efeitos das resistências à transferência de massa externa sobre a taxa global de reação em um processo catalítico requer considerar a transferência de massa do seio da fase gasosa para a superfície do catalisador que pode ser expressa pela lei de Fick.. Assim o fluxo mássico de um dado componente pode ser dado por:

$$Q_i = k_{c,i} (C_{i,b} - C_{i,s}) \quad (3.7)$$

Onde $C_{i,b}$ e $C_{i,s}$ são as concentrações no seio do gás e na superfície do catalisador respectivamente. Considerando Q_i ($\text{mol}/\text{m}^2\text{s}$) e r'_{api} ($\text{mol}/\text{m}^3\text{s}$), tem-se $Q_i = r'_{api} \cdot L_c$ em situação de regime estacionário entre a transferência de massa externa e a reação química aparente (r'_{api}) medida na região externa do catalisador. Decorre da igualdade admitida que, $k_{c,i}(C_i - C_{i, \text{sext}}) = r'_{api} \cdot L_c$ e $(C_i - C_{i, \text{sext}})/C_i = r'_{api} \cdot L_c / k_{c,i} C_i$

A expressão obtida permite definir a fração de resistência externa ($f_{\text{ext},i}$), assim definida.

$$f_{\text{ext},i} = (C_i - C_{i,\text{sext}})/C_i \quad (3.8)$$

ou

$$f_{\text{ext},i} = r'_{\text{api}} \cdot L_c / k_{c,i} C_i \quad (3.9)$$

Valores de $f_{\text{ext},i}$ superiores a 5% indicam limitações pela transferência de massa externa.

O coeficiente de transferência de massa, $k_{c,i}$, pode ser determinado utilizando correlações específicas, das quais aquela de Ranz e Marshall (1952) é uma das mais

conhecidas, onde número de Sherwood dado por: $Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}}$

Sendo d_p o diâmetro da partícula e D_{AB} a difusividade da substância em questão.

Assim: (3.10)

$$Sh = 2 + 0,6(Re)^{1/2} Sc^{1/3}$$

Sendo Re número de Reynolds ($Re = \frac{\rho g u d_p}{\mu}$) Sc o número de Schmidt ($Sc = \frac{\nu}{D_{AB}}$).

3.3 CONCLUSÕES PARCIAIS

Com vistas à aplicação do modelo elaborado para processos de reforma para operação em reator de leito fixo, foi possível considerar condições que possam ser adotadas em diferentes regimes cinéticos de funcionamento do catalisador.

Em regime cinético químico a taxa de reação aparente r_{api} , expressa por $\eta_i \cdot r_i$ estará formulada como r_i , visto que $\eta_i \approx 1$. Em regime cinético difusivo com $\eta_i = 1/\Phi_i$, constará $r_{\text{api}} = [1/\Phi_i] \cdot r_i$, ou seja $r_{\text{api}} = [L^2/D_e C_i]^{-1/2} r_i^{1/2}$. Ocorrendo controle pela difusão interna e pelas interações na superfície do catalisador estará indicada $r_{\text{api}} = [\eta_i \cdot f(\Phi_i)] \cdot r_i$. Interferências da transferência de massa externa estarão destacadas em η_i , sob efeitos da vazão do fluido em escoamento intersticial no leito fixo catalítico.

3.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Editora Livros Técnicos e Científicos (LTC), 3. ed., 1999.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. John Wiley & Sons, 2. ed., 1990.

KIRK & OTHMER **Encyclopedia Of Chemical Technology**. 4. ed. John Wiley & Sons, New York, 1993.

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

RANZ, W. E. e MARSHALL Jr., W. R. Evaporation from drops. **Chemical Engineering Progress**, v. 48, p. 141-146 e p. 173-180, 1952.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, 1984.

CAPÍTULO 4 – MODELAGEM E SIMULAÇÃO
DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO
METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM
REATOR DE LEITO FIXO

4 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO

4.1 AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO

A reforma do metano em presença do dióxido de carbono em reator de leito fixo foi abordada segundo a metodologia de predição do comportamento do processo considerando aspectos envolvendo os efeitos das variáveis operacionais, destacando suas influências devido ao escoamento, às transferências de massa, à adsorção e à reação considerando os diversos estudos precedentes (EDWARDS 1995; FROMENT, 2000; ROSS *et al.*; ROSTRUP-NIELSEN, 2002; e BAK HANSEN, 1993; XU *et al.*, 2011). Os parâmetros representativos dos fenômenos incluídos nas operações foram introduzidos nos cálculos das soluções das equações de modelo.

4.2 AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

Etapas possíveis de ocorrência de processos de reforma são objeto de detalhamento, servindo de base a proposições de mecanismos segundo evidências experimentais. Segundo Mark *et al.* (1997) a reforma seca do metano envolve um conjunto de etapas de reação, as quais estão relacionadas a seguir (Tabela 4.1).

Tabela 4.1 - Conjunto de reações que compõem a reforma do metano com CO₂.

Reação	Descrição	
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	Reação reversa de água-gás-shift	(a)
$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	Metanação	(b)
$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	Reforma a vapor do metano	(c)
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Reação reversa de Boudouard	(d)
$CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	Decomposição do metano	(e)
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	Gaseificação do carbono	(f)

Dois grupos de reações estequiometricamente independentes podem ser considerados. Abreu *et al.* (2008) modelaram o comportamento cinético do processo de reforma do metano com CO₂ utilizando as reações (a), (d) e (f). Nas suas condições de reação praticadas (> 973 K, 1,0 bar), a reação reversa de Boudouard, heterogênea não catalítica (etapa d) é praticamente irreversível. A reação reversa de *water gas-shift* (etapa a) se mostra homogênea. As reações do modelo podem ser representadas como estão relacionadas na Tabela 6.

Tabela 4.2 - Conjunto de reações utilizadas no modelo (Abreu et al., 2008).

Reação	Característica	
(1) $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	Homogênea (reversa water-gas-shift)	(a)
(2) $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Heterogênea não catalítica (reversa Boudouard)	(d)
(3) $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	Decomposição catalítica (Dissociação por adsorção)	(f)

As taxas de reação correspondentes, propostas por Abreu *et al.* (2008), assim se expressaram:

$$r_{CO_2}' = k_2 \left(C_{CO_2} C_{H_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (a) \quad (4.1)$$

$$r_{CO_2}' = k_3 C_{CO_2} \quad (d) \quad (4.2)$$

$$r_{CH_4}' = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (f) \quad (4.3)$$

As constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de adsorção avaliadas pelos autores, em três temperaturas praticadas, estão relacionadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Condições: Ni (4.82%)/ γ - Al_2O_3 ; 1.00 bar. (Abreu *et al.*, 2008).

Parâmetro	1023 K	1073 K	1123 K
k_1 (mol/gs)	$(6,79 \pm 0,18) \times 10^{-4}$	$(2,51 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	$(8,61 \pm 0,26) \times 10^{-3}$
k_2 (mol/gs)	$(9,89 \pm 0,29) \times 10^{-6}$	$(6,33 \pm 0,18) \times 10^{-5}$	$(3,83 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
k_3 (mol/gs)	$(3,94 \pm 0,11) \times 10^{-4}$	$(7,58 \pm 0,23) \times 10^{-4}$	$(1,32 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
K_{CH_4} (m^3/mol)	$(6,47 \pm 0,19) \times 10^{-3}$	$(2,42 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	$(1,12 \pm 0,03) \times 10^{-3}$

A constante de equilíbrio da reação reversa de *water gas-shift* assim se apresenta como uma função da temperatura:

$$K_{eq} = \exp(-6.31 \times 10^{-2} - 1.86 \times 10^{-7} \ln(T) + 2.11 \times 10^{-4} T + \frac{9.37 \times 10^{-1}}{T} - \frac{5.44 \times 10^{-6} (T - 298.15)}{T^2}) \quad (4.4)$$

4.3 MODELAGENS DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO

O modelo elaborado para a representação do comportamento do processo heterogêneo recorre às equações de balanço de massa distintas para o fluido e para a partícula.

O modelo aplicado é do tipo unidimensional heterogêneo, considerando dispersão axial e funcionamento em regime difusivo. Para operações transientes tem-se para cada espécie i ($i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$) e fazendo $u = U_0/\varepsilon$, temos:

$$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \rho_{cat} r_{i,ap} = \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (4.5)$$

As equações elaboradas estão escritas a seguir para cada componente do meio reacional:

$$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_{\text{CH}_4}}{\partial Z^2} - u \frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial Z} + (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \eta_{\text{CH}_4} \left(\frac{k_1 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}}{1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}} \right) = \varepsilon \frac{\partial C_{\text{CH}_4}}{\partial t} \quad (4.6)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_{\text{CO}_2}}{\partial Z^2} - u \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial Z} + (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \eta_{\text{CO}_2} \left(k_3 C_{\text{CO}_2} + k_2 (C_{\text{H}_2} C_{\text{CO}_2} - \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{eq}}) \right) = \varepsilon \frac{\partial C_{\text{CO}_2}}{\partial t} \quad (4.7)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{d^2 C_{H_2}}{dZ^2} - u \frac{dC_{H_2}}{dZ} + \rho_{cat} (1 - \varepsilon) \left(2\eta_{CH_4} \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + k_2 \eta_{CO_2} (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = \varepsilon \frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} \quad (4.8)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial Z^2} - u \frac{\partial C_{CO}}{\partial Z} + (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \eta_{CO} \left(2k_3 C_{CO_2} + k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = \varepsilon \frac{\partial C_{CO}}{\partial t} \quad (4.9)$$

$$\varepsilon D_{ax} \frac{\partial^2 C_{H_2O}}{\partial Z^2} - u \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial Z} + (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \eta_{H_2O} \left(k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right) = \varepsilon \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} \quad (4.10)$$

Com as seguintes condições de contorno:

Para $t = 0$; todo z , $C_i(0) = 0$

Para $Z=0$, qualquer t , $C_i(0^-) = -\frac{D_{ax}}{U} \left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right) + C_i(0^+)$ (4.11)

Para $Z=L$, qualquer t , $\begin{cases} C_i(L^-) = C_i(L^+) \\ \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \end{cases}$ ou (4.12)

A partir da discretização do sistema de equações diferenciais proposto em diferenças finitas, e resolução pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem (KREYSZIG, 1999), cujas rotinas se encontram no ANEXO II, foi possível obter as evoluções e os perfis de concentração dos reagentes e produtos presentes no meio reacional do processo de reforma seca.

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presente avaliação das operações transientes em reator de leito fixo integral foi desenvolvida para as condições e resultados obtidos por Abreu *et al.* (2008) em sua análise da cinética da reforma seca do metano, assim detalhadas:

- temperatura do reator: 750 °C (1023 K), pressão: 1,013 x 10⁵ Pa
- ε , porosidade do leito, 0,67 %
- D_{ax} , coeficiente de dispersão axial, 7,89 x 10⁻⁴ m²/s
- t_n tempo de análise, 4 s

- $u = U_0/\varepsilon$, velocidade intersticial, 0,6579 m/s

- ρ_{cat} , densidade do sólido, 2300 kg/m³

- d_p , diâmetro da partícula, 2×10^{-3} m

- concentrações iniciais de alimentação:

$$C_{\text{CH}_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{\text{CO}_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{\text{CO}} = 0 \text{ mol/m}^3$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}} = 0 \text{ mol/m}^3$$

- parâmetros do modelo cinético da reação da reforma do metano com dióxido de carbono para as condições acima expressas:

$$1. \quad k_1 \text{ (mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s)} \quad (6,79) \times 10^{-4}$$

$$2. \quad k_3 \text{ (m}^3\text{/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s)} \quad (3,94) \times 10^{-4}$$

$$3. \quad k_2 \text{ ((m}^3\text{)}^2\text{/g}_{\text{cat}}\cdot\text{smol)} \quad (9,89) \times 10^{-6}$$

$$4. \quad K_{\text{CH}_4} \text{ (m}^3\text{/mol)} \quad (6,47) \times 10^{-3}$$

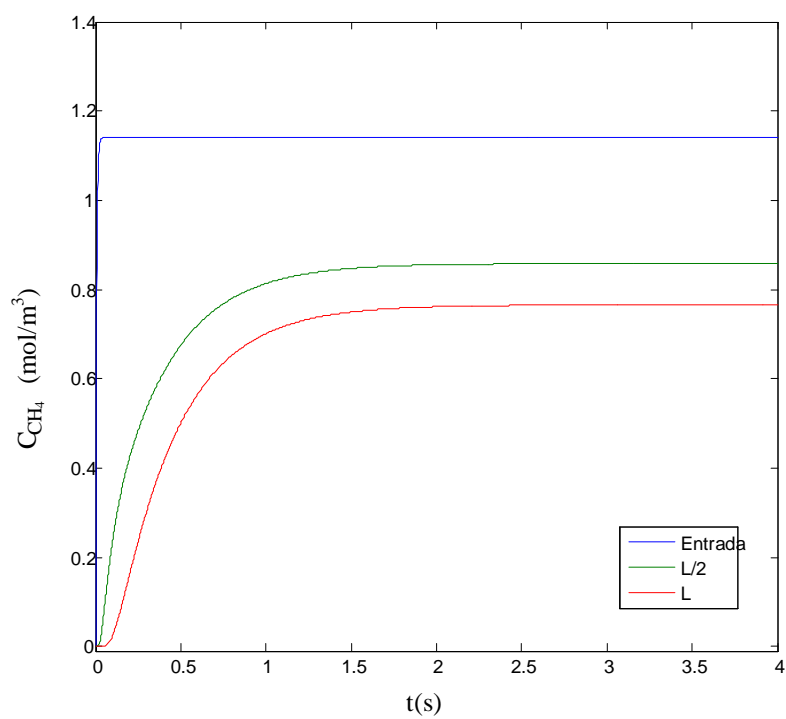
Os resultados das simulações do comportamento do processo de reforma seca do metano em reator de leito fixo foram expressos para os componentes presentes no meio reacional em termos das evoluções (C_j versus t) e segundo dos perfis de concentração (C_j versus Z).

Referenciando-se às reações indicadas na tabela 4.2 tem-se para cada componente envolvido as etapas correspondentes em termos de consumo e produção (Tabela 4.4):

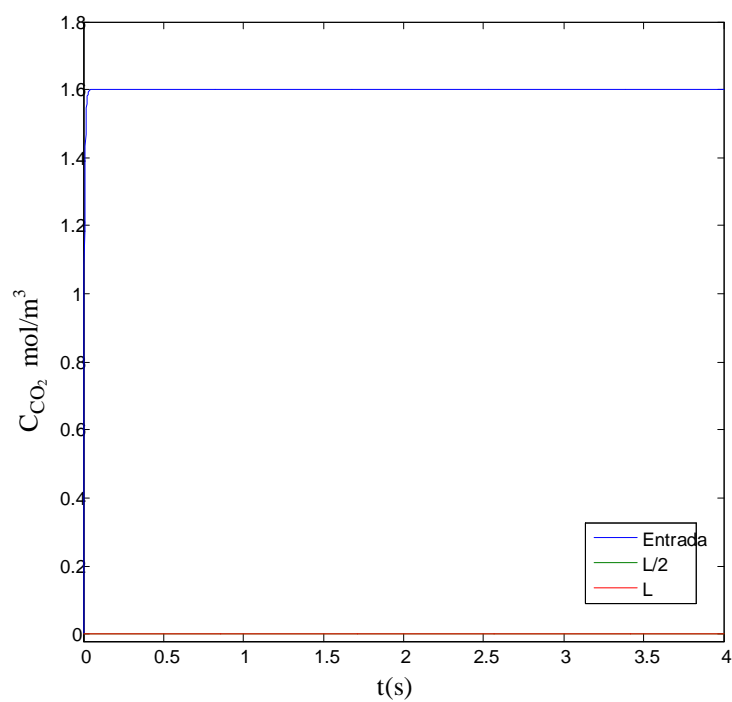
Tabela 4.4 - Etapas de consumo e produção dos componentes do processo de reforma seca.

Componente	Consumo	Produção
CH ₄	Etapa-3	--
CO ₂	Etapa-1-2	--
H ₂	Etapa-1	Etapa-3
CO	--	Etapa1-2
H ₂ O	--	Etapa-1
C	Etapa-2	Etapa-3

Na sequência estão apresentadas nos termos citados as evoluções para os reagentes, nas Figuras 4.1 e para os produtos nas Figuras 4.2.

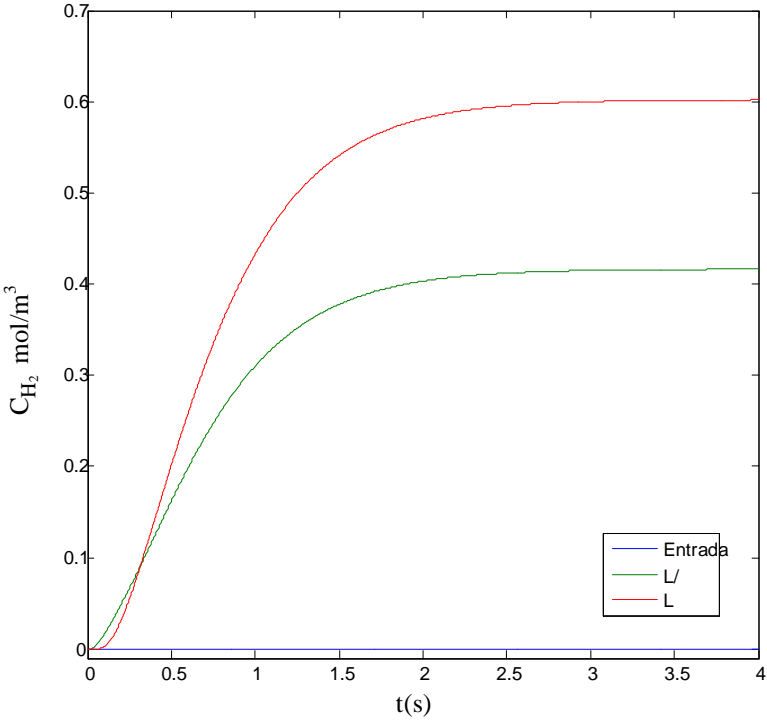


(a)

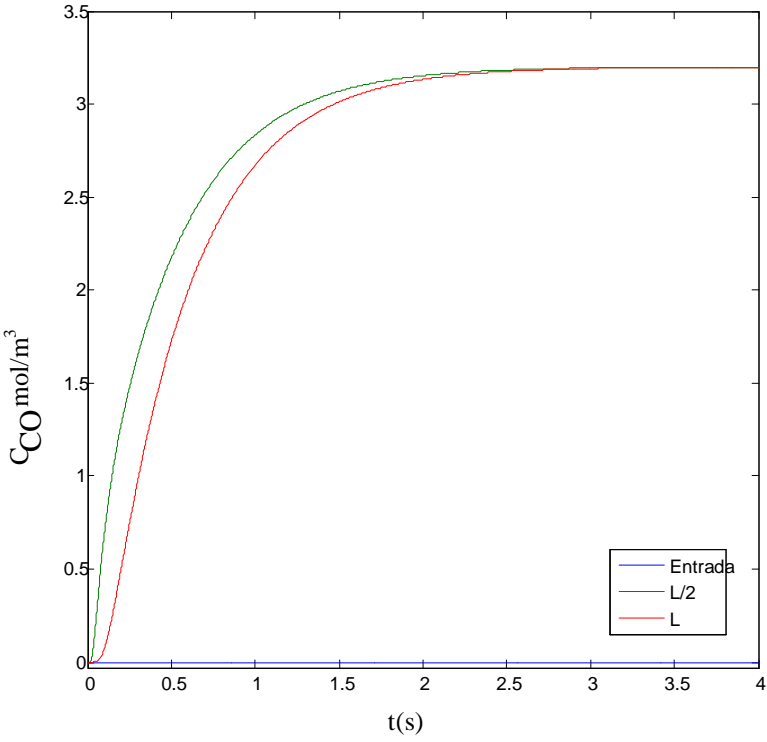


(b)

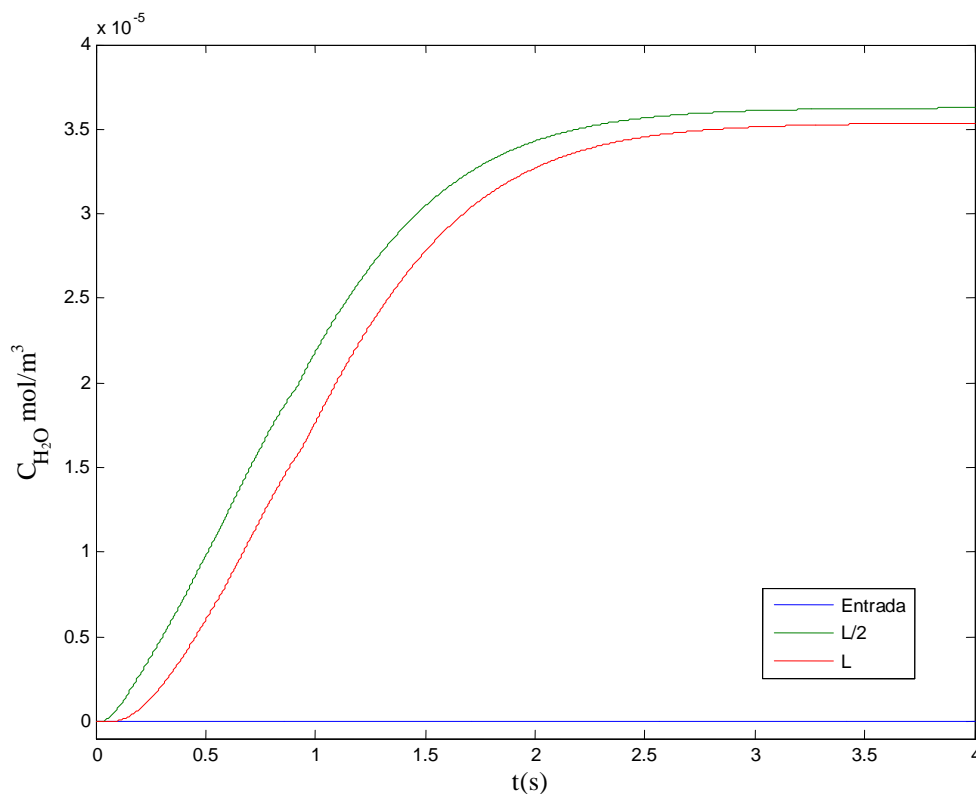
Figura 4.1 - Evoluções das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (6,4% em massa)/ γ -Alumina, 1023 K, 1,0 bar.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.2 - Evolução das concentrações dos produtos hidrogênio (a), monóxido de carbono (b) e água (c). Condições: Cat. Ni (6,4% em massa)/ γ -Alumina, 1023 K, 1,0 bar.

As evoluções das concentrações dos reagentes e produtos foram avaliadas em três posições ao longo da altura do reator de leito fixo: $z = 0$, $L/2$, L , sendo L o a altura do leito, que são apresentadas a seguir.

Para a análise das evoluções das concentrações do metano e do dióxido de carbono partiu-se de uma concentração inicial de $1,14 \text{ mol/m}^3$ e $1,60 \text{ mol/m}^3$ respectivamente. As soluções das equações do modelo, para estes casos, indicam como resposta: na posição $L/2$ o estado estacionário já estava estabelecido após 1,5s, sendo a concentração do metano $0,85 \text{ mol/m}^3$. Na saída do reator, na posição L , o regime também se estabeleceu aos 1,5s a uma concentração de $0,75 \text{ mol/m}^3$. O metano sofre uma dissociação catalítica, sendo o carbono depositado sobre o suporte catalítico, além de ocorrer uma produção de hidrogênio. O reator também é alimentado com uma corrente de dióxido de carbono com uma concentração de $1,60 \text{ mol/m}^3$. Este é consumido em duas reações paralelas, uma, a reação reversa de Boudouard (RB), quando reage com o carbono anteriormente produzido e depositado sobre o suporte catalítico formando CO, (monóxido de carbono), e outra através da reação reversa de *water-gás shift* (RWGS), produzindo CO e H_2O . Em condições operacionais acima de 700°C ,

segundo as curvas de Ellingham, nota-se que se intensifica a reação inversa de Boudouard com o consumo de CO_2 .

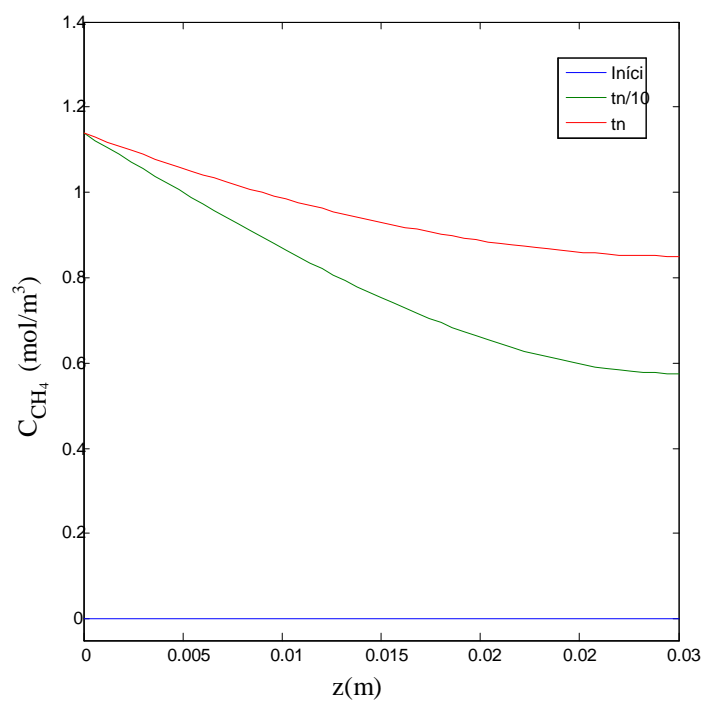
As constantes de velocidade das etapas reacionais mostram que a RWGS é lenta e a RB é da mesma ordem de grandeza da reação dissociativa do metano. Isto indica que o CO_2 será principalmente consumido pela RB, conduzindo a uma produção de água muito baixa, na ordem de 10^{-5} , como indica a Figura 4.2c. O estado estacionário se estabelece após 2,7 s e a concentração tanto em L/2 quanto em L são as mesmas, isto é, $13,8 \times 10^{-5}$. Esta não alteração das concentrações é justificada pela ausência de CO_2 já em L/2.

A concentração de metano na saída mostra que apenas 47 % são consumidos no reator, isto em consequência da ausência de CO_2 residual antes da saída do leito catalítico. A baixa concentração de CO_2 na alimentação, $1,60 \text{ mol/m}^3$, justifica o consumo total de CO_2 já na posição L/2. Então, podemos presumir que a partir de L/2 os depósitos de carbono devem crescer, reduzindo a atividade do catalisador e em consequência a dissociação do metano.

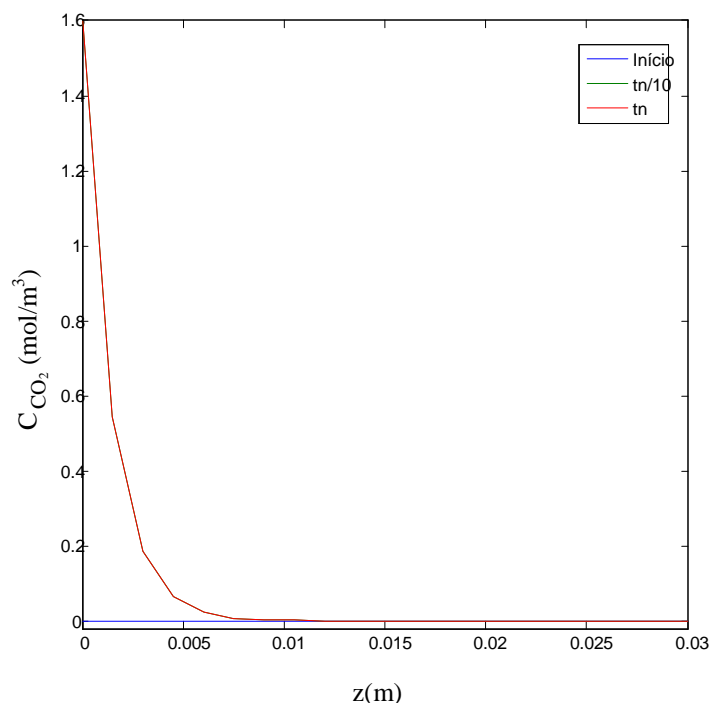
O hidrogênio é produzido assim que metano entra no reator Figura 4.3a. Em L/2 a sua produção entra em estado estacionário após 2,5 s com uma concentração de $4,2 \text{ mol/m}^3$ e na saída, posição L, a concentração é de $6,0 \text{ mol/m}^3$. Seu crescimento mostra-se em evolução, certamente devido à ausência de CO_2 e principalmente devido ao fato de, apesar de o catalisador estar sendo coberto por carbono, o catalisador continua ativo.

A análise da evolução da produção do CO, Figura 4.3b, indica mais uma vez ausência de CO_2 . Pois sua concentração em estado estacionário, em L/2, foi $3,2 \text{ mol/m}^3$ e a partir daí a não sofreu mais alterações, sendo este também o valor em L.

Os perfis simulados dos reagentes e produtos, em três tempos de amostra (Início, $t_n/10$, t_n) estão representados nas Figuras 4.3, para os reagentes, e para os produtos nas Figuras 4.4

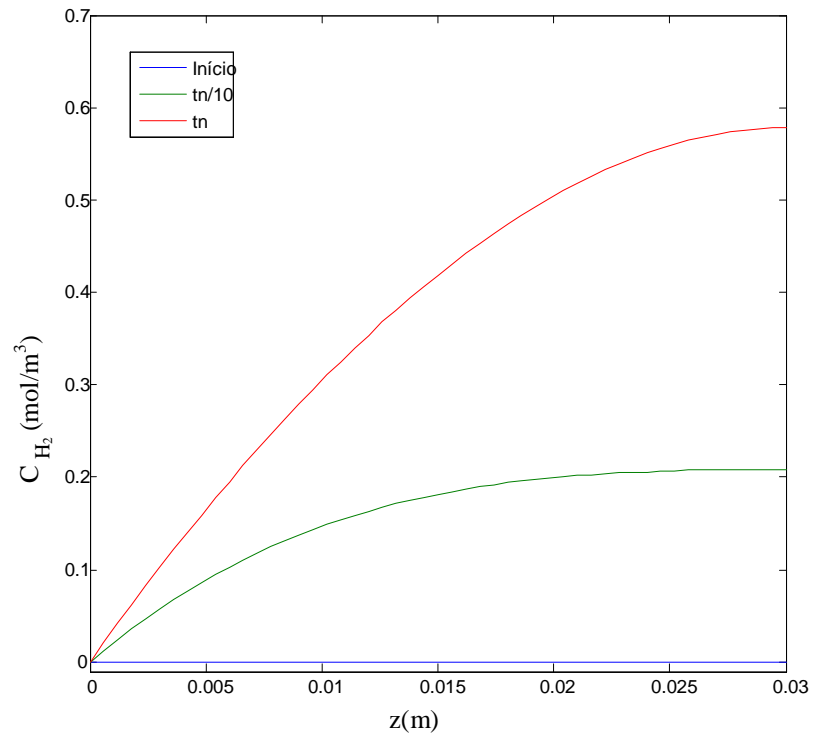


(a)

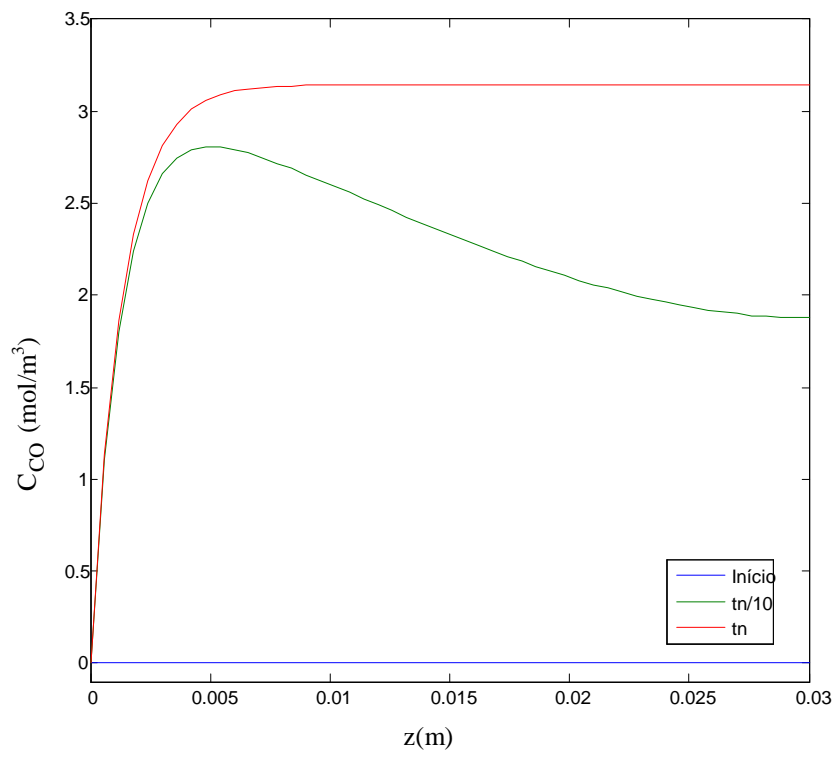


(b)

Figura 4.3 - Perfis das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (6,4% em massa)/ γ -Alumina, 1023 K, 1,0 bar.



(a)



(b)

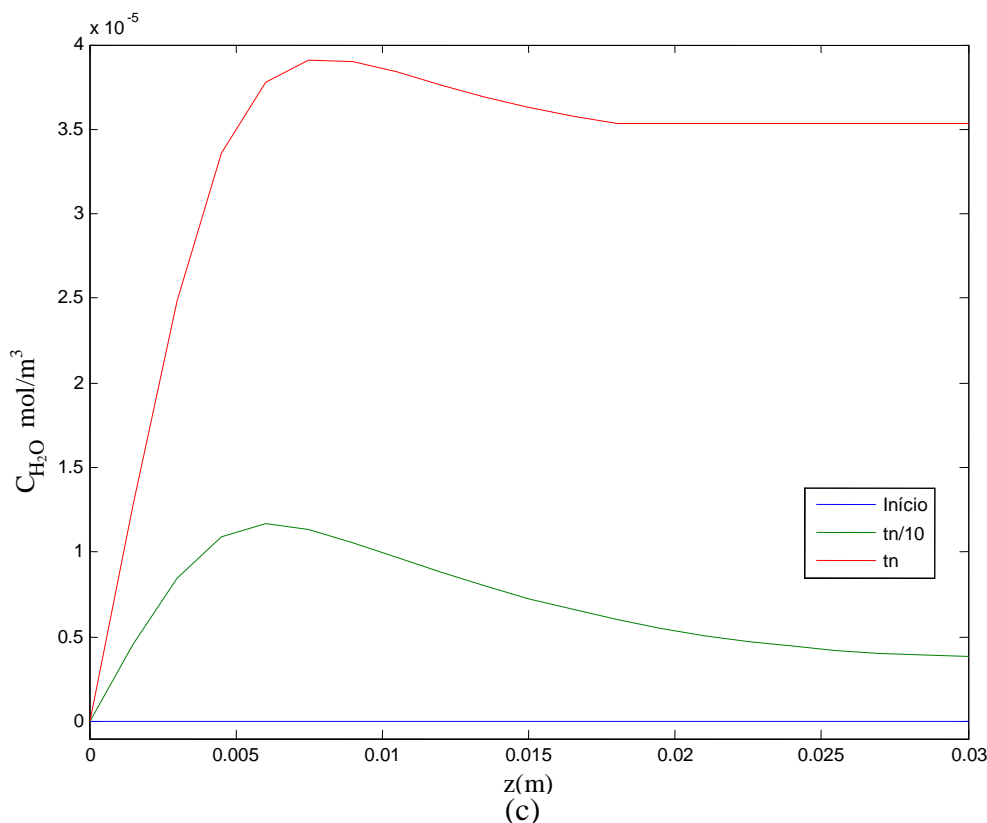


Figura 4.4 - Perfis das concentrações dos produtos hidrogênio (a), monóxido de carbono (b) e água (c). Condições: Cat. Ni (6,4% em massa)/ γ -Alumina, 1023 K, 1,0 bar.

Quanto ao metano nota-se na saída do leito, em 0,3 m, para um tempo $t_n/10$ uma concentração de $0,57 \text{ mol/m}^3$ correspondente a um consumo de 50,0%, enquanto que para um tempo t_n a concentração na saída foi de $0,85 \text{ mol/m}^3$ ou um consumo de 25,44%. Esta queda de consumo de metano pode ser atribuída ao carbono que cobre o catalisador e não é mais removido devido a ausência do CO_2 . Isto é claramente mostrado para o perfil de reação do CO_2 , que para t_n na posição em 0,006 m já está totalmente consumido.

A produção de H_2 para $t_n/10$ entra em estado estacionário em 0,02 m a uma concentração de $0,21 \text{ mol/m}^3$. Após um tempo t_n a produção de H_2 alcança $0,58 \text{ mol/m}^3$. Isto indica que, sem a presença do CO_2 o catalisador ainda permite o craqueamento do metano antes de o mesmo ficar desativado.

O CO é produzido pelas reações paralelas (1) e (2). Novamente, para um tempo $t_n/10$ nota-se uma um pico de produção em 0,003 m de $2,57 \text{ mol/m}^3$ e após tendo-se uma queda constante até $1,4 \text{ mol/m}^3$ em 0,03 m. Para um tempo t_n a produção alcança um máximo em 0,005 m de $3,2 \text{ mol/m}^3$ ficando então em estado estacionário, indicando um estado transiente entre $t_n/10$ e t_n .

A produção de H_2O na reação inversa de WGS é muito baixa, na ordem de 10^{-4} isto pode ser atribuído ao fato de esta em relação à inversa de Boudouard ser lenta e assim o CO_2 é mais consumido por esta do que pela primeira. Tanto para o tempo $t_{n/10}$ como para o tempo t_n nota-se um pico na região de 0,007 m limite da presença do CO_2 . Para o tempo t_n há indicação de se alcançar uma produção máxima em 0,008 m de $3,2 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ e uma concentração de $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^3$ em estado estacionário após os 0,02 m.

Nas Figuras 4.5 estão expressas a razão H_2/CO , em termos de evoluções, que traduzem a composição do gás de síntese produzido e a seletividade em hidrogênio, e a produção de carbono, que reflete o aspecto desativação do catalisador por formação de coque. Nas Figuras 4.6 os perfis destas variáveis estão igualmente representados.

4.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

A reforma seca do metano em reator de leito fixo, considerando os efeitos devido à presença do dióxido de carbono, teve suas operações simuladas em termos de evoluções e perfis de concentrações. Das simulações, em níveis de predições suportadas por bases cinéticas experimentais de operações com o catalisador Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, é possível indicar as seguintes conclusões:

- o metano é convertido em presença de dióxido de carbono com ocorrências desde os tempos iniciais da operação, e a partir da entrada do reator, segundo o contato dos reagentes com o leito catalítico;
- os reagentes metano e dióxido de carbono mostram evoluções crescentes em razão da alimentação no reator, enquanto hidrogênio e monóxido de carbono têm indicadas evoluções semelhantes, mas em decorrência de suas produções via reações da reforma seca;
- os perfis dos reagentes são decrescentes, por feito de seus consumos a partir da entrada do reator, e os perfis dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono são crescentes, atingindo patamares de níveis na direção da saída do reator;
- teores de carbono por produção do processo se mostram em evolução crescente com níveis moderados ao longo do reator.

4.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMOR, J. N.; MARTENAK, D. J. Studying carbon formation at elevated pressure. **Applied Catalysis A: General**, v. 206, p. 231-236, 2001.

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

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

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

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

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

KROLL, V. C. H.; SWAAN, H. M.; LACOMBE, S.; MIRODATOS, C. Methane reforming reaction with carbon dioxide over Ni/SiO₂ catalyst. A mechanistic study. **Journal of Catalysis**, v. 164, p. 387-398, 1996.

MARK, M. F.; MARK, F.; MAIER, W. F. Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane. **Chemical Engineering Technology**, v. 20, p. 361-370, 1997.

ROSS, J. H. R.; VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. **Catalysis Today**, v. 30, p. 193-199, 1996.

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

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; BAK HANSEN, J-H. CO₂-reforming of methane over transition metals. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 38-49, 1993.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ Co/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 205, p. 289-293, 2002.

SHAMSI, A.; JOHNSON, C. D. Effect of pressure on the carbon deposition route in CO₂ reforming of CH₄. **Catalysis Today**, v. 84, p. 17-25, 2003.

TAKENAKA, S.; OGIHARA, H.; YAMANAKA, I.; OTSUKA, K. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime. **Applied Catalysis A: General**, v. 217, p. 101-110, 2001.

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

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

XU, L.; SONG, H.; CHOU, L. Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO-Al₂O₃ composite oxides. **Catalysis Science & Technology**, DOI: 10.1039/c1cy00129a.

CAPÍTULO 5 – MODELAGEM E SIMULAÇÃO
DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA
DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

5 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

5.1 AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

A reforma do metano em presença de oxigênio e vapor d'água em reator de leito fixo, e denominada reforma autotérmica, envolve etapas que se situam na reforma a vapor e recorrem às etapas de oxidação do metano. A reforma catalítica autotérmica inicia-se tipicamente com uma oxidação parcial pelo contato do oxigênio, industrialmente ar, e o metano com um leito catalítico aquecido. Então, quando a reação exotérmica aquece este leito, a reação é mudada para autotérmica ao se introduzir a água. A ignição da reação irá depender de várias variáveis como, a formulação do catalisador, estrutura, a composição, a temperatura do metano e a razão O_2 /metano (AHMED *et al.*, YOUN *et al.*, DIAS e ASSAF, 2004; LIU *et al.*, 2000; LARENTIS *et al.*, 2001). No presente trabalho é abordada segundo a metodologia de predição do comportamento do processo, considerando aspectos envolvendo os efeitos das variáveis operacionais. Estão destacadas suas influências devido ao escoamento, às transferências de massa, à adsorção e à reação (FRENI *et al.*, 2000), cujos efeitos que estão incluídos nos cálculos das soluções das equações de modelo.

5.2 AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO

A reforma autotérmica do metano envolve um conjunto de etapas de reação, compondo o processo, as quais estão indicadas pelas equações químicas expressas na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Conjunto de reações que compõem a reforma autotérmica do metano.

Reação	Descrição	
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Reação reversa de água-gás-shift	(a)
$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Metanação	(b)
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$	Reforma a vapor do metano	(c)
$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	Reação reversa de Boudouard	(d)
$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	Decomposição do metano	(e)
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	Gasificação do carbono/ $\text{H}_2\Theta$	(f)
$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Gaseificação do carbono/ O_2	(g)
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	Oxidação parcial	(h)

Nas condições de operação praticadas (1023 K, 1,0 bar), tomando como base as etapas citadas e os mecanismos propostos (LU *et al.*, 1998), foram adotadas as hipóteses de Souza *et al.* (2010), segundo evidências experimentais, cujas as etapas de reação estão relacionadas na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Conjunto de reações da reforma autotérmica do metano proposto por Souza *et al.* (2010).

	Reação	Descrição	
(1)	$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	Oxidação parcial metano	(h)
(2)	$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	Reforma a vapor do metano	(c)
(3)	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Reação reversa WGS	(a)
(4)	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	Craqueamento do metano	(e)
(5)	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	Reação reversa de Boudouard	(d)
(6)	$\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Gaseificação do C via O_2	(g)

As taxas de reação correspondentes, propostas por Souza *et al.* (2010), assim se expressaram:

$$r^{wgs}_{CO2} = k_6 C_{H2} C_{CO2} \quad (a) \quad (5.1)$$

$$r^v_{CH4} = \left[\frac{k_5 (C_{CH4} C_{H2O}^2) C_{H2}^{-3.5}}{(1 + K_{CH4} C_{CH4} + K_{H2O} C_{H2O} C_{H2}^{-1})^2} \right] \quad (c) \quad (5.2)$$

$$r^g_{CO2} = k_8 C_{CO2}^{0.5} \quad (d) \quad (5.3)$$

$$r^d_{CH4} = \left[\frac{k_7 K_{CH4} C_{CH4}}{1 + K_{CH4} C_{CH4}} \right] \quad (e) \quad (5.4)$$

$$r^g_{O2} = k_{11} C_{O2} \quad (g) \quad (5.5)$$

$$r^{ox}_{CH4} = \left[\frac{k_2 K_{CH4} C_{CH4} (K_{O2} C_{O2})^2}{(1 + K_{CH4} C_{CH4} + (K_{O2} C_{O2})^2)^2} \right] \quad (h) \quad (5.6)$$

As constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de adsorção avaliadas pelos autores referenciados e aqui aplicadas, nas condições praticadas, estão relacionadas na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Condições: Ni (5,75% massa)/ γ -Al₂O₃; 1,00 bar.

Parâmetro	1023 K
k ₂ (mol/gs)	0,131
k ₅ (mol/gs)	8,31x10 ⁻²
k ₆ (mol/gs)	4,11x10 ⁻⁵
k ₇ (mol/gs)	0,40
k ₈ (mol/gs)	0,943x10 ⁻⁸
k ₁₁ (mol/gs)	2,03x10 ⁻⁵
K _{CH4} (m ³ /mol)	6,06x10 ⁻²
K _{H2O} (m ³ /mol)	5,26
K _{O2} (m ³ /mol)	21,32

A constante de equilíbrio da reação reversa de *water gas-shift* assim se apresenta como uma função da temperatura:

$$K_{eq} = \exp(-6.31 \times 10^{-2} - 1.86 \times 10^{-7} \ln(T) + 2.11 \times 10^{-4} T + \frac{9.37 \times 10^{-1}}{T} - \frac{5.44 \times 10^{-6} (T - 298.15)}{T^2}) \quad (5.7)$$

5.3 MODELAGEM DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

O modelo elaborado para a representação do comportamento do processo heterogêneo recorre às equações de balanço de massa distintas para o fluido e para a partícula.

O modelo aplicado é do tipo unidimensional heterogêneo, considerando dispersão axial e funcionamento em regime difusivo. Para operações transientes tem-se para cada espécie i ($i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$) a equação diferencial de balanço de massa seguinte:

$$\varepsilon D_{axi} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial Z} + (1 - \varepsilon) \rho_{cat} r_{api} = \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (5.8)$$

As equações elaboradas estão escritas a seguir para cada componente do meio reacional:

$$\varepsilon D_{axCH_4} \frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \eta_{CH_4} \rho_{cat} \left[\frac{k_5 (C_{CH_4} C_{H_2O}^2) C_{H_2}^{-3.5}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{H_2O} C_{H_2O} C_{H_2}^{-1})^2} + \frac{k_7 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + \frac{k_2 K_{CH_4} C_{CH_4} (K_{O_2} C_{O_2})^2}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + (K_{O_2} C_{O_2})^2)^2} \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} \quad (5.9)$$

$$\varepsilon D_{axCO_2} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \left[\begin{array}{l} - \frac{\eta_{CO_2} k_5 (C_{CH_4} C_{H_2O}^2) C_{H_2}^{-3.5}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{H_2O} C_{H_2O} C_{H_2}^{-1})^2} \\ - k_{11} C_{O_2} \\ + k_6 C_{H_2} C_{CO_2} \\ + k_8 C_{CO_2}^{0.5} \end{array} \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} \quad (5.10)$$

$$\varepsilon D_{axH_2} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{H_2}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \left[\begin{array}{l} 2 \frac{\eta_{H_2} k_2 K_{CH_4} C_{CH_4} (K_{O_2} C_{O_2})^2}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + (K_{O_2} C_{O_2})^2)^2} - \\ 4 \frac{\eta_{H_2} k_5 (C_{CH_4} C_{H_2O}^2) C_{H_2}^{-3.5}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{H_2O} C_{H_2O} C_{H_2}^{-1})^2} - \\ - 2 \frac{\eta_{H_2} k_7 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + k_6 C_{H_2} C_{CO_2} \end{array} \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} \quad (5.11)$$

$$\varepsilon D_{axCO} \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{CO}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \left[\begin{array}{l} - \frac{\eta_{CO} k_2 K_{CH_4} C_{CH_4} (K_{O_2} C_{O_2})^2}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + (K_{O_2} C_{O_2})^2)^2} - \\ - 2 k_8 C_{CO_2}^{0.5} - k_6 C_{H_2} C_{CO_2} \end{array} \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{CO}}{\partial t} \quad (5.12)$$

$$\varepsilon D_{axH_2O} \frac{\partial^2 C_{H_2O}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \left[\begin{array}{l} - \frac{\eta_{H_2O} 2 k_5 (C_{CH_4} C_{H_2O}^2) C_{H_2}^{-3.5}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{H_2O} C_{H_2O} C_{H_2}^{-1})^2} \\ + k_6 C_{H_2} C_{CO_2} \end{array} \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} \quad (5.13)$$

Com as seguintes condições de contorno:

$$\text{Para } t = 0; \text{ todo } z, \quad C_i(0) = 0 \quad (5.14)$$

$$\text{Para } Z = 0; \text{ em qualquer tempo,} \quad C_i(0^-) = \frac{-D_{ax}}{U} \left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right) + C_i(0^+) \quad (5.15)$$

$$\text{Para } Z = L \text{ em qualquer tempo,} \quad \left\{ \begin{array}{l} C_i(L^-) = C_i(L^+) \\ ou \\ \frac{\partial C_i}{\partial Z} = 0 \end{array} \right. \quad (5.16)$$

A partir da discretização do sistema de equações diferenciais proposto em diferenças finitas, e resolução pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem, foi possível obter as evoluções e os perfis de concentração.

5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A presente avaliação das operações transientes em reator de leito fixo integral foi desenvolvida para as condições e resultados obtidos por Souza *et al.* (2010) em sua análise da cinética da reforma autotérmica do metano, assim detalhadas:

- com as condições operacionais:

temperatura do reator: 750 °C (1023 K), pressão: $1,013 \times 10^5$ Pa

- concentrações iniciais:

$$C_{CH_4o} = 20 \text{ mol/m}^3;$$

$$C_{CO_2o} = 0;$$

$$C_{H_2o} = 36,0 \text{ mol/m}^3;$$

$$C_{COo} = 0;$$

$$C_{H_2Oo} = 12 \text{ mol/m}^3;$$

$$C_{O_2o} = 4,0 \text{ mol/m}^3.$$

- com os parâmetros do modelo cinético do processo de reforma combinada do metano, incluindo as constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de adsorção, segundo as seguintes ordens de grandeza:

$$k_2 = 1,31 \times 10^{-1}; \text{ mol/kg.s constante de velocidade (oxidação parcial)}$$

$$k_5 = 8,30 \times 10^{-2}; (\text{m}^3)^2/\text{kg.s.mol constante de velocidade (reforma à vapor)}$$

$$k_6 = 4,11 \times 10^{-5}; \text{ m}^3/\text{kg.s constante de velocidade (reversa WGS)}$$

$$k_7 = 1,04 \times 10^{-1}; \text{ m}^3/\text{kg.s constante de velocidade (craqueamento metano)}$$

$$k_8 = 9,41 \times 10^{-8}; \text{ m}^3/\text{kg.s constante de velocidade (gaseificação C via CO}_2\text{)}$$

$$k_{11} = 2,01 \times 10^{-5}; \text{ m}^3/\text{kg.s constante de velocidade (gaseificação C via O}_2\text{)}$$

$$K_{O_2} = 21,32 \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$K_{\text{CH}_4} = 6,06 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 5,26 \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$K_{\text{eq}} = 1,07.$$

- com os seguintes valores dos parâmetros físicos e operacionais:

Tempo de análise $t_n = 4 \text{ s}$

$D_{\text{CH}_4} = 2.61 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ difusão efetiva

$\varepsilon = 0.67$; porosidade do leito;

$D_{\text{ax}} = 7,87 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ dispersão axial

$u_o = 0.0263 \text{ m/s}$ velocidade intersticial

$\rho_{\text{cat}} = 2300 \text{ kg/m}^3$ densidade do sólido

$d_p = 5 \times 10^{-3} \text{ m}$ diâmetro da partícula

Os resultados das simulações do comportamento do processo de reforma autotérmica do metano em reator de leito fixo foram expressos para os componentes presentes no meio reacional em termos das evoluções (C_j *versus* t) e segundo dos perfis de concentração (C_j *versus* Z).

Os mecanismos evidenciados para cada processo, segundo as diferentes etapas reacionais, foram considerados e destacados como compatíveis com os comportamentos observados para os componentes envolvidos. A reforma autotérmica do metano é representada pelas etapas reacionais seguintes:

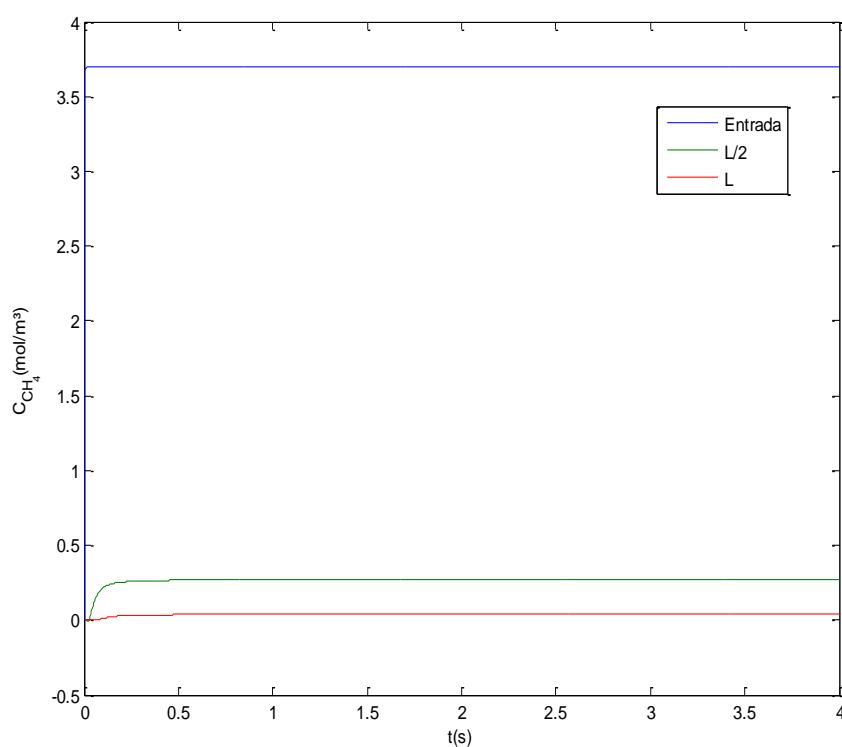
- etapa-1, oxidação parcial do metano;
- etapa-2, reforma a vapor do metano;
- etapa-3, reação reversa *WGS*;
- etapa-4, decomposição catalítica do metano;
- etapa-5, reação reversa de *Boudouard*;
- etapa-6, gaseificação do carbono com oxigênio.

Referenciando-se às reações indicadas tem-se para cada componente envolvido as etapas correspondentes em termos de consumo e produção (Tabela 5.4):

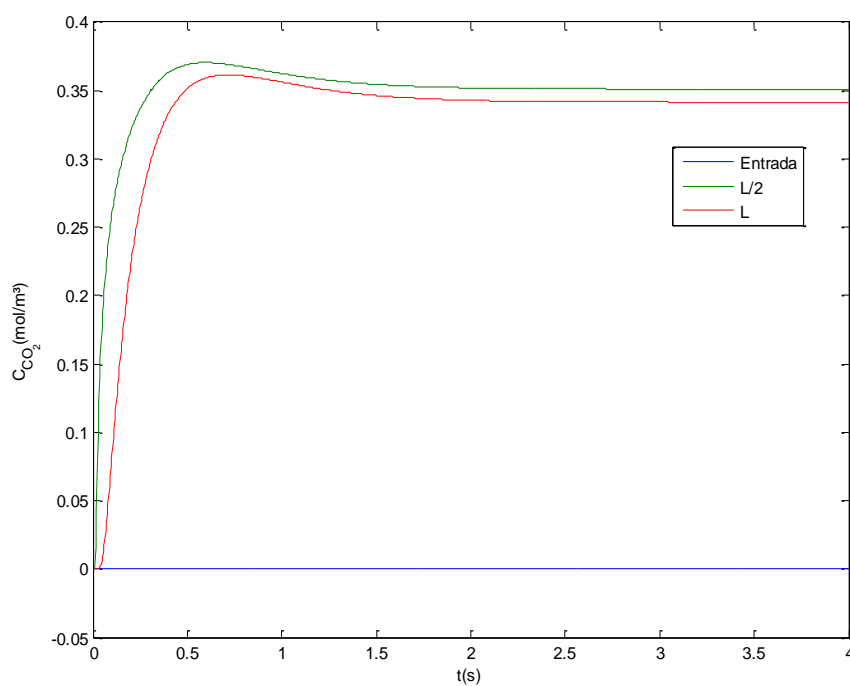
Tabela 5.4 - Etapas de consumo e produção dos componentes do processo de reforma autotérmica.

Componente	Consumo	Produção
CH ₄	Etapa-1, 2, 4	--
CO ₂	Etapa-3, 5	Etapa-2, 6
H ₂	Etapa- 3	Etapa- 1, 2, 4
CO	--	Etapa-1,3, 5
H ₂ O	Etapa- 2	Etapa-3
O ₂	Etapa-1, 6	--
C	Etapa-5, 6	Etapa-4

Na sequência estão apresentadas, nos termos citados, as evoluções para os reagentes, nas Figuras 5.1 e 5.2 e para os produtos nas Figuras 5.3.

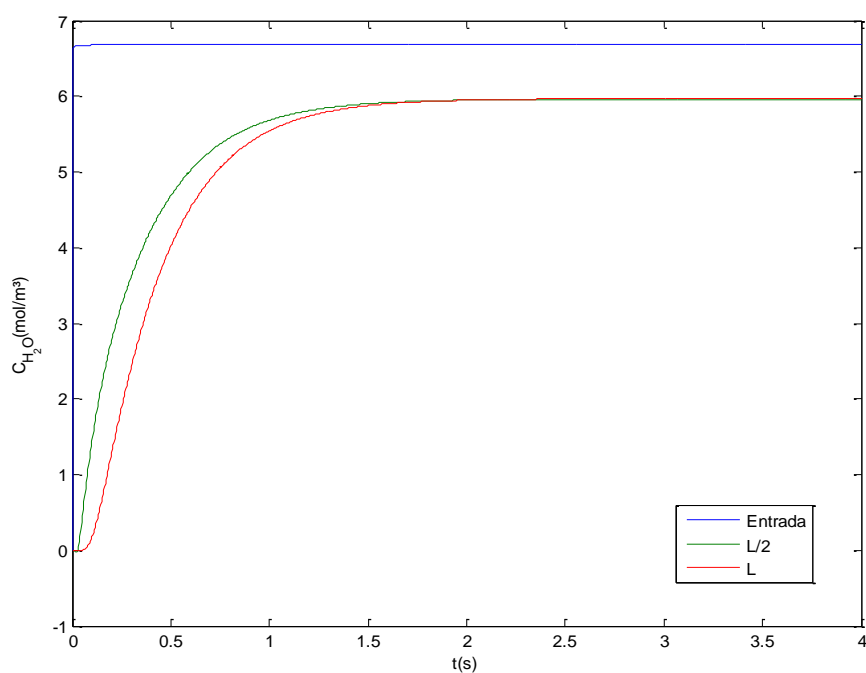


(a)

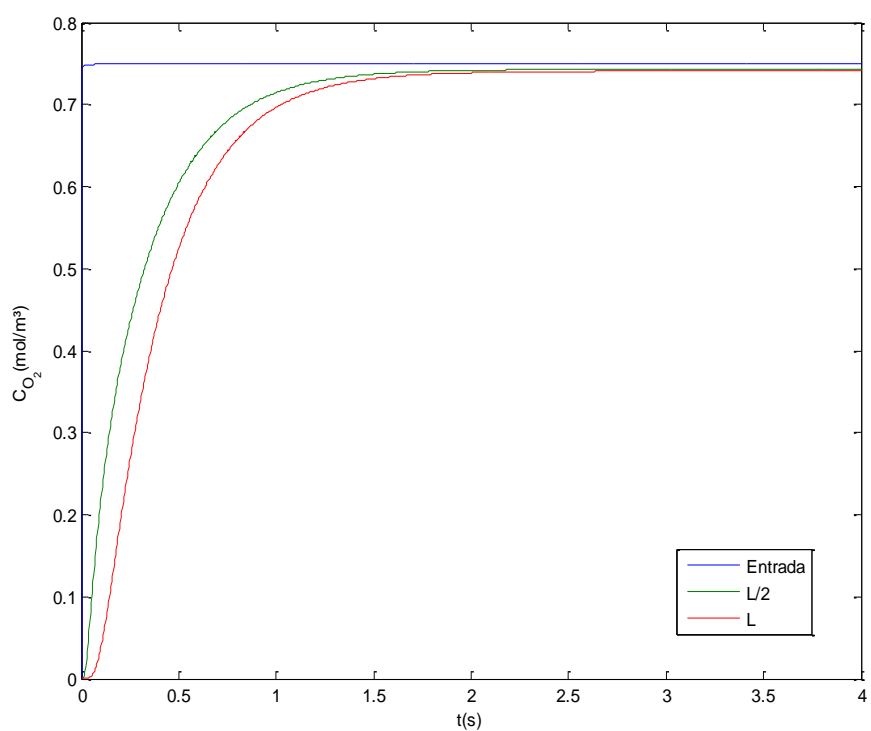


(b)

Figura 5.1 - Reforma autotérmica do metano. Evoluções das concentrações do reagente metano (a) e do dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.

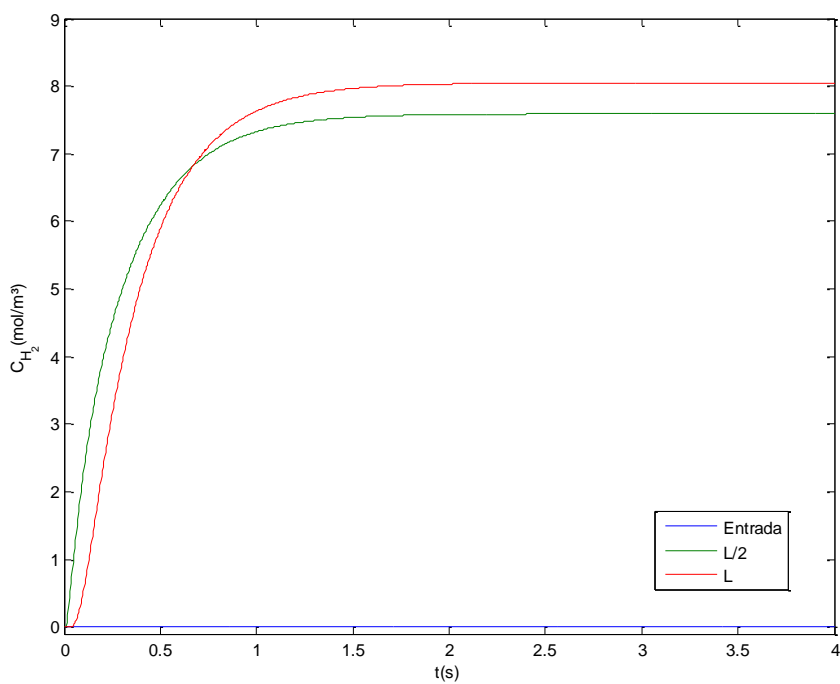


(a)

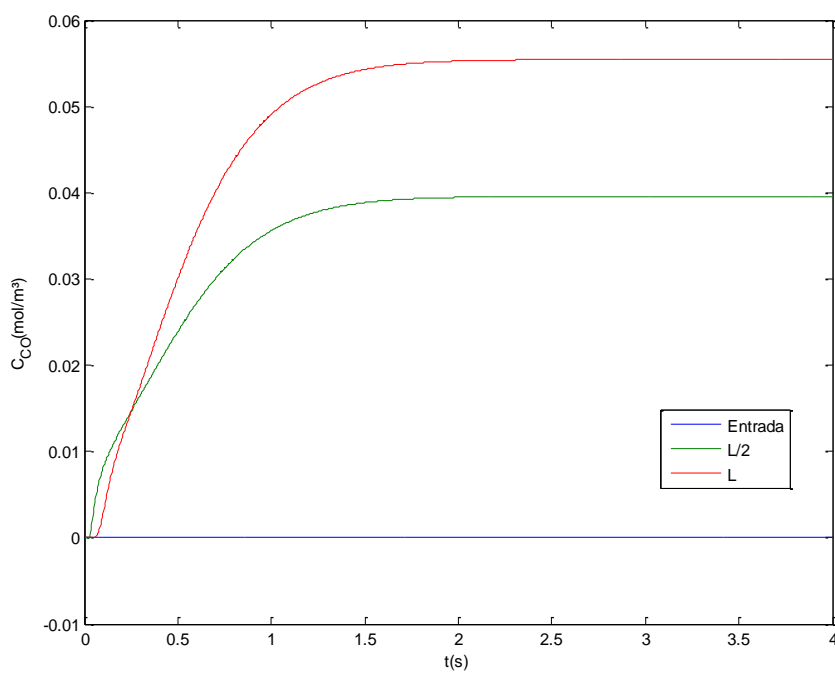


(b)

Figura 5.2 - Reforma autotérmica do metano. Evoluções das concentrações dos reagentes água (a) e oxigênio (b). Condições: Cat. Ni (5, 75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.



(a)



(b)

Figura 5.3 - Reforma autotérmica do metano. Evoluções das concentrações dos produtos hidrogênio (a) e monóxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.

Avaliando-se as evoluções das concentrações dos reagentes metano, água e oxigênio e dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono ao longo do reator de leito fixo, evidenciados anteriormente por HOANG e CHAN (2006), estão discutidos os efeitos decorrentes.

Destacam-se evoluções na entrada do leito catalítico com a elevação da concentração do metano nos tempos iniciais, mantendo-se no nível estacionário. Nas diferentes posições do leito, representadas na metade e na saída do reator, os regimes estacionários de concentração estão estabelecidos. O metano, segundo as etapas reacionais envolvidas na reforma autotérmica, sofre consumos por oxidação, decomposição catalítica e reação com vapor d'água, o que justifica as reduções de suas concentrações desde os tempos iniciais. Ele, na posição L/2, alcançou o estado estacionário após 0,2 s com uma concentração de $0,25 \text{ mol/m}^3$, isto é, com um consumo de 93,3 %. Observando as constantes cinéticas, este consumo pode ser atribuído basicamente às reações de oxidação parcial e craqueamento, já que a reforma a vapor d'água é de ordem dez vezes menor. Em L todo o metano está consumido.

O dióxido de carbono foi produzido pela reforma a vapor d'água e pela gaseificação do carbono com oxigênio e consumido pela reversa WGS e reversa de Boudouard. Observando as respectivas curvas para L/2 e L e as respectivas constantes de reação uma fase que pode ser denominada de ignição do processo, se dá logo no início da reação, e então, há um rápido crescimento através da reação reforma a vapor quando ocorrem outras etapas mais lentas como as reações reversa WGS e reversa Boudouard, que também o consomem. Isto confere um balanço de redução da sua concentração em tempos maiores e após a alimentação, na entrada do reator.

Hidrogênio é produzido desde os níveis mínimos, quando se indica evolução da sua concentração, com elevações nos tempos subsequentes, nas diferentes posições do leito, com níveis mais baixos na saída do reator. O hidrogênio está envolvido nas etapas reacionais com a produção via decomposição catalítica do metano, reação com vapor d'água e oxidação parcial. Seu consumo ocorre pela reação WGS. Assim, predominam três etapas de produção.

A produção do monóxido de carbono é crescente, mas ocorre em baixos níveis, principalmente nos tempos iniciais de operação. Decorre da oxidação parcial, da reação reversa WGS e pela reação reversa de *Boudouard*.

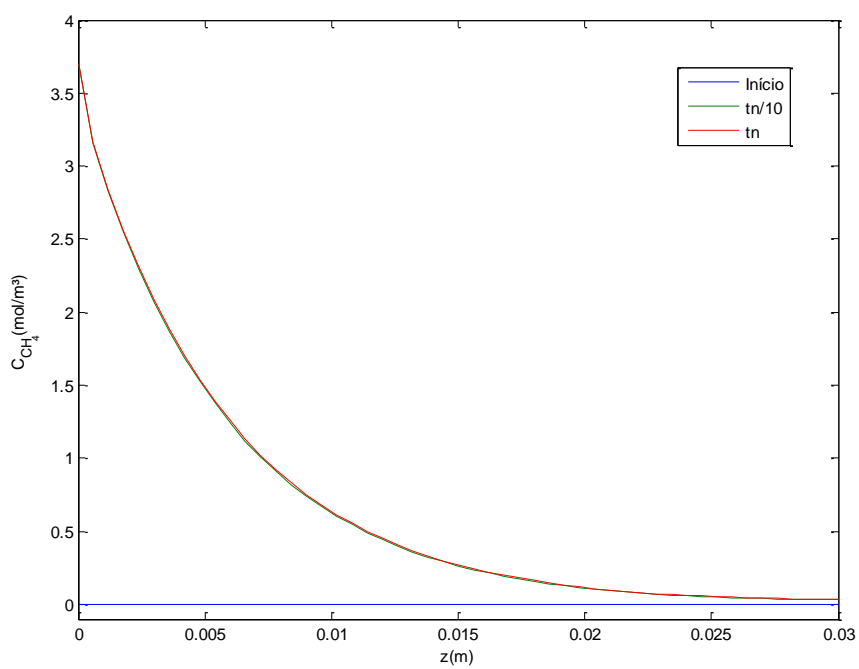
Os níveis de evolução da concentração da água, crescente nos tempos iniciais, devido a sua alimentação na entrada do leito, seguem na direção de níveis menores na saída do reator. A água alimentada passa a ser consumida via reforma a vapor d'água, enquanto pode ser

produzida pela reação reversa *WGS*. A presença da água alcança um estado estacionário após 2 s e a sua concentração moçar tanto para $L/2$ quanto para L é a mesma.

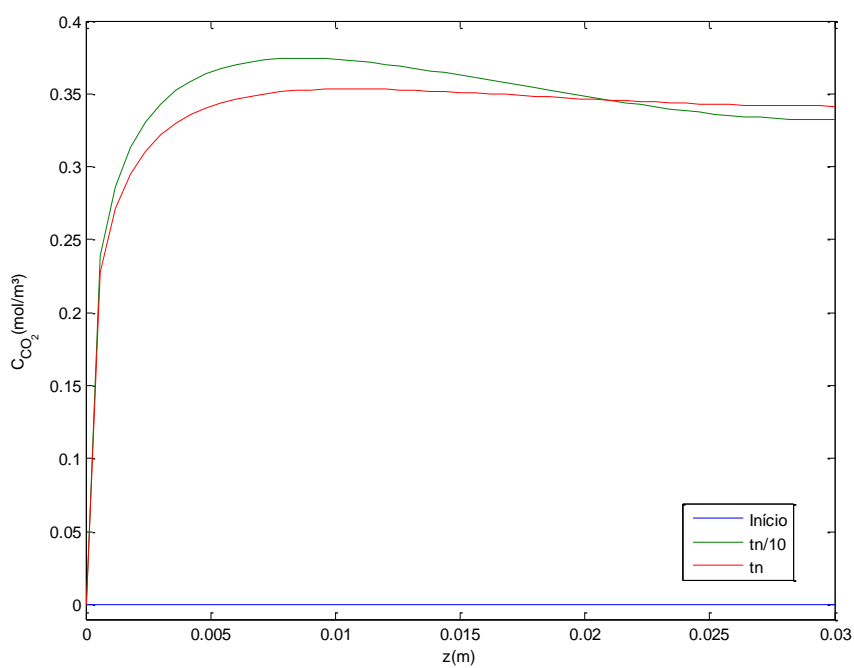
De modo análogo o oxigênio evolui de forma crescente, considerando também sua alimentação na entrada do leito. Está submetido ao consumo para a condução da oxidação parcial do metano e para a gaseificação do carbono produzido. Menores níveis seguem na direção da saída do reator.

Carbono é produzido pela decomposição do metano e consumido pelas etapas de reação reversa de *Boudouard* e de gaseificação, devendo apresentar teores reduzidos desde os tempos iniciais de operação, indo na direção de pesquisas de minimização dos teores de coque (TRIMM 1999). Novamente, a formação de carbono ocorre sobre o catalisador, tomando-se como referência o craqueamento do metano, e o seu consumo pela gaseificação do carbono via interação com CO_2 e O_2 .

Os perfis simulados dos reagentes e produtos, segundo observações feitas no início, em $t_n/10$, e em t_n , estão representados nas Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 para os reagentes, e para os produtos.

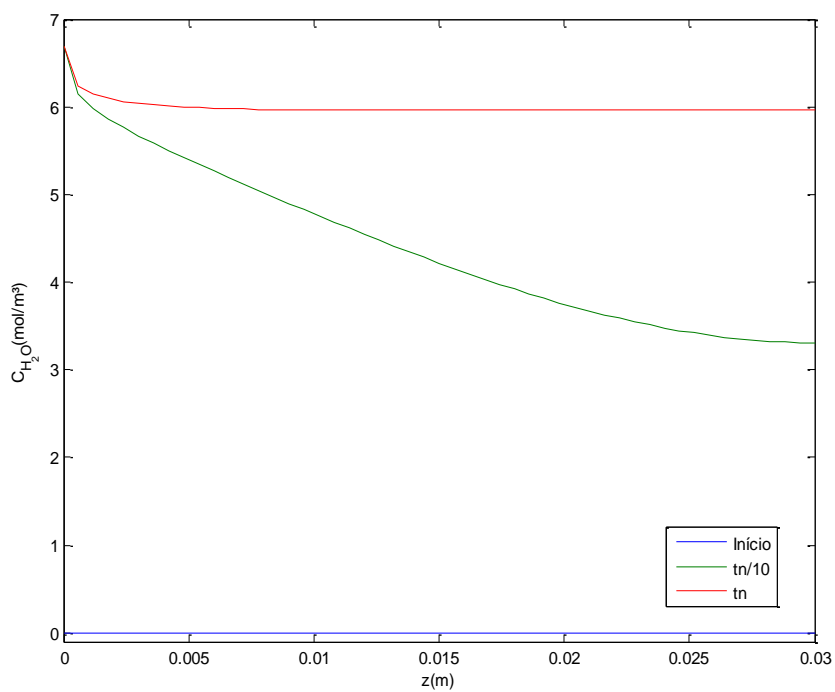


(a)

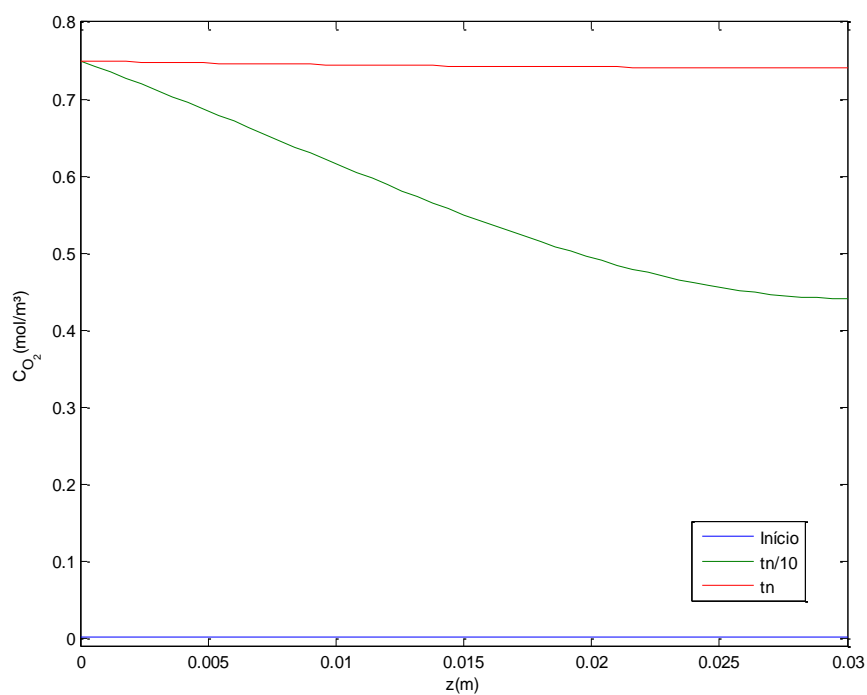


(b)

Figura 5.4 - Reforma autotérmica do metano. Perfis das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.

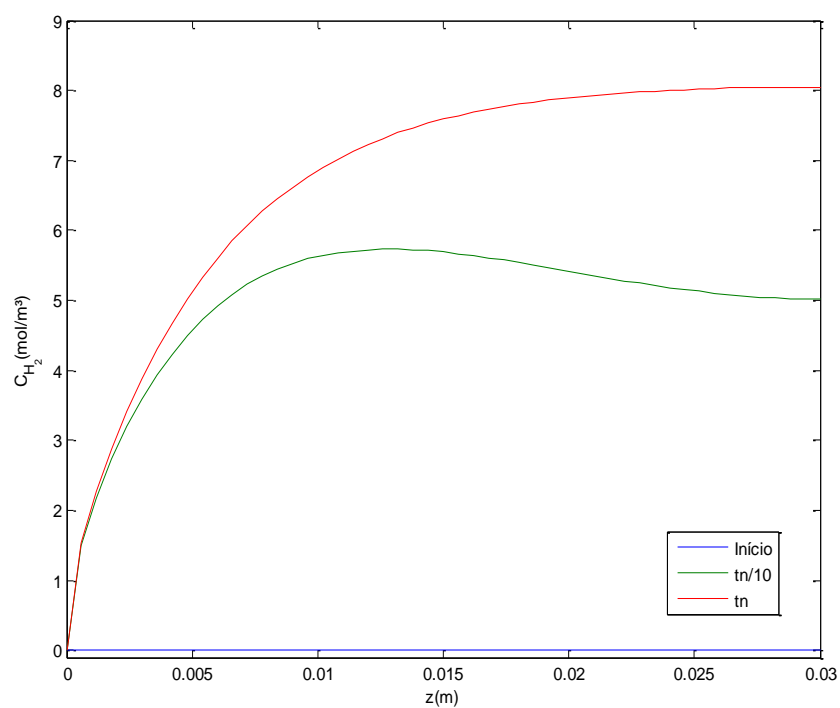


(a)

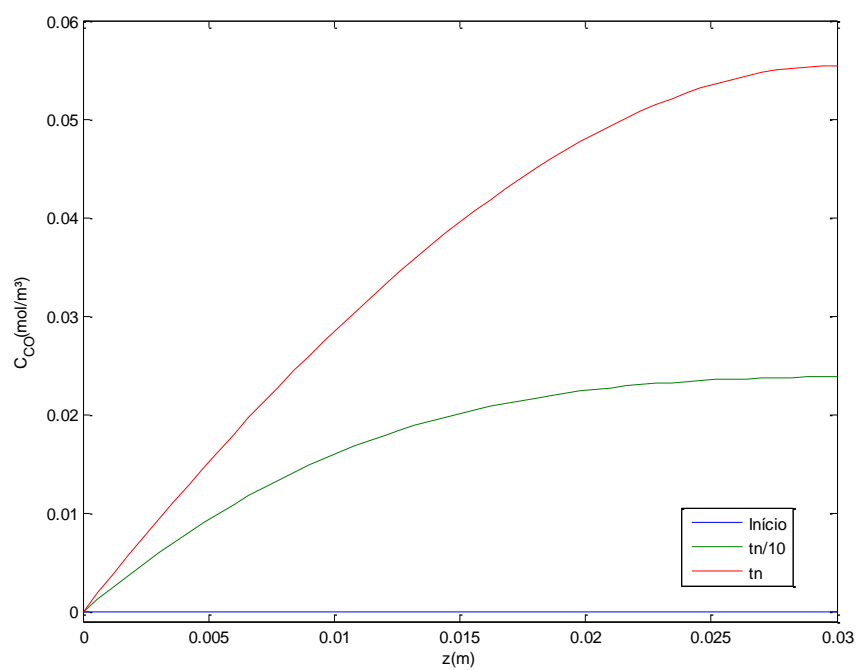


(b)

Figura 5.5 - Reforma autotérmica do metano. Perfis das concentrações dos reagentes água (a) e oxigênio (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.



(a)



(b)

Figura 5.6 - Reforma autotérmica do metano. Perfis das concentrações dos produtos hidrogênio (a) e monóxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar.

As simulações, em termos das concentrações dos reagentes: metano, água e oxigênio e dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono, ao longo do reator, conduzem às considerações a seguir elaboradas.

Os perfis de concentração do metano situam-se em níveis mais elevados nos tempos maiores de observação, quando o reagente alimenta o reator com os valores maiores da concentração de entrada. Os consumos do reagente evoluem rapidamente até a saída do reator, atingindo reduções totais das concentrações do metano. A decomposição catalítica do metano, sua reforma a vapor e sua combustão parcial são responsáveis por seus perfis consumo.

Os perfis do dióxido de carbono para $t_n/10$ e t_n , lembrando que $t_n = 4$ s, evidenciam elevações na entrada do reator, atingindo maiores valores nestas posições, e decrescendo até a saída do reator. Não tendo sido alimentado como reagente, o dióxido de carbono é produzido pela reforma a vapor d'água e pela gaseificação do carbono depositado por O_2 . Por outro lado é consumido via reação reversa *WGS* e reversa de *Boudouard*, duas reações lentas. A concentração do CO_2 na saída do reator para $t_n/10$ e t_n não divergem praticamente, mostrando um equilíbrio entre produção e consumo.

O hidrogênio é produzido em níveis mais elevados nas proximidades da entrada do leito, decrescendo na sequência até a saída do reator, o que ocorre de forma mais eficiente em tempos de observação maiores. O hidrogênio é produzido fortemente por três reações de consumo do metano: oxidação parcial, reforma a vapor d'água e craqueamento.

Os perfis do monóxido de carbono mostram-se crescentes desde a entrada do leito catalítico, com destaques para tempos maiores. Tais identificações se justificam pelas evidências das etapas de oxidação parcial, reação reversa *WGS* e reação reversa de *Boudouard*. Em todo sistema reativo nota-se que o CO é sempre produzido.

A água alimentada acessa o reator em níveis maiores que decrescem em perfis de concentração. Em tempos maiores de observação seus níveis são mais elevados. Tal fato ocorre devido ao consumo pela reforma a vapor, mas deve-se também à produção pela reação reversa de *WGS*.

O oxigênio também é alimentado, acessando o leito em níveis elevados, e seguindo em perfis decrescentes até a saída do reator. Os níveis dos perfis são mais elevados em tempos maiores de observação. Decorrem somente consumos dele pelas etapas de oxidação parcial do metano e gaseificação do carbono com CO_2 .

5.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

O processo de reforma do metano em presença de vapor d'água e do oxigênio, sob operações em reator de leito fixo, se apresenta segundo simulações em termos de evoluções e perfis de concentrações. Fundamentadas em dados experimentais das reações com o catalisador Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, as simulações elaboradas para o reator de leito fixo, conduzem às seguintes conclusões:

- o metano é convertido em hidrogênio e monóxido de carbono desde a interação dos reagentes com o leito catalítico, a partir da reforma com oxigênio e água; há ocorrência destas etapas já nos tempos iniciais da operação, e começando na entrada do reator; os outros reagentes oxigênio e água evoluem igualmente, segundo consumos;
- os produtos hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono têm indicadas entre si evoluções semelhantes, mas de forma predominante em decorrência de suas produções via reações da reforma autotérmica;
- os perfis dos reagentes: metano, oxigênio e água são decrescentes, por efeito em destaque de seus consumos a partir da entrada do reator; enquanto os perfis dos produtos hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono são crescentes, atingindo patamares de níveis na direção da saída do reator.

5.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- DIAS, A. C. J.; ASSAF, J. M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃. **Journal of Power Sources**, v. 137, p. 264–268, 2004.
- FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources**, v. 87, p. 28–38, 2000.
- HOANG, D. L.; CHAN, S. H. Effect of reactor dimensions on the performance of an O₂ pump integrated partial oxidation reformer-a modeling approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1-12, 2006.
- LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W. Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, p. 141–146, 2000.

LU, Y.; XUE, J.; YU, C.; LIU, Y.; SHEN, S. Mechanistic investigation on the partial oxidation of methane to syngas over a nickel-on-alumina catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, p. 121-128, 1998.

LARENTIS, A. L.; RESENDE, N. S.; SALIM, V. M. M.; PINTO, J. C. Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 215, p. 211-224, 2001.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTI-FILHO, V. O.; LIMA FILHO, N, M.; ABREU, C. A. M. Kinetic–operational mechanism to autothermal reforming of methane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 4, p. 234–248, 2010.

TRIMM, D. L. Coke formation and minimization during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 233-238, 1997.

CAPÍTULO 6 – MODELAGEM E SIMULAÇÃO
DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO
METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

6 MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

6.1 AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

A reforma combinada, associando as reformas seca e a vapor e oxidações do metano (HONG-TAO *et al.*, 2007; LEE *et al.*, 2003; SEO *et al.*, 2002) em reator de leito fixo aborda no presente desenvolvimento, aspectos relacionados às variáveis operacionais, incluindo efeitos de escoamento, transferência de massa, adsorção e reação. Os citados aspectos são representados por parâmetros, cujas quantificações nas condições operacionais estão incluídas nos cálculos da modelagem das operações do processo.

6.2 AVALIAÇÃO CINÉTICO-OPERACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO

A reforma combinada do metano envolve um conjunto de etapas de reação, as quais estão relacionadas a seguir (Tabela 6.1). A identificação deste conjunto de etapas reacionais foi realizada segundo o foco do trabalho anterior (MACIEL *et al.*, 2010), que incluiu a cinética do processo com base nas referidas etapas.

Tabela 6.1 - Conjunto de reações da reforma combinada do metano (MACIEL *et al.*, 2010).

Reação	Descrição
$\text{CH}_4(\text{g}) + 5/8 \text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 7/4 \text{H}_2(\text{g}) + 1/4 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Reação de oxidação parcial do metano (a)
$\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	Decomposição do metano (b)
$2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	Reação de Boudouard (c)
$\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	Reação reversa de WGS (d)

As taxas de reação correspondentes, objeto de avaliação parcial por Zhu *et al.* (2001), e propostas por Maciel *et al.* (2010), assim se expressaram:

$$r_I = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4} \cdot K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{O_2} C_{O_2})^2} \quad (a) \quad (6.1)$$

$$r_{II} = \frac{k_2 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (b) \quad (6.2)$$

$$r_{III} = k_3 C_{CO}^2 \quad (c) \quad (6.3)$$

$$r_{IV} = k_4 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (d) \quad (6.4)$$

As constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de adsorção avaliadas para o processo de reforma combinada estão relacionadas na Tabela 6.2.

Tabela 6.2 - Parâmetros cinéticos e de adsorção no processo de reforma combinada do metano. Catalisador Ni(5,75,75%)/ γ -Al₂O₃; T = 1123 K, P = 1,0 bar (MACIEL *et al.*, 2010).

Parâmetros	1123 K
k_1 (mol/gcat.s)	$1,21 \times 10^{-1}$
k_2 (mol/gcat.s)	$3,91 \times 10^{-4}$
k_3 (m ³ / mol.gcat.s)	$7,32 \times 10^{-2}$
k_4 (mol/gcat.s)	$1,00 \times 10^{-4}$
K_{CH_4} (m ³ /mol)	$2,93 \times 10^{-3}$
K_{O_2} (m ³ /mol)	$3,53 \times 10^5$
K_{eq}	1,07

A constante de equilíbrio da reação reversa de *water gas-shift* (etapa d) assim se apresenta como uma função da temperatura:

$$K_{eq} = \exp(-6.31 \times 10^{-2} - 1.86 \times 10^{-7} \ln(T) + 2.11 \times 10^{-4} T + \frac{9.37 \times 10^{-1}}{T} - \frac{5.44 \times 10^{-6} (T - 298.15)}{T^2}) \quad (6.5)$$

6.3 MODELAGEM DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

O modelo elaborado no Capítulo 2, para a representação do comportamento do processo heterogêneo em reator de leito fixo se aplica ao caso do processamento da reforma combinada.

O modelo, considerando dispersão axial e funcionamento em regime difusivo, para operações transientes, aplicado para cada espécie i ($i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$), admite o seguinte sistema de equações diferenciais parciais:

$$\varepsilon D_{axi} \frac{\partial^2 C_i}{\partial Z^2} - u \frac{\partial C_i}{\partial Z} + (1 - \varepsilon) \rho_{cat} r_{api} = \varepsilon \frac{\partial C_i}{\partial t} \quad (6.6)$$

As equações elaboradas estão detalhadas a seguir para cada componente do meio reacional:

$$\varepsilon D_{axCH_4} \frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \eta_{CH_4} \rho_{cat} \left[\frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4} K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{O_2} C_{O_2})^2} - \frac{k_2 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} \quad (6.7)$$

$$\varepsilon D_{axCO_2} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \left[k_3 C_{CO}^2 - k_4 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} \quad (6.8)$$

$$\varepsilon D_{axH_2} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{H_2}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \left[\frac{(7/4) \eta_{H_2} k_1 K_{CH_4} C_{CH_4} K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{O_2} C_{O_2})^2} + \frac{2 \eta_{H_2} k_2 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} - k_4 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} \quad (6.9)$$

$$\varepsilon D_{axCO} \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial Z^2} - u_0 \frac{\partial C_{CO}}{\partial Z} - (1 - \varepsilon) \rho_{cat} \left[\frac{\eta_{CO} k_1 K_{CH_4} C_{CH_4} K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{O_2} C_{O_2})^2} - 2 k_3 C_{CO}^2 - k_4 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \right] = \varepsilon \frac{\partial C_{CO}}{\partial t} \quad (6.10)$$

Com as seguintes condições inicial e de contorno:

$$\text{Para } t=0; \text{ todo } z, \quad C_i(0) = 0 \quad (6.11)$$

$$\text{Para } Z=0; \text{ qualquer } t, \quad C_i(0^-) = \frac{-D_{ax}}{U} \left(\frac{\partial C_i}{\partial Z} \right) + C_i(0^+) \quad (6.12)$$

$$\begin{aligned} & C_i(L^-) = C_i(L^+) \\ \text{Para } Z = L; \text{ qualquer } t, & \quad \text{ou } \frac{\partial C_i}{\partial z} = 0 \end{aligned} \quad (6.13)$$

A partir da discretização do sistema de equações diferenciais proposto em diferenças finitas, e resolução pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem, foi possível obter as evoluções e os perfis de concentração representados nas Figuras de 6.1 a 6.4.

6.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A reforma combinada do metano, incluindo efeitos da reforma seca (LIU *et al.*, 2000), da reforma a vapor e da reforma oxidativa (MO *et al.*, 2002), operando em reator de leito fixo, aborda no presente desenvolvimento aspectos relacionados às variáveis operacionais, incluindo efeitos de escoamento, transferência de massa e interações na superfície do catalisador. Os parâmetros inerentes aos citados aspectos, tiveram seus valores representados por inclusão nos modelos, cujos cálculos promoveram as simulações em termos de evoluções e perfis de concentração.

6.4.1 AVALIAÇÃO DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA COMBINADA DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

A presente avaliação das operações transientes em reator de leito fixo integral foi desenvolvida para as condições e resultados obtidos por Maciel *et al.* (2010) em sua análise da cinética da reforma combinada do metano, assim detalhadas:

- com as condições operacionais:

temperatura do reator: 750 °C (1023 K), pressão: $1,013 \times 10^5$ Pa

concentrações iniciais:

$C_{CH_4_0} = 43 \text{ mol/m}^3$;

$C_{CO_2_0} = 25 \text{ mol/m}^3$;

$$C_{H_2O} = 0;$$

$$C_{CO_0} = 0;$$

$$C_{H_2O_0} = 12 \text{ mol/m}^3;$$

$$C_{O_2_0} = 1,72 \text{ mol/m}^3.$$

- com os parâmetros do modelo cinético do processo de reforma combinada do metano, incluindo as constantes de velocidade de reação e de equilíbrio de adsorção, segundo as seguintes ordens de grandeza:

$$k_1 = 1,21 \times 10^{-2} \text{ mol/kg.s constante de velocidade}$$

$$k_2 = 3,91 \times 10^{-1} (\text{m}^3)^2/\text{kg.s.mol constante de velocidade}$$

$$k_3 = 7,32 \times 10^1 \text{ m}^3/\text{kg.s constante de velocidade}$$

$$k_4 = 1,04 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg.s constante de velocidade}$$

$$K_{O_2} = 3,53 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$K_{CH_4} = 2,93 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

$$K_{eq} = 1,07$$

- com os seguintes valores dos parâmetros físicos e operacionais:

$$L \text{ altura do leito } 0,03 \text{ m}$$

$$t_n \text{ tempo reacional } 4 \text{ s}$$

$$D_{CH_4} = 2,61 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s difusão efetiva}$$

$$D_{CO_2} = 1,52 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s difusão efetiva}$$

$$\varepsilon = 0,67; \text{ porosidade;}$$

$$D_{ax} = 7,87 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s dispersão axial}$$

$$u_o = 0,0263 \text{ m/s velocidade intersticial}$$

$$\rho_{cat} = 2300 \text{ kg/m}^3 \text{ densidade do sólido}$$

$$d_p = 10^{-3} \text{ m diâmetro da partícula}$$

Os resultados das simulações do comportamento do processo de reforma combinada do metano em reator de leito fixo foram expressos para os componentes presentes no meio reacional em termos das evoluções ($C_j \text{ versus } t$) e segundo dos perfis de concentração ($C_j \text{ versus } Z$).

Os mecanismos evidenciados para cada processo, segundo as diferentes etapas reacionais, foram considerados e destacados como compatíveis com os comportamentos observados para os componentes envolvidos. A reforma combinada do metano é representada pelas etapas reacionais seguintes:

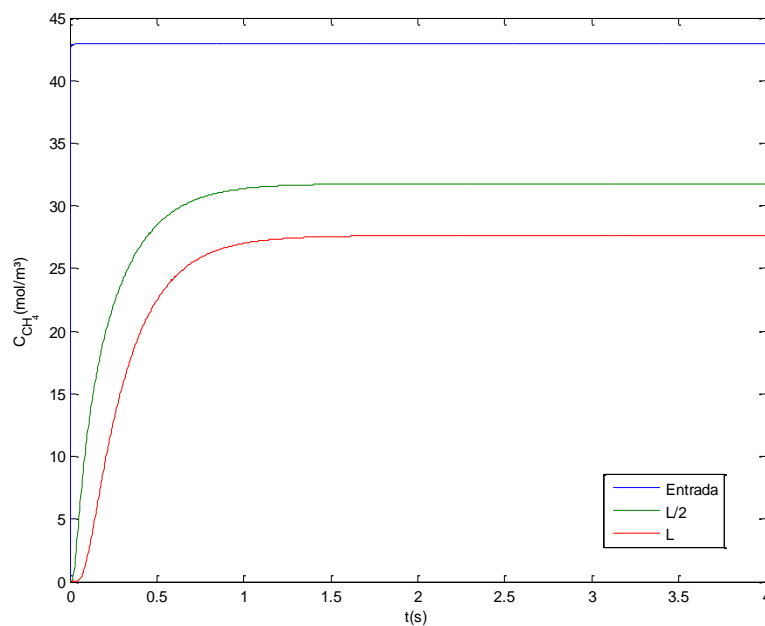
- etapa-1, oxidações do metano;
- etapa-2, decomposição catalítica do metano;
- etapa-3, reação de Boudouard;
- etapa-4, reação reversa de *water-gas shift*.

Referenciando-se às reações indicadas tem-se para cada componente envolvido as etapas correspondentes em termos de consumo e produção (Tabela 6.3):

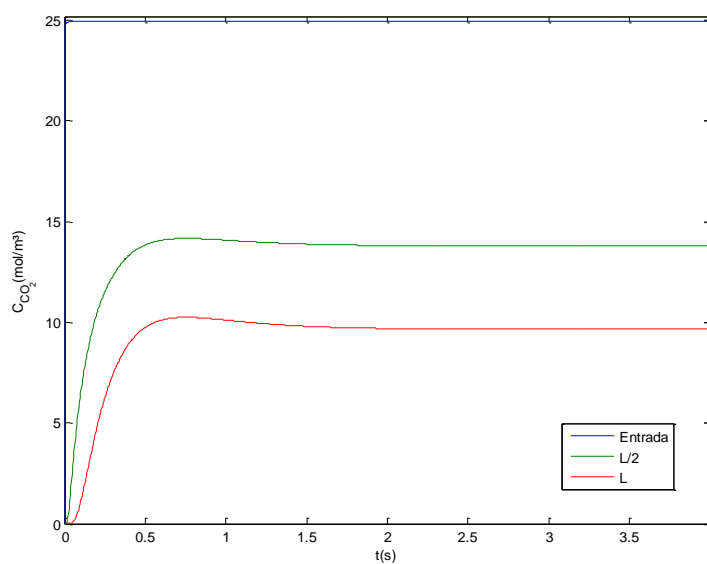
Tabela 6.3 - Etapas de consumo e produção dos componentes do processo de reforma seca.

Componente	Consumo	Produção
CH ₄	Etapa-1,2	--
CO ₂	Etapa-4	Etapa-3
H ₂	Etapa-4	Etapa-1,2
CO	Etapa-3	Etapa-1,4
H ₂ O	--	Etapa-1,4
O ₂	Etapa-1	--
C	--	Etapa-2,3

Na sequência estão apresentados nos termos citados as evoluções das concentrações para os reagentes, nas Figuras 6.1 e para os produtos nas Figuras 6.2 .

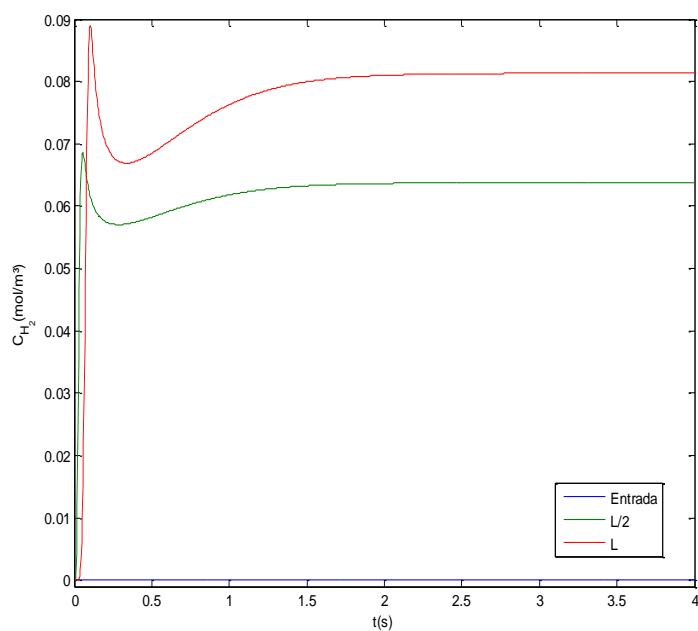


(a)

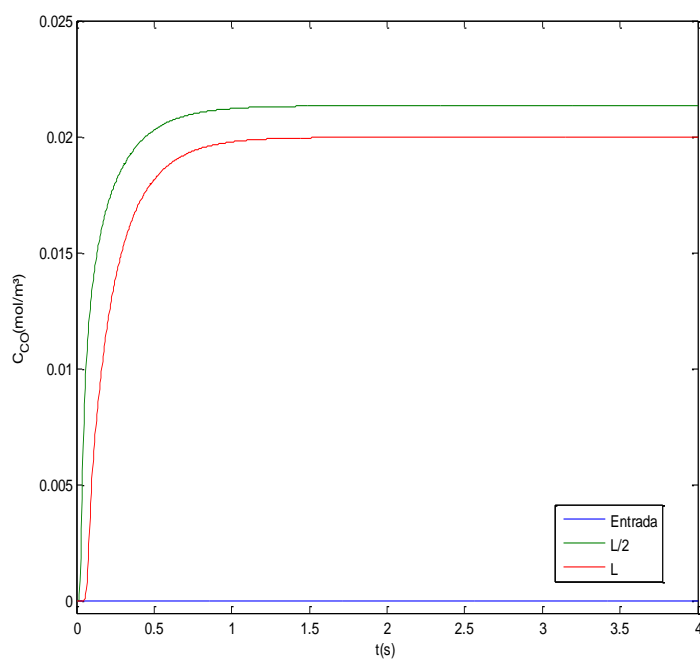


(b)

Figura 6.1 - Evoluções das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar, $C_{CH_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$, $C_{CO_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$



(a)



(b)

Figura 6.2 - Evolução das concentrações dos produtos hidrogênio (a), monóxido de carbono (b) . Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar, $C_{CH_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$, $C_{CO_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$

Avaliando-se as evoluções das concentrações dos reagentes e produtos ao longo do reator de leito fixo, considerando as posições ao longo do reator (0, L/2, L), são colocadas as

indicações a seguir. Observa-se na entrada do leito catalítico a elevação da concentração do metano nos tempos iniciais, mantendo-se no nível estacionário a partir de então. Nas diferentes posições do leito, representadas na metade e na saída do reator, os regimes estacionários de concentração são atingidos rapidamente. O metano, segundo as etapas reacionais envolvidas na reforma combinada, é submetido a consumos por oxidação e decomposição catalítica, o que justifica as reduções de suas concentrações desde a entrada até a saída do reator.

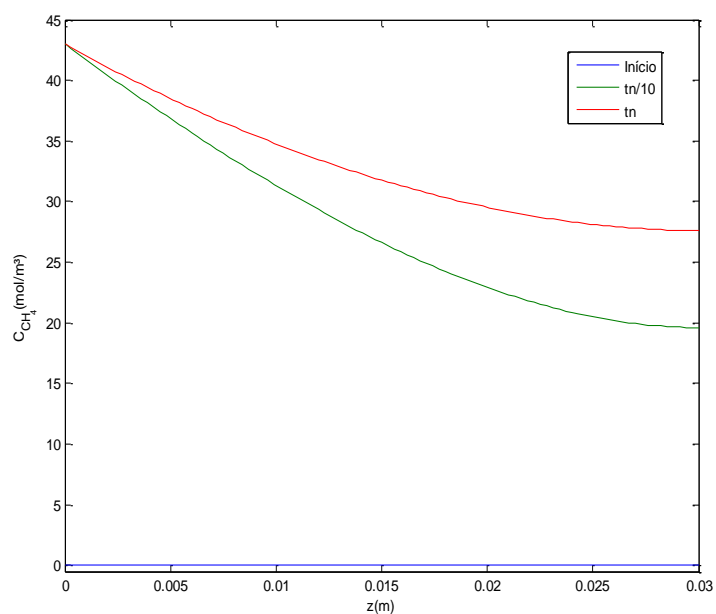
A alimentação do dióxido de carbono indica crescimento de sua concentração, chegando, a um valor máximo nas proximidades da entrada do leito. No meio e na saída do reator as passagens por níveis maiores de concentração, mas em níveis reduzidos. Os envoltórios do dióxido de carbono no processo, pelas etapas reacionais reação WGS, reação reversa de *Boudouard* e oxidações, confere um balanço de redução da sua concentração observado logo após a alimentação, na entrada do reator.

A produção de hidrogênio se mostra crescente desde os níveis mínimos, incluindo as posições no topo do leito. O nível de produção está evidenciado como reduzido no início da operação, quando se observa inflexão na evolução da concentração, com elevações nos tempos subsequentes, nas diferentes posições do leito. O hidrogênio está envolvido nas etapas reacionais com a produção via decomposição catalítica do metano e consumo pela via da reação WGS. Predomina a produção pela decomposição catalítica.

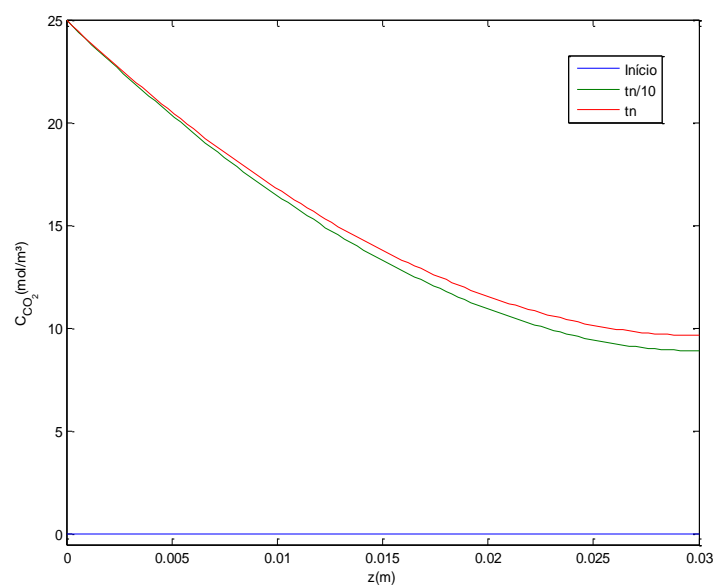
A produção do monóxido de carbono em baixos níveis decorre da predominância de seus consumos pelas etapas da reação de *Boudouard* e reação WGS, frente às produções pelas oxidações parciais.

Os teores de carbono produzidos nas operações do processo de reforma combinada se apresentam crescentes, desde os níveis nulos nos tempos iniciais de operação, nas diferentes posições do leito. Após esses tempos, as evoluções ocorrem em menores níveis a proporção que movimenta-se na direção da saída do leito. Depósitos de carbono atingem níveis mais elevados nas proximidades da posição de alimentação do leito, quando a decomposição do metano ocorre com mais intensidade, além da produção deste carbono pela reação de *Boudouard*, a partir do monóxido produzido nas oxidações parciais do metano.

Os perfis simulados dos reagentes e produtos, em três tempos de amostra (Início, $t_n/10$, t_n), estão representados nas Figuras 6.3, para os reagentes, e para os produtos nas Figuras 6.4.

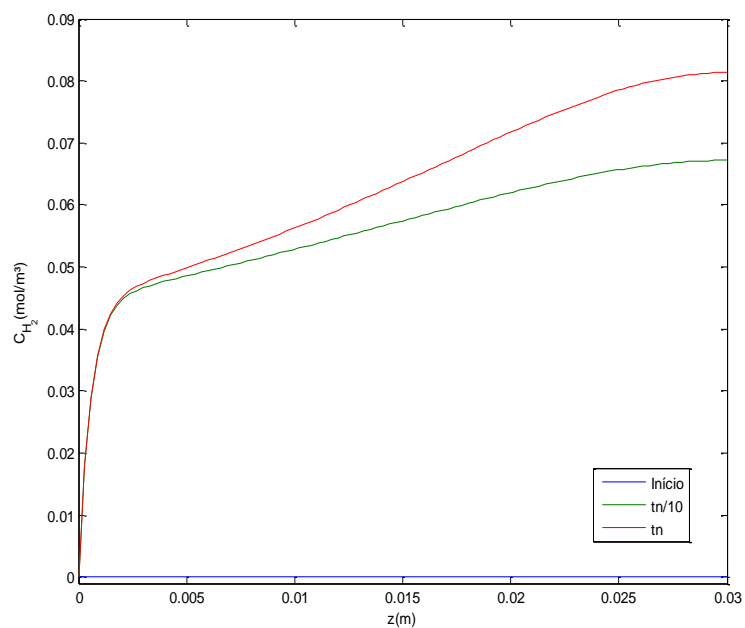


(a)

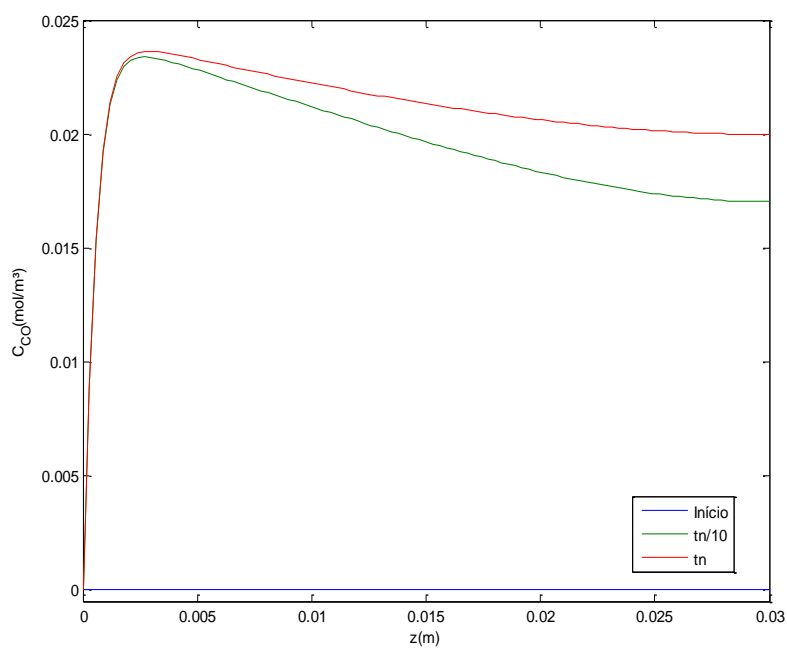


(b)

Figura 6.3 - Perfis das concentrações dos reagentes metano (a) e dióxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar, $C_{CH_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$, $C_{CO_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$.



(a)



(b)

Figura 6.4 - Perfis das concentrações dos produtos hidrogênio (a), monóxido de carbono (b). Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/Gama-Alumina, 1023 K, 1,0 bar, $C_{CH_4} = 1,14 \text{ mol/m}^3$, $C_{CO_2} = 1,60 \text{ mol/m}^3$.

Os perfis simulados, em termos das concentrações dos reagentes e produtos ao longo do reator, permitem emitir as considerações a seguir, destacando-se conversões e rendimentos correspondentes.

Os perfis de concentração do metano situam-se em níveis mais elevados nos tempos maiores de observação, quando o reagente alimenta o reator com os valores maiores da concentração de entrada. Em todos os casos os consumos do reagente evoluem até a saída do reator, destacando-se decréscimos monotônicos das concentrações do metano. As decomposições catalíticas do metano e suas combustões total e parciais são responsáveis pela evolução do seu consumo.

O dióxido de carbono, compondo a alimentação, constituindo-se como reagentes, mas também sendo produzido por combustão, e via WGS e reação reversa de Boudouard, tem seus perfis destacados, considerando os citados diferentes efeitos reativos. Nos tempos mais longos de observação os perfis do dióxido estão em menores níveis, o que se justifica por suas remoções do meio, em contrapartida à alimentação e às produções por combustão.

Perfis de concentração do hidrogênio notadamente mais elevados em maiores tempos de observação são verificados, atingindo-se praticamente níveis estacionários após a metade do leito catalítico.. As produções do hidrogênio decorrem da decomposição catalítica do metano e pela etapa de reação reversa de WGS.

Em níveis reduzidos evidenciam-se produções de monóxido de carbono nas proximidades da entrada do leito. Logo após, e até a saída do reator, os níveis de concentração são reduzidos e próximos de zero na descarga do leito. O monóxido é produzido pelas oxidações parciais do metano, mas fortemente consumido pelas reações de Boudouard e pela reação WGS, o que justificam seus baixos teores no meio reacional.

Produções de carbono ocorrem devido à decomposição catalítica do metano, às suas oxidações e segundo a etapa de reação de Boudouard, que envolve o consumo do monóxido para a produção do dióxido de carbono e carbono.

6.5 CONCLUSÕES PARCIAIS

A reforma combinada do metano, incluindo efeitos devido às presenças do dióxido de carbono, de vapor d'água e do oxigênio, operando em reator de leito fixo, teve suas operações simuladas em termos de evoluções e perfis de concentrações. Das simulações, em níveis de predições suportadas por bases experimentais de operações com o catalisador Ni (5,75 % em

massa)/Gama-Alumina, constituídas através das equações de taxas de reação, é possível se estabelecer as seguintes conclusões:

- o metano é convertido em presença de dióxido de carbono, oxigênio e água, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono; estes feitos ocorrem desde os tempos iniciais da operação, e a partir da entrada do reator, segundo o contato dos reagentes com o leito catalítico;

- os reagentes metano e dióxido de carbono mostram evoluções crescentes em razão da alimentação no reator, enquanto hidrogênio e monóxido de carbono têm indicadas evoluções semelhantes, mas em decorrência de suas produções via reações da reforma combinada;

- os perfis dos reagentes são decrescentes, por feito de seus consumos a partir da entrada do reator, e os perfis dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono são crescentes, atingindo patamares de níveis na direção da saída do reator.

6.6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

HONG-TAO, J.; HUI-QUAN, L.; YI, Z. Tri-reforming of methane to syngas over Ni/Al₂O₃-Thermal distribution in the catalyst bed. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 35, n. 1, p. 72-78, 2007.

LEE, S. H; CHO, W; JU, W.S.; CHO, B. H; LEE, Y. C.; BAEK, Y.S. Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether. **Catalysis Today**, v. 87, p. 133-137, 2003.

LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W. Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/γ-Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, p. 141-146, 2000.

MACIEL, L. J. L.; SOUZA, M. A. E. A.; 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**, v. 167, p. 469-474, 2007.

MO, L.; FEI, J.; HUANG, C.; ZHENG, X. Reforming of methane with oxygen and carbon dioxide to produce syngas over a novel Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 3773, p. 1-8, 2002.

SEO, Y. S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. **Journal of Power Sources**, v. 108, p. 213-225, 2002.

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

CAPÍTULO 7 – AVALIAÇÃO COMPARATIVA
DOS PROCESSOS DE REFORMA DO METANO
EM REATOR DE LEITO FIXO

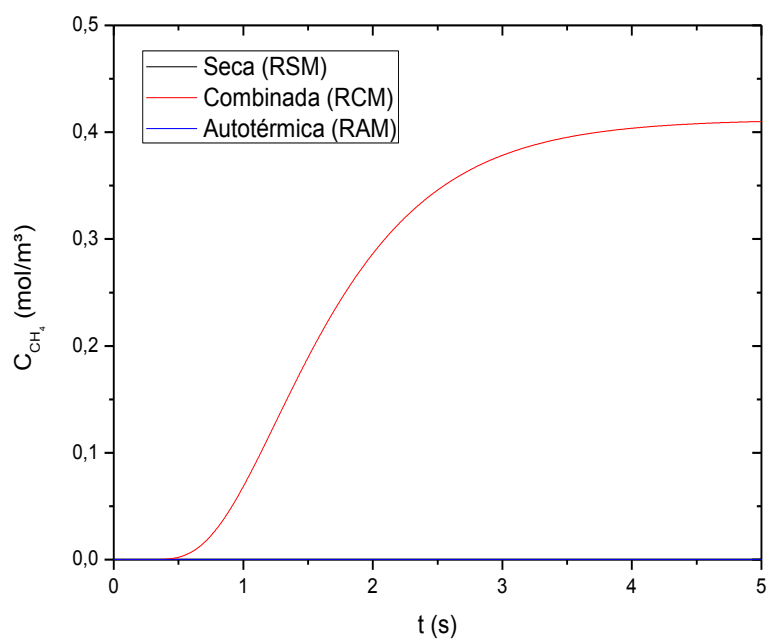
7 AVALIAÇÃO COMPARATIVA DOS PROCESSOS ALTERNATIVOS DE REFORMA DO METANO EM REATO DE LEITO FIXO

7.1 INTRODUÇÃO

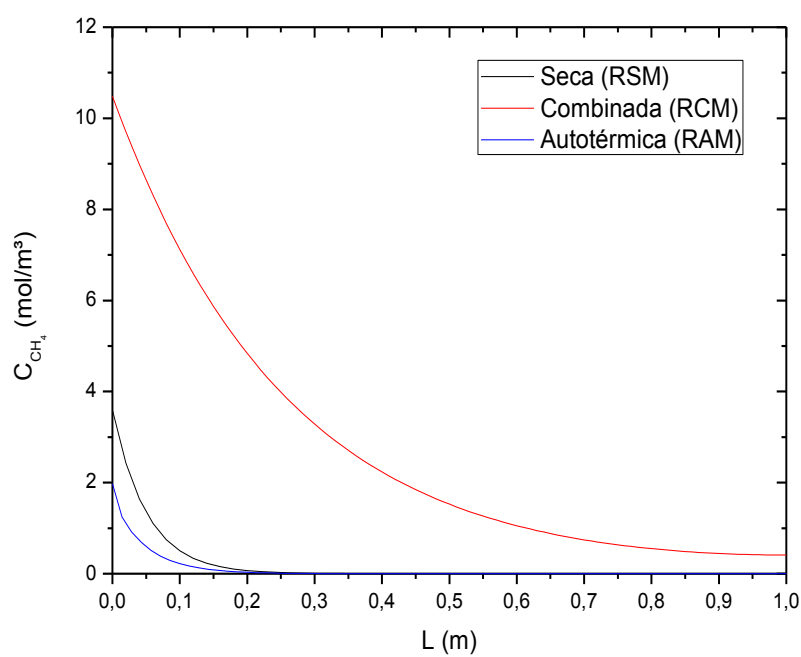
Efetuada as avaliações dos processos catalíticos de reforma do metano, associando nas operações em reator de leito fixo os efeitos das alimentações contendo dióxido de carbono, água e oxigênio, procede-se uma análise comparativa dos desempenhos dos processos. Estudos via avaliações anteriores (SOUZA *et al.*, 2008; ÁVILA-NETO *et al.*, 2009; SEO *et al.*, 2002; FERREIRA-APARÍCIO *et al.*, 1998) se orientaram para os fins indicados, mas fazem referência às etapas individuais, sob diferentes condições. No presente trabalho, estão evidenciadas, para fins de comparação, condições de base dos processos, as quais são caracterizadas como equivalentes, tendo em vista que foram utilizadas cargas do mesmo catalisador, operando-se sob pressão atmosférica em temperaturas próximas.

7.2 RESULTADOS E DISCUSSÃO

No sentido de qualificação dos processos para as produções de gás de síntese e hidrogênio, estão promovidas comparações em termos das evoluções e perfis de consumo do metano reagente, e do hidrogênio e monóxido de carbono produtos. Nas Figuras 7.1, 7.2 e 7.3 estão representados as evoluções e os perfis.



(a)

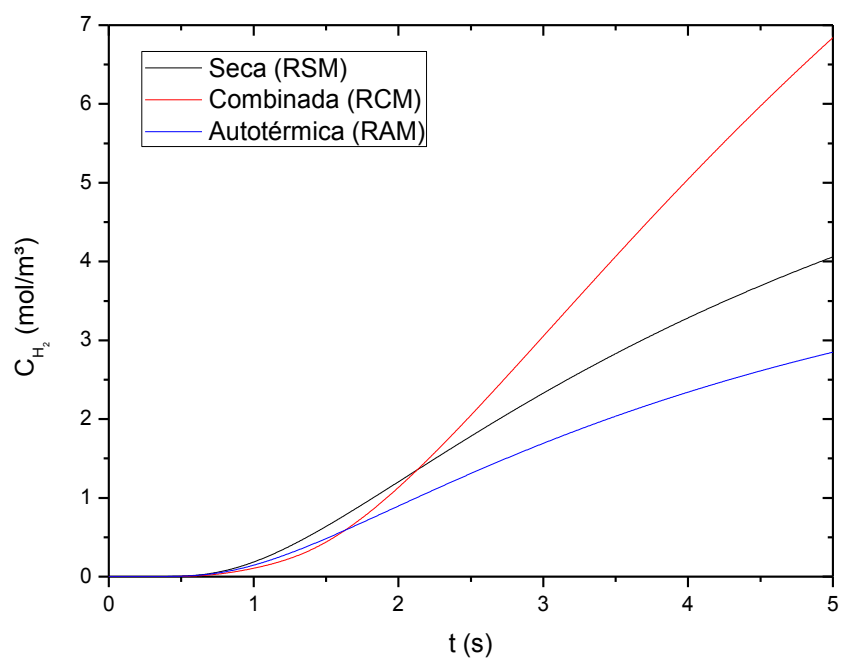


(b)

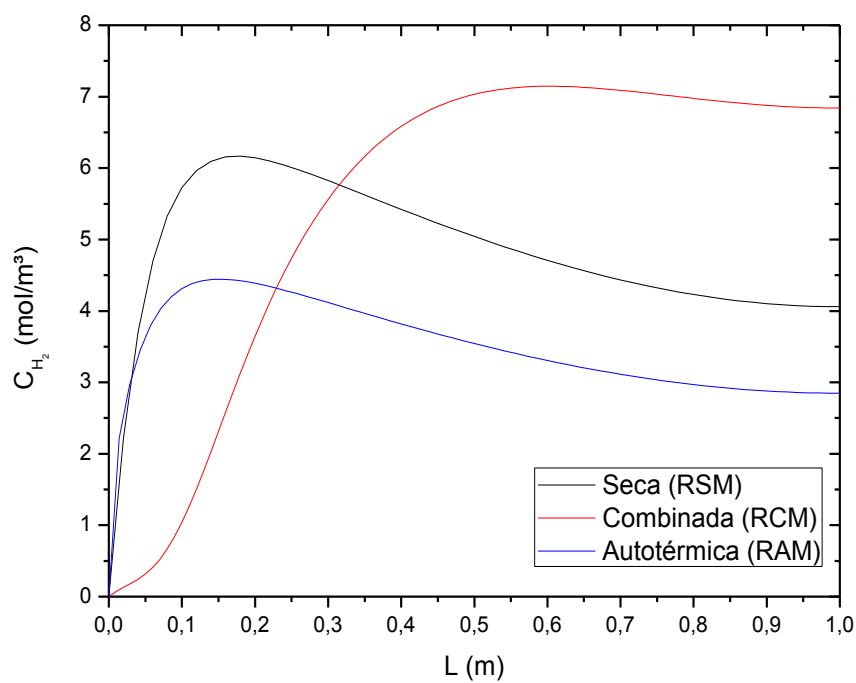
Figura 7.1 - Processos de reforma do metano. Evoluções (a) e perfis (b) das concentrações do reagente metano. Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/ γ -Alumina, 1023-1123 K, 1,0 bar.

As evoluções das concentrações do metano (Figura 7.1a) destacam níveis mais elevados para seus valores obtidos nas operações da reforma combinada (RCM), significando crescimento predominante da alimentação frente aos consumos pelas etapas de reação. Os níveis deste reagente, provenientes das operações das reformas secam (RSM) e autotérmica (RAM) do metano apresentam-se quase nulos nos mesmos tempos observados. Deve-se destacar que a análise em relação ao tempo foi realizada para a posição do leito catalítico $L = 0,03\text{m}$.

Para um tempo de referência de 4 s, os perfis (Figura 7.1b) de concentração do metano obtidos das operações das três reformas avaliadas indicam maiores valores para o metano da RCM, em todo comprimento do reator, no instante de observação. Maiores consumos do metano via RSM e RAM justificam perfis que se reduzem rapidamente na primeira metade do reator. Um direcionado consumo do metano via RCM mantém seus níveis no interior do reator, mesmo em tempos iniciais.



(a)

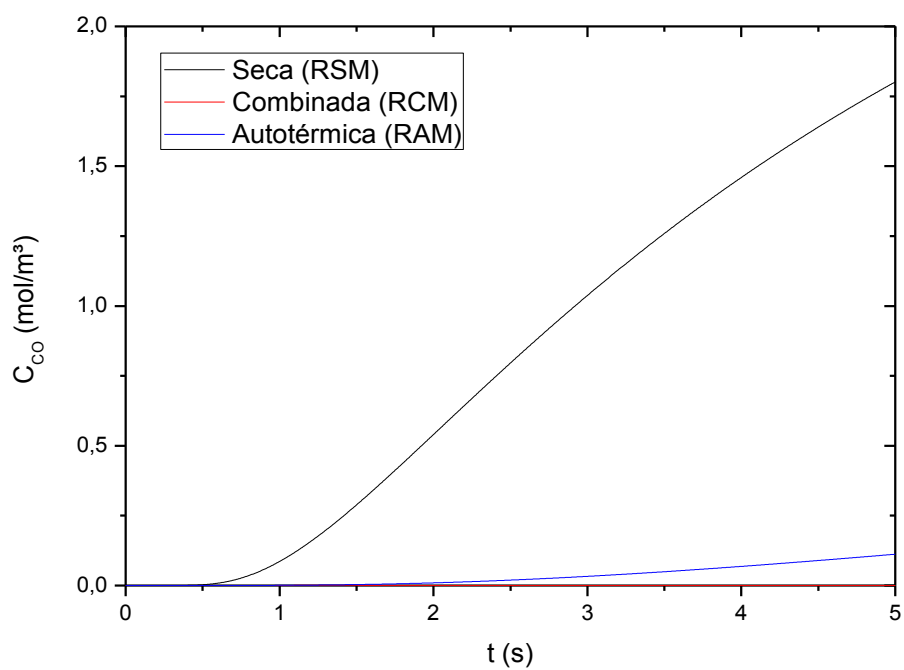


(b)

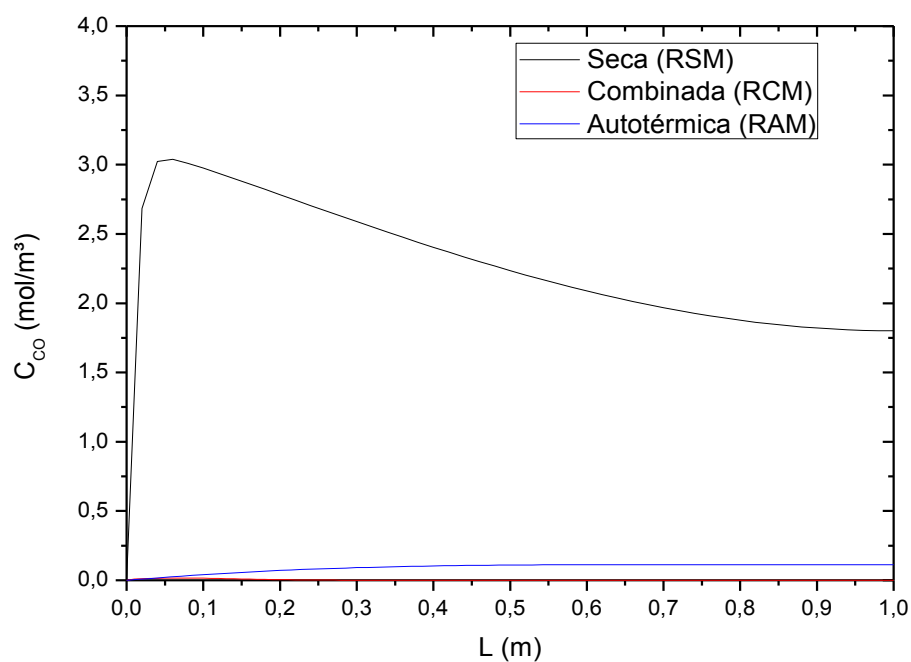
Figura 7.2 - Processos de reforma do metano. Evoluções (a) e perfis (b) das concentrações do produto hidrogênio. Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/ γ -Alumina, 1023-1123 K, 1,0 bar.

Novamente, a evolução em função do tempo foi analisada para o fim do leito catalítico, $L = 1,0$ m o perfil foi calculado para um tempo igual a 5 s. Considerando as evoluções das produções de hidrogênio a RCM evolui em valores de concentração mais elevados, seguidas das evoluções verificadas nas operações da RSM.

Os perfis de concentração do hidrogênio mostram elevações maiores de produção nas operações conduzidas via RSM e RAM nas proximidades da entrada do reator, decrescendo em seguida até a saída do leito. A operação da RCM indica produções de hidrogênio reduzidas na entrada do leito reativo, quando então se verifica a “ignição” da reação e ela salta para sua concentração máxima após 0,4 m e entra em estado estacionário, apresentando comparativamente maiores níveis de concentração, chegando a produzir cerca de 55% a mais de hidrogênio do que a produção da operação pela RSM.



(a)



(b)

Figura 7.3 Processos de reforma do metano. Evoluções (a) e perfis (b) das concentrações do produto monóxido de carbono. Condições: Cat. Ni (5,75% em massa)/ γ -Alumina, 1023-1123 K, 1,0 bar.

As evoluções da concentração do monóxido de carbono são mais significantes nos tempos iniciais da operação da RSM, enquanto pelas operações das outras duas reformas os níveis são reduzidos.

Os perfis de concentração reiteram os comportamentos observados, tendo-se elevados níveis do monóxido de carbono desde a entrada do reator até a saída. Nas operações das reformas RSM e RAM os níveis de concentração são praticamente nulos ao longo do leito.

Os resultados das análises comparativas das operações dos processos de reforma devem estar compatibilizados com as velocidades específicas de reação inerentes às etapas de consumo do metano e produções do hidrogênio e do monóxido de carbono, componentes do gás de síntese.

Nas Tabelas 7.1, 7.2 e 7.3 estão relacionadas às velocidades específicas de reação referentes às respectivas etapas de consumo e produção, do metano e dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono, adotadas para representar os mecanismos correspondentes nas operações das três reformas.

Tabela 7.1 - Velocidades específicas das etapas de consumo do metano e produção dos componentes do gás de síntese no processo de reforma seca do metano.

Componente	Consumo	Produção
CH ₄	Etapa-1 $k_1 = 6,79 \times 10^{-4} (\text{mol/kg.s})$	--
H ₂	Etapa-2, $k_2 = 9,89 \times 10^{-6} ((\text{m}^3)^2/\text{kg.smol})$	Etapa-1 $k_1 = 6,79 \times 10^{-4} (\text{mol/kg.s})$
CO	--	Etapa-2,3 $k_2 = 9,89 \times 10^{-6} ((\text{m}^3)^2/\text{kg.smol})$ $k_3 = 3,94 \times 10^{-4} (\text{m}^3/\text{kg.s})$

Tabela 7.2 - Velocidades específicas das etapas de consumo do metano e produção dos componentes do gás de síntese no processo de reforma autotérmica do metano.

Componente	Consumo	Produção
CH ₄	Etapa-1, 2, 4 $k_2 = 1,31 \times 10^{-1} \text{ mol/kg.s}$ $k_5 = 8,30 \times 10^{-2} (\text{m}^3)^2/\text{kg.s.mol}$ $k_7 = 1,04 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg.s}$	--
H ₂	Etapa-3 $k_7 = 1,04 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg.s}$	Etapa-1, 2, 4 $k_2 = 1,31 \times 10^{-1} \text{ mol/kg.s}$ $k_5 = 8,30 \times 10^{-2} (\text{m}^3)^2/\text{kg.s.mol}$ $k_7 = 1,04 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg.s}$
CO	--	Etapa-1, 3, 5 $k_2 = 1,31 \times 10^{-1} \text{ mol/kg.s}$ $k_6 = 4,11 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{kg.s}$ $k_8 = 9,41 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{kg.s}$

Tabela 7.3 - Velocidades específicas das etapas de consumo do metano e produção dos componentes do gás de síntese no processo de reforma combinada do metano.

Componente	Consumo	Produção
CH ₄	Etapa-1,2 $k_1 = 1,21 \times 10^{-1} \text{ mol/kg.s}$ $k_2 = 3,91 \times 10^{-4} (\text{m}^3)^2/\text{kg.s.mol}$	--
H ₂	Etapa-4 $k_4 = 1,04 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg.s}$	Etapa-1,2 $k_1 = 1,21 \times 10^{-2} \text{ mol/kg.s}$ $k_2 = 3,91 \times 10^{-1} (\text{m}^3)^2/\text{kg.s.mol}$
CO	Etapa-3 $k_3 = 7,32 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg.s}$	Etapa-1,4 $k_1 = 1,21 \times 10^{-2} \text{ mol/kg.s}$ $k_4 = 1,04 \times 10^{-1} \text{ m}^3/\text{kg.s}$

O metano é sempre consumido nas operações das três reformas. Este consumo ocorre na RCM via três etapas reacionais, com predominância da ordem de grandeza 10^2 das velocidades específicas de reação frente às ordens de 10^{-4} e 10^{-1} nas operações das reformas RSM e RAM. Os quantitativos colocados são compatíveis com as evoluções e perfis evidenciados para as operações da RCM.

As produções de hidrogênio, considerando etapas únicas para consumo em cada processo de reforma, têm suas velocidades específicas nas seguintes ordens de grandeza: 10^{-4} RSM, 10^{-1} RAM e 10^{-2} RCM, envolvendo respectivamente, uma etapa, três etapas e duas etapas de reação. Tais verificações mostram conformidade com os maiores níveis das evoluções e perfis obtidos nas operações da RCM.

A produção do monóxido de carbono ocorre mais rapidamente e em maiores níveis nas operações da RSM, cujo processo não o consome e o produz via duas etapas de reação. As operações de reforma RAM e RCM produzem o monóxido de carbono com velocidades específicas de baixas ordens de grandeza, e quando ocorre consumo, estes se mostram insignificantes.

7.3 CONCLUSÕES

As avaliações das operações dos processos de reforma seca, reforma autotérmica e reforma combinada do metano permitem se proceder uma análise comparativa cujos resultados conduzem às seguintes evidências:

- as operações das reformas RSM e RAM resultam em consumos rápidos do metano alimentado, até na primeira metade do reator, quando ainda se mantêm seus níveis pela operação da RCM;
- nestas condições, a operação da reforma RCM indica produções de hidrogênio comparativamente mais significantes na saída do reator de leito fixo;
- operando-se a reforma RSM, mais elevados níveis do monóxido de carbono foram destacados desde a entrada do reator até a saída.

7.4 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÁVILA-NETO, C. N.; DANTAS, S. C.; SILVA, F. A.; FRANCO, T. V.; ROMANIELO, L. L.; HORI, C. E.; ASSIS, A. J. Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 1, n. 6, p. 205-215, December 2009.

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

SEO, Y. S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. **Journal of Power Sources**, v. 108, n. 1-2, p. 213-225, 2002.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; KNOECHELMANN, A.; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Comparative evaluation between steam and autothermal reforming of methane processes to produce syngas. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 1, p. 27-35, 2008.

CAPÍTULO 8 – CONCLUSÕES E **PERSPECTIVAS**

8 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Na perspectiva de promover contribuição ao desenvolvimento dos processos de produção de gás de síntese e/ou hidrogênio através de conversões do gás natural procedeu-se no presente trabalho de tese a avaliação quantitativa das operações dos processos de reforma em reator de leito fixo catalítico. Recorrendo à atividade do catalisador formulado Ni (5,65% massa)/gama-alumina, em presença dos componentes alimentados dióxido de carbono, da água e do oxigênio, foram avaliadas as três reformas do metano.

Balanços de massa elaborados para as operações isotérmicas no reator de leito fixo deram origem as equações diferenciais de balanço referentes aos componentes envolvidos nas operações. As soluções das equações de balanço permitiram simulações das citadas operações, apresentadas em termos de evoluções e perfis de concentração de reagentes e produtos dos processos. As citadas simulações utilizaram taxas de reação previamente formuladas e validadas, e correlações, para quantificação dos efeitos de escoamento e de transferência de massa.

As soluções das equações diferenciais parciais não lineares permitem as formulações das evoluções das concentrações dos componentes dos meios reacionais e dos perfis ao longo do reator de leito fixo.

A simulação da operação do processo de reforma seca do metano considerando os efeitos devido à presença do dióxido de carbono alimentado na entrada do reator permite indicar que:

- o metano é convertido em presença de dióxido de carbono com ocorrências desde os tempos iniciais da operação, e a partir da entrada do reator;
- o metano e o dióxido de carbono, reagentes, evoluem de forma crescente, e os produtos hidrogênio e monóxido de carbono apresentam evoluções semelhantes,
- os perfis dos reagentes são decrescentes, enquanto os perfis dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono são crescentes;
- ocorre deposição de carbono por produção do processo em níveis moderados ao longo do reator.

A operação do processo de reforma do metano em presença de vapor d'água e do oxigênio está apresentada segundo simulações em termos de evoluções e perfis de concentrações, das quais é possível se concluir que:

- o metano é convertido em hidrogênio e monóxido de carbono a partir da reforma com oxigênio e água; há processamento desde os tempos iniciais da operação, com indicação de consumos do metano, oxigênio e água ao longo do reator;

- os perfis dos reagentes metano, oxigênio e água são decrescentes, enquanto os perfis dos produtos hidrogênio, dióxido de carbono e monóxido de carbono são crescentes, atingindo patamares de níveis na direção da saída do reator;

- teores de carbono produzidos por etapas do processo evoluem decrescentemente com níveis quase nulos até a saída do reator.

Simulações da reforma combinada do metano, que consideram alimentações na entrada do reator de leito fixo do dióxido de carbono, de vapor d'água e do oxigênio, permitem emitir as seguintes conclusões:

- o metano é convertido em presença de dióxido de carbono, oxigênio e água, produzindo hidrogênio e monóxido de carbono; os quais mostram evoluções de concentração crescentes;

- os perfis dos reagentes são decrescentes, enquanto os perfis dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono são crescentes, atingindo patamares de níveis na direção da saída do reator;

- pelo processo produz-se carbono em níveis moderados ao longo do reator.

Avaliações comparativas das diferentes reformas do metano foram elaboradas analisando-se as evoluções e os perfis do metano, hidrogênio e monóxido de carbono, e podendo-se estabelecer as seguintes conclusões:

- as operações das reformas seca e autotérmica do metano são mais eficientes em termos de consumo do metano, segundo evoluções e perfis de concentração;

- a operação da reforma combinada do metano mostra-se mais seletiva para produções de hidrogênio, comparativamente às outras duas reformas;

- a operação de reforma seca do metano identifica-se com maiores seletividades de produções do monóxido de carbono.

Na perspectiva de consolidação das análises elaboradas, e podendo-se utilizar a ferramenta simulação, baseada em avaliações cinéticas experimentais validadas, como meio de predição do comportamento dos processos de reforma do gás natural, estão colocadas as seguintes novas atividades:

- elaboração de balanços de massa, incluindo quantitativos de carbono produzidos nas diferentes condições de processo;
- aplicação de diferentes condições de alimentação, incluindo composições e vazões;
- avaliar os efeitos da temperatura e da pressão;
- promover extrapolações de avaliação aos outros principais componentes do gás natural.
- incluir estimativa de sensibilidades paramétricas, com relevâncias para as constantes de velocidade das etapas reacionais dos processos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABREU, C. A. M.; SANTOS, J. A. P.; LIMA FILHO, N. M. Kinetic evaluation of methane-carbon dioxide reforming process based on the reaction steps. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 8, p. 241-248, 2008.
- ARMOR, J. N.; MARTENAK, D. J. Studying carbon formation at elevated pressure. **Applied Catalysis A: General**, v. 206, p. 231-236, 2001.
- ÁVILA-NETO, C. N.; DANTAS, S. C.; SILVA, F. A.; FRANCO, T. V.; ROMANIELO, L. L.; HORI, C. E.; ASSIS, A. J. Hydrogen production from methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 1, n. 6, p. 205-215, December 2009.
- CHEN, D.; LODENG, R.; ANUNDSKAS, A.; OLSVIK, O.; HOLMEN, A. Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst: Microkinetic analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, p. 1371-1379, 2001.
- DIAS, A. C. J.; ASSAF, J. M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃. **Journal of Power Sources**, v. 137, p. 264-268, 2004.
- EDWARDS, J. H. Potential sources of CO₂ and the options for its large-scale utilization now and in the future. **Catalysis Today**, v. 23, p. 59-66, 1995.
- FERREIRA-APARÍCIO, P.; GUERREIRO-RUIZ A; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. Comparative study at low and médium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over sílica and alumina supported catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 170, p. 177-187, 1998.
- FERREIRA-APARÍCIO, P.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; GUERRERO-RUIZ, A. Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 148, p. 343-356, 1997.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**. Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1987.
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Editora Livros Técnicos e Científicos (LTC), 3 ed., 1999.
- FRENI, S.; CALOGERO, G.; CAVALLARO, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources**, v. 87, p. 28-38, 2000.
- FROMENT, G. F. Production of synthesis gas by steam-and CO₂-reforming of natural gas. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 163, p. 147-156, 2000.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design**. John Wiley & Sons, 2. ed., 1990.

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

HOANG, D. L.; CHAN, S. H. Effect of reactor dimensions on the performance of an O₂ pump integrated partial oxidation reformer-a modeling approach. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 31, p. 1-12, 2006.

HONG-TAO, J.; HUI-QUAN, L.; YI, Z. Tri-reforming of methane to syngas over Ni/Al₂O₃-Thermal distribution in the catalyst bed. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, v. 35, n. 1, p. 72-78, 2007.

KIRK & OTHMER – **Encyclopedia Of Chemical Technology**. 4 ed. New York: John Wiley & Sons, 1993.

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

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. New York. Wiley & Sons, 1991.

LARENTIS, A. L.; RESENDE, N. S.; SALIM, V. M. M.; PINTO, J. C. Modeling and optimization of the combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of natural gas. **Applied Catalysis A: General**, v. 215, p. 211-224, 2001.

LEE, 2003 S. H; CHO, W; JU, W.S.; CHO, B. H; LEE, Y. C.; BAEK, Y.S. Tri-reforming of CH₄ using CO₂ for production of synthesis gas to dimethyl ether. **Catalysis Today**, v. 87, p. 133-137, 2003.

LIU, S.; XIONG, G.; DONG, H.; YANG, W. Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a LiLaNiO/ γ -Al₂O₃ catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 202, p. 141–146, 2000.

LU, Y.; XUE, J.; YU, C.; LIU, Y.; SHEN, S. Mechanistic investigation on the partial oxidation of methane to syngas over a nickel-on-alumina catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 174, p. 121-128, 1998.

MACIEL, L. J. L.; SOUZA, A. E. A. 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**, v. 167, p. 469-474, 2007.

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

MO, L.; FEI, J.; HUANG, C.; ZHENG, X. Reforming of methane with oxygen and carbon dioxide to produce syngas over a novel Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 3773, p. 1-8, 2002.

ROSS, J. H. R.; VAN KEULEN, A. N. J.; HEGARTY, M. E. S.; SESHAN, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. **Catalysis Today**, v. 30, p. 193-199, 1996.

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

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

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; BAK HANSEN, J-H. CO₂-reforming of methane over transition metals. **Journal of Catalysis**, v. 144, p. 38-49, 1993.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ Co/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 205, p. 289-293, 2002.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. John Wiley & Sons, 1984.

SEO, Y. S.; SHIRLEY, A.; KOLACZKOWSKI, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. **Journal of Power Sources**, v. 108, n. 1-2, p. 213-225, 2002.

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

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; CAVALCANTI-FILHO; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Kinetic-operational mechanism to autothermal reforming of methane. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 4, p. 234-248, 2010.

SOUZA, A. E. A. M.; MACIEL, L. J. L.; KNOECHELMANN, A.; LIMA FILHO, N. M.; ABREU, C. A. M. Comparative evaluation between steam and autothermal reforming of methane processes to produce syngas. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 2, n. 1, p. 27-35, 2008.

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

TAKENAKA, S.; OGIHARA, H.; YAMANAKA, I.; OTSUKA, K. Decomposition of methane over supported-Ni catalysts: effects of the supports on the catalytic lifetime. **Applied Catalysis A: General**, v. 217, p. 101-110, 2001.

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

TRIMM, D. L. Coke formation and minimisation during steam reforming reactions. **Catalysis Today**, v. 37, n. 3, p. 233-238, 1997.

- TSIPOURIARI, V. A.; VERYKIOS, X. E. Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**, v. 64, p. 83-90, 2001.
- ZHU, J.; ZHANG, D.; KING, K. D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. **Fuel**, v. 80, p. 899-905, 2001.

ANEXOS

Kinetic evaluation of the tri-reforming process of methane for syngas production

Leonardo J. L. Maciel · Aleksándros E. Á. M. de Souza ·
Valderio O. Cavalcanti-Filho · Augusto Knoechelmann ·
Cesar A. M. de Abreu

Received: 20 May 2010 / Accepted: 1 August 2010 / Published online: 13 August 2010
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2010

Abstract The conversion of natural gas was carried out via tri-reforming of methane in a fixed bed reactor employing a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. The kinetic evaluations were performed in a temperature range from 923 to 1,123 K under atmospheric pressure. The effects due to water and oxygen addition to the feed of the process were examined in terms of the yields of hydrogen and carbon monoxide. Contributions of the reverse water–gas shift and oxidation reactions were evaluated. At temperatures above 1,000 K, methane and carbon dioxide conversions of 97.35 and 46.75% produced hydrogen and carbon monoxide with yields of 37.35 and 4.99%, respectively. A model was proposed to describe the kinetic behavior of the process considering the proposition of a four step reaction mechanism. The solutions of the equations of the model established predictions in terms of reactant and products concentration evolutions. The model predictions indicated that for operations at 1,123 K and 1.0 bar, with low spatial times ($\tau < 2.0$ kg s/m³), a hydrogen yield as high as 75% was obtained.

Keywords Tri-reforming · Methane · Syngas · Nickel catalyst · Kinetic

Introduction

Natural gas (NG) conversion and its employment as fuel are important options as new energy sources. Syngas from NG, a mixture of carbon monoxide and hydrogen,

L. J. L. Maciel · A. E. Á. M. de Souza · V. O. Cavalcanti-Filho · A. Knoechelmann ·
C. A. M. de Abreu (✉)

Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife,
PE 50740-520, Brazil
e-mail: cesar@ufpe.br

L. J. L. Maciel
e-mail: leonardolins@hotmail.com

may be employed to produce high added value chemicals such as hydrocarbons, fuels, and oxygenated compounds [1]. In gas-to-liquid (GTL) processes, where natural gas is first converted to syngas, 60–70% of the costs of the overall process is associated with syngas production. The availability of natural gas and carbon dioxide (thermoelectric plants, refineries, fossil fuel-fired flue gases, alcoholic fermentation, etc.) indicates that, instead of the traditional steam reforming of methane (SRM), the catalytic reforming with carbon dioxide (DRM) and the exothermic oxidation of methane may be employed. The main obstacle of the reforming processes is catalyst deactivation due to carbon deposition during the reaction. The catalytic partial oxidation of methane (POM) may drastically decrease or even eliminate this carbon deposition [2]. The introduction of oxygen and water could dramatically reduce or eliminate carbon formation on the reforming catalyst thus increasing catalyst life and the process efficiency. Furthermore, as the catalytic partial oxidation of methane is exothermic, a process with that reaction may be more efficient, supplying the high energy demands of the endothermic steps [3].

The tri-reforming of methane (TRM) is a synergetic combination of the endothermic dry reforming of methane (DRM), exothermic partial oxidation of methane (POM), and steam reforming of methane (SRM) [4]. The effects observed when this strategy was applied may be compared to different results obtained in the individual processes involved. Hong-Tao et al. [3] investigated the thermal effects in a catalyst bed for the fixed-bed tri-reforming of methane over $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.0 bar, 1,023–1,223 K). The results indicated that the temperature gradient of the catalyst bed in methane tri-reforming is smaller than in methane partial oxidation. During the tri-reforming operations, various side reactions of coke formation and elimination occurred simultaneously. Studies found indications through evaluations of steps of the tri-reforming process that confirmed the results obtained. Souza and Schmal [2] studied the steps of carbon dioxide reforming and partial oxidation using the $\text{Pt}/10\%\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst in the temperature range 723–1,173 K. The catalyst was found to be active and stable for combined carbon dioxide reforming and partial oxidation of methane. The addition of oxygen to the feed increased methane conversion and the catalyst stability. MgO -promoted on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts have been investigated with respect to catalytic activity and coke formation in combined steps of steam and carbon dioxide reforming of methane [5]. The promotion of MgO on $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts suppressed the coke formation and prevented NiAl_2O_4 formation.

Cho et al. [6] developed a new DME (dimethyl-ether) process where syngas is provided by natural gas tri-reforming. They proposed a model for the tri-reforming process based on a mechanism including homogeneous gas-phase reactions and heterogeneous catalytic reactions. The Langmuir–Hinshelwood approach was applied with quantifications of kinetic and Langmuir parameters.

In this work a nickel/ γ -alumina supported catalyst was formulated and employed to process the methane tri-reforming reactions in order to operate with activity and stability for the syngas production. A kinetic evaluation was performed to be applied in the process development. A model considering a proposition of a mechanism of four step reactions was formulated and fitted to the concentration measurements of a lab-scale reactor. The model was employed to predict operation

conditions where low methane and carbon dioxide conversions occurred and higher hydrogen yield were obtained.

Experimental

The catalyst was prepared from nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma) and employed γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Degussa) as catalytic support. The preparation method was the incipient wetness where alumina was impregnated by the nickel nitrate solution. First, the impregnated solution was evaporated to dryness. Then, the solid was dried at 393 K for 12 h, and calcinated at 873 K with Ar flow, $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ for 5 h. Finally, a reduction step under hydrogen flow, at 973 K, was performed for 2 h.

The nickel catalyst was characterized by several methods including atomic absorption spectrophotometry (AAS), BET, thermal analysis (TG, DTA), X-ray diffraction (XRD, Cu K_α radiation, Siemens D5000), Infrared spectrometry (FTIR Brucker IFS 66), and elementary carbon analysis [10].

The experiments of the tri-reforming process were carried out with a nickel catalyst (0.53 g, $d_p = 212 \mu\text{m}$) in a micro fixed bed reactor ($h_{\text{Reactor}} = 64.0 \text{ cm}$, $h_{\text{bed}} = 2.0 \text{ cm}$, and $d_{\text{Reactor}} = 1.8 \text{ cm}$) under atmospheric pressure. The reactants were fed into reactor with a gaseous mixture of $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2/1.00:0.49:0.30:0.04 \text{ v/v}$, in a flow rate range from 8.33 to $11.67 \text{ cm}^3/\text{s}$. A thermal sensor and external heating provided in the reactor a controlled temperature of 923–1,123 K with an accuracy of $\pm 1 \text{ K}$. The gas samples of the reaction products were collected online from the effluent flow of the reactor. The residual reagents and the products were analyzed by a gas chromatograph (Saturn 2000, Varian) equipped with a Carbosphere 20/80 (Alltech) column and a thermal conductivity detector.

Experimental results and discussion

The nickel content of catalyst obtained via atomic absorption spectrophotometry indicated 5.75 wt% of nickel. The various measurements for the BET surface area were: $226 \text{ m}^2/\text{g}$ for the unmodified support, $144 \text{ m}^2/\text{g}$ for support pre-treated, $104 \text{ m}^2/\text{g}$ for support calcined and $106 \text{ m}^2/\text{g}$ for the sample after reduction. The pore volume was $0.38 \text{ cm}^3/\text{g}$ and particle porosity 0.71.

X-ray diffraction (XRD) identified the presence of gamma and delta alumina, carbon, Ni and $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ [11]. Catalyst samples analyzed by XRD after the reaction evaluations (923–1,123 K), presented the presence of carbon ($2\theta = 19.8^\circ$ and 26.6°) and spinel of $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ ($2\theta = 28.1^\circ$, 32.2° , 37.6° , 45.7° , 60.4° , and 66.4°). Elementary carbon analysis indicated a carbon content in the range of 0.30–0.36 wt%. The level of coke remained practically unchanged due to the presence of water and oxygen in the feed composition.

Steady state operations were evaluated employing five different feed flow rates, with the same composition ($\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2/1.00:0.49:0.30:0.04 \text{ v/v}$), at 1,123 K

and 1.0 bar. The evolutions of the process in term of the components are presented in Fig. 1. It was noted that after twenty minutes the reaction process reached a steady state. In Fig. 2, the steady state concentrations of the components obtained for different feed flow rates are presented as function of spatial times.

The evaluation of the temperature effects over the tri-reforming process of methane is represented in Fig. 3 in terms of steady state reactant conversions (X_i) and steady state product yields (R_i): $X_i = [C_{i0} - C_i]C_{i0}^{-1} \times 10^2$, $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2$; $R_{\text{H}_2} = [C_{\text{H}_2}](C_{\text{CH}_4} + C_{\text{H}_2\text{O}})^{-1} \times 10^2$; and $R_{\text{CO}} = [C_{\text{CO}}](C_{\text{CH}_4} + C_{\text{CO}_2})^{-1} \times 10^2$.

The methane conversion increased when the operating temperature was increased, reaching 96% at 1,123 K. The carbon dioxide conversion was maintained at 45% approximately at temperatures lower than 1,123 K. The hydrogen and carbon monoxide yields were at low levels of 4 and 0.25% respectively, at temperatures lower than 1,123 K. Operations at temperatures higher than 1,223 K resulted in more elevated levels of hydrogen and carbon monoxide yields, 37 and 4.9%, respectively, with a conversion of 97.4% for methane.

The effects of the feed composition were evaluated considering the presence of carbon dioxide, water and oxygen, and the operating temperature range. A practically unchanged level of conversion of carbon dioxide obtained may be due to the following four contributions: presence in the feed of the reactor, production by oxidation of carbon deposited, consumption by heterogeneous non-catalytic interaction with the carbon deposits on the catalyst (Boudouard reverse

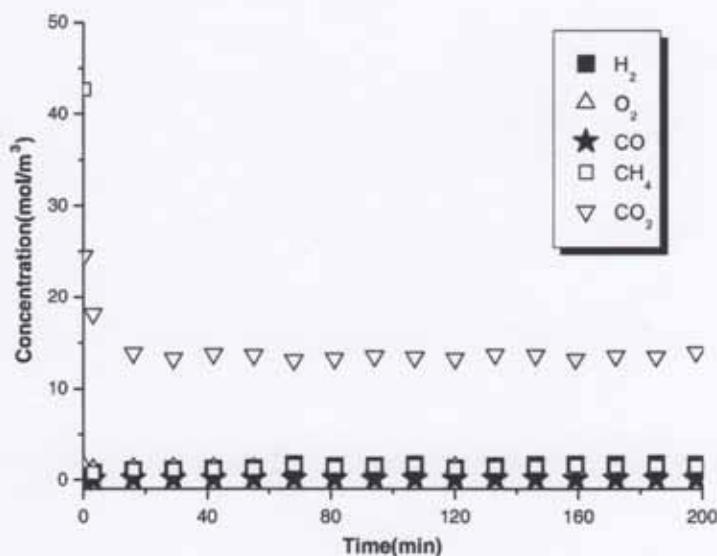


Fig. 1 Time evolutions of the component concentrations in the tri-reforming operation. Conditions: Cat. Ni (5.75 wt%)/ γ - Al_2O_3 , 1,123 K, 1.0 bar; Feed $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ /1.00:0.49:0.30:0.04 v/v, 11.67 cm^3/s

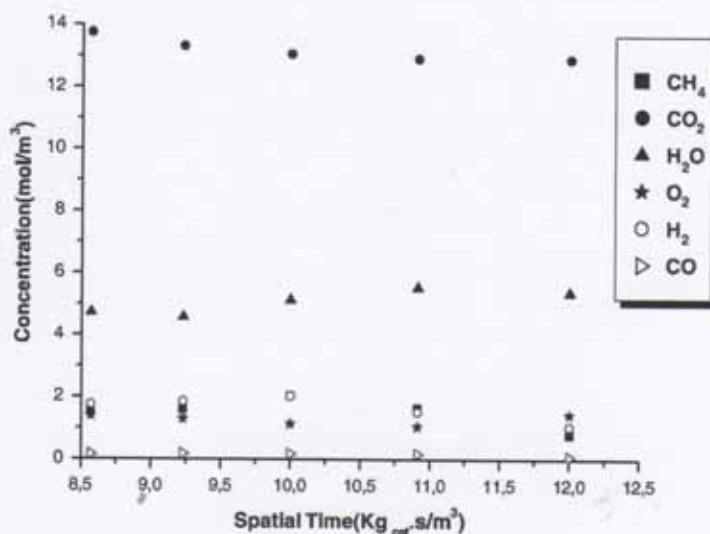


Fig. 2 Steady state profiles of concentration of the components in the tri-reforming operations. Conditions: Cat. Ni (5.75 wt%)/ γ -Al₂O₃, 1,123 K, 1.0 bar; Feed CH₄:CO₂:H₂O:O₂/1.00:0.49:0.30:0.04 v/v

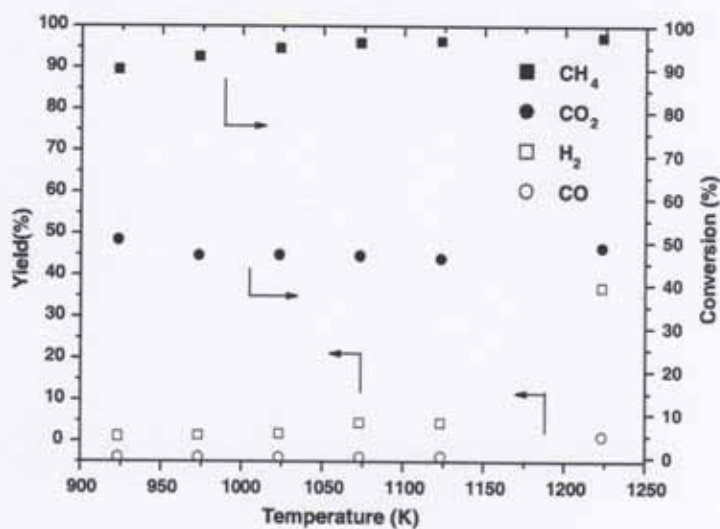


Fig. 3 Conversions of reactants and yields of products as function of temperature. Steady state operations of the tri-reforming process. Conditions: cat. Ni (5.75 wt%)/ γ -Al₂O₃; Feed CH₄:CO₂:H₂O:O₂ = 1:0.49:0.30:0.04, 1.0 bar

reaction) and the homogenous reaction with hydrogen via the reverse water gas-shift.

During the operation of the process, considering the presence of carbon dioxide and water, at the temperature range at 923–1,123 K, the water gas-shift reverse reaction ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) was predominant, contributing to low hydrogen yields [3]. At higher temperatures (1,223 K), the water gas-shift direct reaction is more effective allowing higher contributions to the formation of hydrogen. These effects were observed in operations of methane dry reforming process, at temperatures higher than 1,000 K [7].

Based on the experimental data, according to the concentration evolutions as a function of temperature, a set of ten reaction steps was indicated to represent the tri-reforming process (Table 1, column 1). Considering the steps (a, b, c, and d) and assuming weak interactions of methane and deposited carbon (e and f), and the presence of the reverse water gas-shift reaction (g) a new system of reactions for the process proposed by reaction steps I, II, III, and IV was proposed (Table 1, column 2).

Kinetic evaluation

Considering the set of reaction mechanisms of the reforming processes, indicated as the observed reaction steps, expressions of rate laws to the components of the process were proposed. Steps I and II indicate methane interactions with carbon dioxide, water and oxygen (a, b, c, and d), and methane cracking (e). These reaction steps were considered heterogeneous catalytic reactions; but the carbon consumption by carbon dioxide, in step III (Boudouard reverse reaction), was considered a heterogeneous non-catalytic reaction. The reverse water gas-shift reaction, step IV, was assumed to be homogeneous. The rate laws r_j ($j = \text{I, II, III, IV}$) corresponding to rate of the reaction steps are expressed as follow:

Table 1 Reaction steps of methane tri-reforming process

1. Reaction steps	2. Observed reaction steps
a. $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \leftrightarrow 2\text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	I. $\text{CH}_4(\text{g}) + 5/8\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 7/4\text{H}_2(\text{g}) + 1/4\text{H}_2\text{O}(\text{g})$
b. $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g})$	II. $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$ (Methane cracking)
c. $\text{CH}_4(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}(\text{g}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	III. $2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ (Boudouard reaction)
d. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	IV. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$ (Reverse water gas-shift reaction)
e. $\text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + 2\text{H}_2(\text{g})$	
f. $2\text{CO}(\text{g}) \rightarrow \text{C}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$	
g. $\text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	
h. $\text{C}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	
m. $\text{C}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$	
n. $5\text{CH}_4(\text{g}) + 7/2\text{O}_2(\text{g}) \leftrightarrow 9\text{H}_2(\text{g}) + 4\text{CO}(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	

$$r_I = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4} \cdot K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{O_2} C_{O_2})^2}; r_{II} = \frac{k_2 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}}$$

$$r_{III} = k_3 C_{CO}^2; r_{IV} = k_4 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right)$$

The component relations R_i ($i = CH_4, CO_2, CO, H_2$), based on the rate laws of the four step reaction proposed above, were considered as:

$$R_{CH_4} = -r_I - r_{II}; R_{CO_2} = r_{III} - r_{IV}$$

$$R_{H_2} = \frac{7}{4} r_I + 2 r_{II} - r_{IV}; R_{CO} = r_I - 2 r_{III} + r_{IV}$$

To evaluate the kinetics of the tri-reforming process based on the operations performed in the catalytic fixed bed reactor under atmospheric pressure at 1,123 K, steady state runs were carried out at five different flow rates in the range of 8.33–11.67 cm³/s employing the same gaseous mixture (CH₄:CO₂:H₂O:O₂/1:0.49:0.30:0.04 v/v).

At the operation conditions, in order to obtain the rate controlling regime, the mass transfer limitations through the Weisz-Prater criterion [8], Φ_i ($\Phi_i = R(r_i \rho_c / D_e C_i)^{1/2}$) and the external mass transfer resistance fraction f_{ie} ($f_{ie} = r_i L_c / k_{im} C_i$) [9] were quantified. In Table 2, f_{ie} are listed for the methane and hydrogen at 1,123 K and flow rate of 11.67 cm³/s.

The estimated values ($\Phi_i \rightarrow 0$; $f_{ie} < 0.05$) show that the process is rate controlled, indicating that there are no mass transfer limitations.

Under these operating regimes, the resulting differential equations from the mass balances of the components were expressed as $dC_i/d\tau + R_i = 0$, where τ (kg s/m³) is the spatial time.

$$\frac{dC_{CH_4}}{d\tau} = -\frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4} \cdot K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{O_2} C_{O_2})^2} - \frac{k_2 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (1)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = k_3 C_{CO}^2 - k_4 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (2)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = \frac{(7/4)k_1 K_{CH_4} C_{CH_4} \cdot K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{O_2} C_{O_2})^2} + \frac{2k_2 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} - k_4 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (3)$$

Table 2 External resistance fraction and Weisz-Prater criterion for methane and hydrogen

Conditions: Ni (5.75%)/ γ -Al₂O₃; 1.0 bar; 1,123 K; 11.67 cm³/s

Criteria	1,123 K	
	CH ₄	H ₂
f_{ie}	2.67×10^{-2}	3.23×10^{-2}
Φ_i	2.17×10^{-5}	1.01×10^{-5}

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4} \cdot K_{O_2} C_{O_2}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4} + K_{O_2} C_{O_2})^2} - 2k_3 C_{CO}^2 + k_4 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (4)$$

The solutions of the mass balance equations system (Eqs. 1–4) were obtained with the 4th order Runge–Kutta method. An optimization procedure was performed with the data of each operation where the values of the kinetic and adsorption parameters (k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , K_{O_2} , and K_{CH_4}) were estimated at 1,123 K. First, the initialization values of the kinetic parameters were calculated by a linear differential method of adjustment of the model to the experimental data. To confirm the results, a numerical optimization procedure was associated with the solution method where the initialization values of the kinetic parameters were modified by comparing the solutions in terms of the component concentrations with the experimental ones. The optimized final values of the parameters (Table 3) were obtained by defining a quadratic objective function f_O ($f_O = \sum f_{O_i}$; $i = CH_4$, CO_2 , CO , H_2), where $f_{O_i} = \sum (C_{pi}^{Exp} - C_{pi}^{Th})^2$, $p = 1, 2, \dots, n$, and C_{pi}^{Exp} and C_{pi}^{Th} are the experimental and calculated concentrations of each component of the process.

The predictions of the fitted model were established as a function of spatial times. In Figs. 4 and 5, the evolutions of the concentrations of reactants and products are presented, where the fitness of the experimental data is shown in a range of higher spatial times.

The orders of magnitude of the kinetic parameters k_1 and k_2 emphasizes the contributions of the reaction steps a, b, c and d or the observed reaction steps I and II, that include methane- CO_2 reforming, steam reforming, methane partial oxidation and cracking in the tri-reforming process.

The model predictions indicated that for operations at 1,123 K and 1.0 bar, with lower spatial times ($\tau < 2.0 \text{ kg s/m}^3$), higher yields of hydrogen could be obtained. Under these conditions, it is predicted that even if the concentrations of reactants in the reactor effluents will still be elevated, the conversions will be selectively directed to production of hydrogen. In this case hydrogen will not be consumed by interaction with carbon dioxide via reverse water–gas shift step.

Table 3 Kinetic and equilibrium parameters of the step reactions of the tri-reforming process

Parameters	1,123 K
k_1	$(1.21 \pm 0.06) \times 10^{-1} \text{ mol/g}_{cat} \text{ s}$
k_2	$(3.91 \pm 0.16) \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{cat} \text{ s}$
k_3	$(7.32 \pm 0.32) \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol g}_{cat} \text{ s}$
k_4	$(1.04 \pm 0.05) \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{cat} \text{ s}$
K_{CH_4}	$(2.93 \pm 0.11) \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$
K_{O_2}	$(3.53 \pm 0.15) \times 10^5 \text{ m}^3/\text{mol}$
K_{eq}	$1.07 \pm 0.06 \text{ m}^3/\text{mol}$

Conditions: Cat. Ni (5.75 wt%)/
 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1.0 bar;
 $f_{O_i} = (2.32\text{--}8.14) \times 10^{-3}$

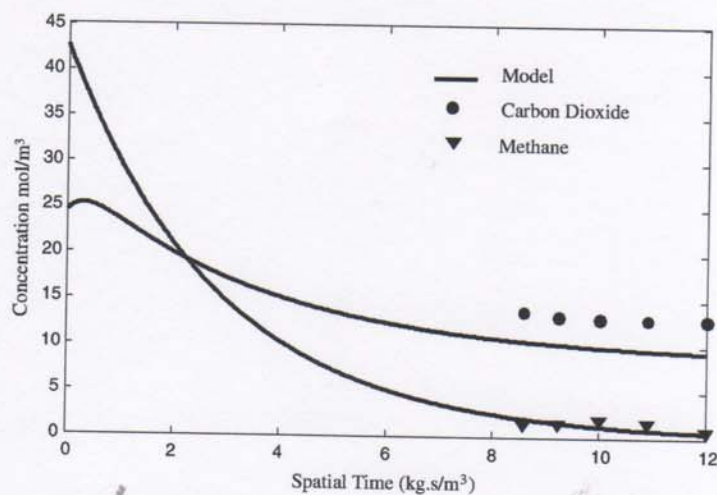


Fig. 4 Model predictions for concentration profiles of the reactants in the tri-reforming process. Operating conditions: 1,123 K, 1.0 bar, Ni (5.75 wt%)/ γ - Al_2O_3 ; Feed $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ /1.00:0.49:0.30:0.04 v/v

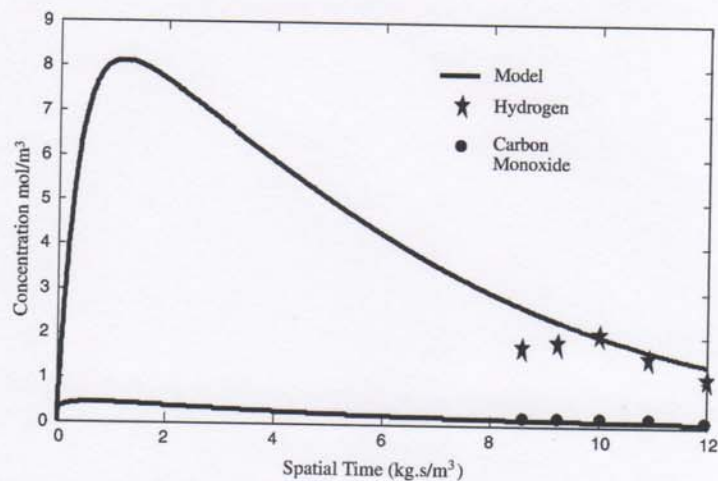


Fig. 5 Model predictions for concentration profiles of the products in tri-reforming process. Operating conditions: 1,123 K, 1.0 bar, Ni (5.75 wt%)/ γ - Al_2O_3 ; Feed $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$ /1:0.49:0.30:0.04 v/v

Conclusions

An alternative reforming process of natural gas, based on the methane conversion, was conducted combining steam and dry reforming, and partial and total methane

oxidations. Operations of the tri-reforming process were carried out in a fixed bed reactor in the presence of a nickel/ γ - Al_2O_3 catalyst to convert natural gas into syngas.

A nickel catalyst supported on alumina (Ni, 5.75 wt%) was formulated, characterized and applied to methane process by tri-reforming. Catalyst characterizations showed that the metallic phase interacted with the support and the deposited carbon during the process operations.

The kinetic evaluation of the process indicated that the methane decomposition produced carbon deposition and hydrogen. The high carbon monoxide production was due to the occurrence of the reverse water gas shift reaction and to the reaction of deposited carbon with carbon dioxide and oxygen.

The presence of water and oxygen in the feed contributed to hydrogen production and reduction of the carbon deposition. At temperatures below 1,123 K, the reverse water gas-shift reaction was predominant resulting a low hydrogen yield (4.4%). Operations at higher temperatures (1,223 K) increased hydrogen yield to 37%. In the presence of oxygen and carbon dioxide, the carbon deposition was strongly reduced. Higher feed contents of oxygen promoted methane and carbon dioxide conversions of 96.44 and 45.41%, respectively, with higher hydrogen selectivities of 92%.

The fixed bed effluent concentration evolutions of the components of the tri-reforming process were represented by a heterogeneous model fitted to experimental data obtained at 1,123 K and 1.0 bar. This model considered a proposed four-step mechanism. From the fitted model, kinetic parameters were estimated for the reaction steps of the mechanism proposed as: methane oxidation, $k_1 = 1.21 \times 10^{-1} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \text{ s}$; methane cracking, $k_2 = 3.91 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \text{ s}$; carbon dioxide-carbon Boudouard reverse reaction, $k_3 = 7.32 \times 10^{-2} \text{ m}^3/\text{mol g}_{\text{cat}} \text{ s}$; and water gas-shift reverse reaction, $k_4 = 1.04 \times 10^{-4} \text{ mol/g}_{\text{cat}} \text{ s}$.

Additionally, the model predictions indicated that in operations at 1,123 K and 1.0 bar, with lower spatial times ($\tau < 2.0 \text{ kg s/m}^3$), the highest yields of hydrogen of 75%, could be obtained.

References

1. Van Berge JP, Van De Loosdrecht J, Barradas S (2002) WO Patent No 0 207 883
2. Souza MMVM, Schmal M (2005) Appl Catal A 281:19–24
3. Hong-Tao J, Hui-Quan L, Yi Z (2007) J Fuel Chem Technol 35(1):72–78
4. Sahli N, Petit C, Roger AC, Kiennemann A, Libs S, Bettahar MM (2006) Catal Today 113:187–193
5. Song C, Pan W (2004) Catal Today 98:463–484
6. Cho W, Song T, Mitsos A, McKinnon JT, Ko GH, Tolsma JE, Denholm D, Park T (2009) Catal Today 139(4):261–267
7. Yaw TC, Amin NAS (2007) Int J Hydrogen Energy 32:1789–1798
8. Weisz PB, Prater CD (1954) Adv Catal 6:143–196
9. Villiermaux J (1982) Génie de la Réaction Chimique, Conception et Fonctionnement des Réacteurs. Technique et Documentation (Lavoisier), Paris, p. 394, 1982
10. Ho SC, Chou TC (1995) Ind Eng Chem Res 34:2279–2284
11. Maciel LJL, Souza AEAM, Vasconcelos SM, Knoechelmann A, Abreu CAM (2007) Stud Surf Sci Catal 167:469–474



COMPARATIVE EVALUATION BETWEEN STEAM AND AUTOTHERMAL REFORMING OF METHANE PROCESSES TO PRODUCE SYNGAS

¹A. E. A. M. Souza *, ¹L. J. L. Maciel, ¹A. Knoechelmann,
¹N. M. Lima Filho, ¹C. A. M. Abreu

¹ LPC/DEQ - Federal University of Pernambuco

* To whom all correspondence should be addressed.

Address: Av. Prof. Artur de Sá, s/nº - Cidade Universitária, Recife-PE, CEP 50740-521, Brazil

Telephone / fax numbers: +55 81 9965-3364 / +55 81 2126-7289

E-mail: aleksandros@ig.com.br

Abstract. Steam (SRM) and autothermal (ATR) reforming of methane processes were evaluated through thermodynamical and stoichiometric analyses that benefit hydrogen production, using a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst. Comparisons between these processes allowed for methane conversions as high as 80% on the SRM process, with 72% in hydrogen yield; on the other hand, for the ATR process, 30% of methane conversion was obtained. On both processes, it was possible to reach about 80% of hydrogen selectivity. The ATR process is suggested for hydrogen production, at the experimental conditions tested, due to the high H₂/CO ratio obtained and the very low CO yield.

Keywords: steam reforming; autothermal reforming; methane; hydrogen; nickel catalyst

1. INTRODUCTION

There has been growing interest in producing cleaner fuels via catalytical reforming processes of natural gas (NG) as raw material. Natural gas reforming leads to the formation of synthesis gas (syngas, H₂+CO) and hydrogen, which has application on petroleum refining (*e.g.*, hydrocracking, Minderhoud *et al.*, 1986) and hydrotreatment, methanol to gasoline (MTG) production, ammonia production (Price *et al.*, 2001) and hydrocarbons synthesis through Fischer-Tropsch reaction (Hensman, 2002).

Limitations due to the thermal conditions employed in reforming processes have conducted to deactivations of nickel catalysts upon operation, mainly in physical and chemical coke formations. Steps of involved reactions, including methane decomposition and carbon monoxide disproportionation, occur and are thought to be responsible for carbon deposition on solid catalysts. The presence of steam can compensate coke formation through water gas-shift reaction (WGSR).

Reforming processes carried out in the industry have used supported nickel catalysts, which are susceptible to deactivation through coke deposition, sintering and/or formation of phases resulted by metal-support interaction. Novel nickel catalysts, based on modified preparative methodologies, indicate perspectives of higher stability and resistance to deactivation. Assessment of the salt precursor effect (Wang and Lu, 1998), considering the particle sizes of nickel oxide in a Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst, prepared from nickel nitrate, showed slightly lower sizes when the salt precursor was nickel nitrate. In addition, an elevated Ni/Al ratio (Turler and Martin, 1982), under XPS measurements, suggests that this system contains a higher amount of nickel sites. Elevated metal loads (up to 16% in weight) caused stronger effects of carbon deposition in the process (Parizotto *et al.*, 2006). On the other hand, a catalyst prepared with a smaller content of nickel reduced itself at higher temperatures, promoting more interactions with the support, which is an indication of the presence of the NiAl₂O₄ phase. Growths of the nickel crystals

observed were responsible to the whiskers formation (Kim et al., 2000).

Steam reforming of methane (SRM) usually involves steps of methane decomposition and of carbon monoxide disproportionation, which are usually responsible for coke deposition over the solid catalyst. Phenomena such as WGSR are therefore useful in enhancing the overall reforming process.

Autothermal reforming of methane (ATR) is a combination of the SRM and the non-catalytic partial oxidation of methane (POX or NC-POM), under thermally neutral conditions, considering the heat lost to surroundings. The process associates the cited effects through the feeding of fuel, oxygen and steam on the catalyst bed. By doing this, the process can be operated at much lower temperatures than those in the SRM or in the NC-POM. The reforming temperature is directly affected by the feeding molar ratios O_2/CH_4 and H_2O/CH_4 when natural gas is used as fuel. The composition of products is affected by reforming temperature, feeding molar ratios, catalyst activity and selectivity and by contact time with the catalyst bed.

In this research, the methane steam reforming (SRM) and autothermal reforming (ATR) processes were examined by evaluating the possibilities of maximization of hydrogen productions, carrying out stoichiometric and thermodynamical studies on these processes.

2. MATERIALS AND METHODS

The methodology involved the catalyst preparation and its characterization, as well as the catalyst evaluation through the operation of the processes to compare the steam and the autothermal reformings of methane.

2.1. Catalyst Preparation and Characterization

The catalyst preparation with nominal composition $Ni(5 \text{ wt.}\%)/\gamma-Al_2O_3$ involved a thermal pre-treatment of alumina, impregnation with excess solution and calcination of the catalyst precursor. The activation of the pre-catalyst material occurred through in situ reduction reactions within a fixed-bed reactor.

A total of 30 g of catalyst were prepared, using a $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ solution and a γ -alumina support, promoting the quantification of 5% in metal weight. By controlling the pH (7.0), the mixture was maintained in rotaevaporation (40 rpm, $95^\circ C$), under 150 mmHg of vacuum, during 5 hours, until complete vaporization of the solution water. The complete drying of the material occurred in a furnace, at $120^\circ C$, for 12 hours. The calcination of the nitrate was made at a heating rate of $5^\circ C/min$, reaching $600^\circ C$, for 5 hours, under an argon atmosphere, in a $120 \text{ cm}^3/min$ flow rate. The final activation, made in situ, allowed for NiO reduction. With this purpose, the reactor was heated at $10^\circ C/min$, reaching $800^\circ C$, under an inert atmosphere. After reaching $400^\circ C$, a hydrogen flow rate ($50 \text{ cm}^3/min$) was added, with the NiO reduction occurring at $600^\circ C$ and at $770^\circ C$.

The prepared catalyst was characterized in terms of surface area, pore volume and pore average diameter via the following techniques: Atomic Absorption Spectroscopy (AAS); B.E.T. method; X-Ray Diffraction (XRD); Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR); Scanning Electron Microscope (SEM); Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The following thermogravimetric analyses were also performed: Thermogravimetry (TG), Derivate Thermogravimetry (DTG) and Differential Thermal Analysis (DTA).

2.2. Catalyst evaluation and operation of the processes

The methane steam reforming processes were carried out by loading a fixed-bed reactor with 200 mg of catalyst. The conditions established were ambient pressure, temperatures between $750^\circ C$ and $850^\circ C$, feeding molar ratio of $CH_4:H_2O = 1:2$, according to the upper limit of maximization of hydrogen production presented in Figure 1, using argon (50% volume) as diluent. The total volumetric flow rate was 0.8 L/min . With regard to the autothermal reforming, the conditions were the same, except for the total volumetric flow rate, which was 0.4 L/min , and the feeding molar ratio of $CH_4:O_2:H_2O = 5:1:9$, under argon (56% volume), using 60 mg of

catalyst. The operational range of the process was close to the steam reforming of methane (SRM).

Aiming the maximization of hydrogen production, the catalyst systems were evaluated through autothermal reforming of methane ($\text{CH}_4 + a\text{O}_2 + b\text{H}_2\text{O} \rightarrow c\text{CO} + d\text{CO}_2 + e\text{H}_2$), establishing conditions under a stoichiometric analysis, typically $c = 0$, $d = 1$ and $a \geq 0$ with $b \leq 2$ (see Figure 1).

Some experimental restrictions must be pointed out when suggesting the best methodology to be followed. At the flow rate range used, external mass transfer limitations are not observed. As far as the temperature working range is concerned, a thermodynamical study taking into account the mechanism ruling the steam reforming and the autothermal reforming was performed. This leads to some conclusions. For instance, methane cracking can occur from 921 K (648°C), however, until 886 K (613°C), all methane oxidation reactions are possible, at any operation temperature. Steam reforming reactions are effected from 959 K (686°C), but in order to enable dry reforming (CO_2 reforming), which is a necessary condition to decrease CO_2 as final product in the autothermal reforming reaction, an operation temperature between 967 K (694°C) and 1,459 K (1,186°C) is required. Below 1,004 K

(731°C), reactions between methane and carbon monoxide are favoured, producing coke. In view of this, it is suggested here that upper temperatures be used to operate this system. Partial regeneration of the catalyst through coke elimination is overachieved if operating above 984 K (711°C). At this point, CO_2 disproportionation easily occurs. Unfortunately, the WGSR occurs below 980 K (707°C), consuming syngas. Finally, the steam must not be decomposed, except above 5,499 K (5,226°C). In view of this, working in the temperature range of 1,004 K (731°C) and 1,459 K (1,186°C) is thoroughly recommended. Under these conditions, methane cracking and combustion reactions, dry reformings and coke eliminations will be favoured. Therefore, the selected temperature working range was 1,023 K (750°C) and 1,123 K (850°C) to the catalyst evaluation.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Catalyst characterization

The nickel content in the catalyst, after measurements on Atomic Absorption Spectroscopy (AAS, Varian spectrometer, Model AA 220 FS, Fast Sequential Operation), was $5.755\% \pm 0.0289\%$ in weight.

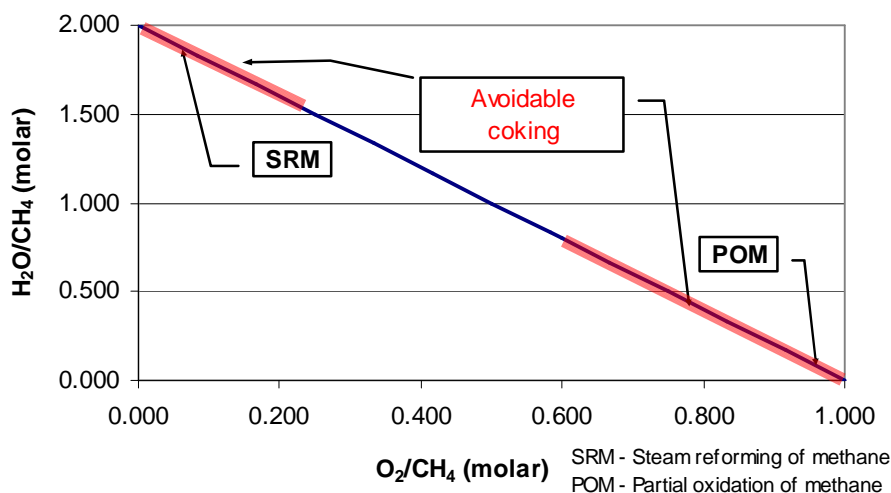


Figure 1. Stoichiometric analysis of the autothermal reforming of methane process to maximize H_2 production. Identification of the conditions not to produce coke (Chan and Wang, 2000).

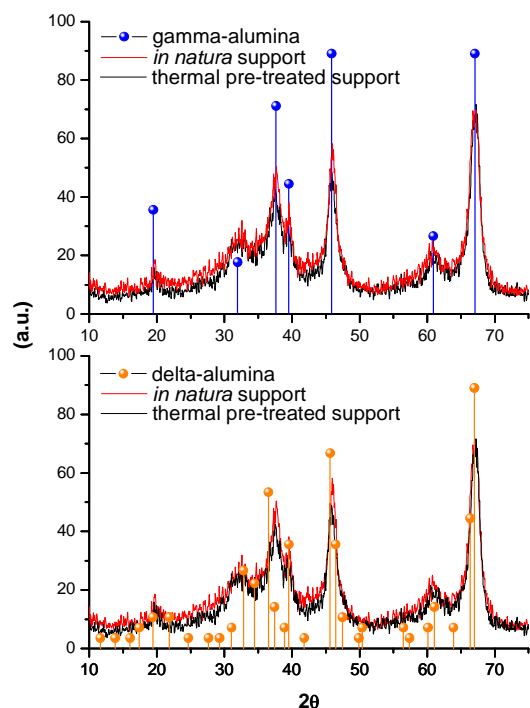
Table 1. Textural characteristics: B.E.T. results - N₂.

Material	Area B.E.T. / (m ² /g)	Pore average diameter / Å	Pore volume / (cm ³ /g)
<i>In natura</i> alumina	226	68	0.385
Pre-treated alumina	145	102	0.370
Calcined catalyst	105	125	0.330
Reduced catalyst	107	129	0.345

Results on textural characteristics expressed as surface area, pore volume and pore average diameter (B.E.T. method, ASAP 2010, Micromeritics) are presented in Table 1.

In the sequence, a decrease in the surface area is observed for *in natura* alumina. The reduction promoted a decrease of about 50% in the surface area of the catalyst, corroborated by the metal deposition on the support. An increasing relation occurs with the pore average diameter, indicating a predominance of meso and macropores on the prepared catalyst, compatible with the decrease in its surface area.

Figure 2 presents the XRD analyses (X-Ray Diffractometer, Siemens D5000) performed during all steps of the catalyst preparation. The presence of the delta-alumina and gamma-alumina phases was identified. After catalyst reduction, the presence of metallic nickel could be identified with accuracy in Figure 3, where

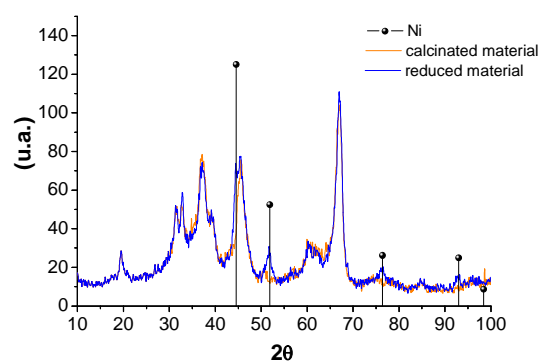
**Figure 2.** X-Ray diffractograms of the *in natura* and thermally pre-treated γ -Al₂O₃ support

alterations in the structure between the calcination and the reduction steps were observed too.

Infrared analyses (FTIR, Bruker IFS 66) indicated the presence of crystallization water and hydrogen bonds (3,451 and 1,637 cm⁻¹), verifying that the quantity of the crystallization water (sharp point intensity) decreases as the final step of catalyst preparation is reached. The presence of NO₂ groups (1,631 cm⁻¹) and nitrate anions (1,383 and 827 cm⁻¹) was highlighted, mainly on the impregnated support, a small amount of which remains on the calcined material (Figure 4).

Complementation of the identification of the nickel presence in final catalyst was detected through Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) (Scanning Electron Microscope Jeol JSM-6360). In Figure 5, microscopy patterns of the pre-treated support and reduced catalyst are presented, possibly detecting the subtle presence of nickel metallic on catalyst.

Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) measurements allowed to estimate that the aluminium-oxygen ratio, in average, was Al:O = 2:2.919 (Al₂O_{2.919} or almost Al₂O₃), meaning the presence of alumina with oxygen

**Figure 3.** X-Ray diffractogram of the catalyst Ni(5.75 wt.%)/ γ -Al₂O₃ after calcination and after reduction steps.

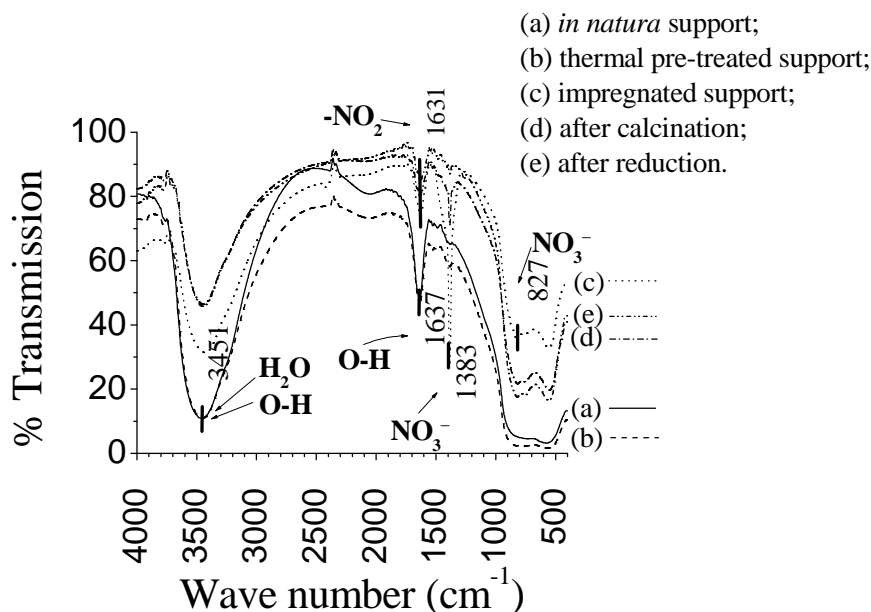


Figure 4. IR spectra obtained during the preparation steps of the Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst

vacancies of 2.60%, which, at first, must be compared with the Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) result, around 5.75%. This is an indication that about 45.2% of the deposited nickel is superficially available.

In order to thermally control the calcination operation of the catalyst precursor salt and quantitatively analyze the deposited carbon as coke, after the reforming operations, thermogravimetric analyses (Thermogravimetric Analyser Shimadzu TGA-50) were performed. The results are shown in Figure 6. Loss of water (12.99% in weight) was observed until the limit of 154.9°C. NO₂ emissions (around 10.04%) occur at the maximal temperature of 541.4°C. Until 1,000°C additional mass loss was not

identified, assuring the physical stability to this catalyst until this temperature.

Thermogravimetry was performed to determine the quantity of deposited coke, after two hours of operation at a stationary state, quantifying the presence of 11.09% of coke mass, in average, in the sample mass of the catalyst.

3.2. Catalyst processes evaluation

Methane steam and autothermal reformings with the Ni(5.75 wt.%)/ γ -Al₂O₃ catalyst, were performed in a fixed-bed reactor, at 1,023 K and 1,123 K, under 1 atm, and H₂, CO and CO₂ were generated as main products, allowing comparative evaluations of these processes.

Operations of these reforming processes

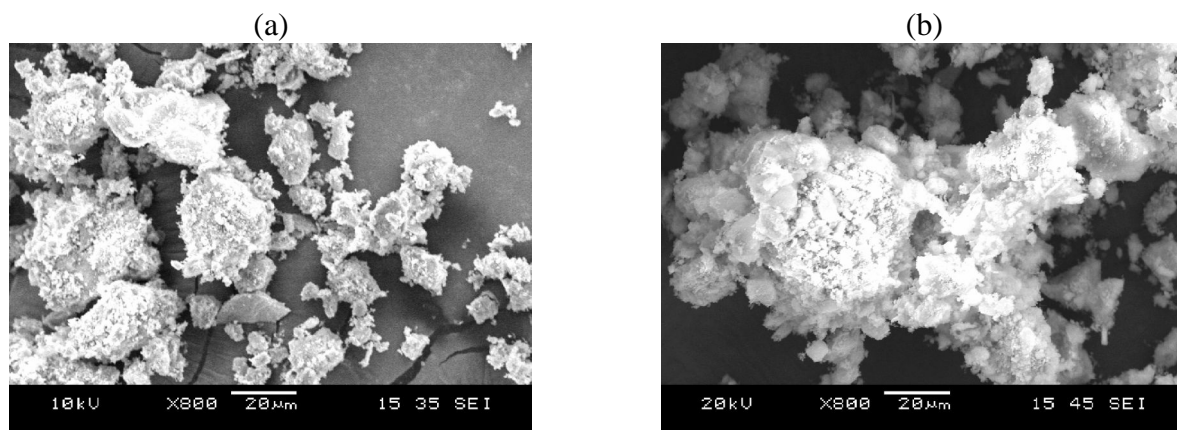


Figure 5. Electronic micrographies at 800 times magnification: (a) pure catalyst support; (b) catalyst with nickel.

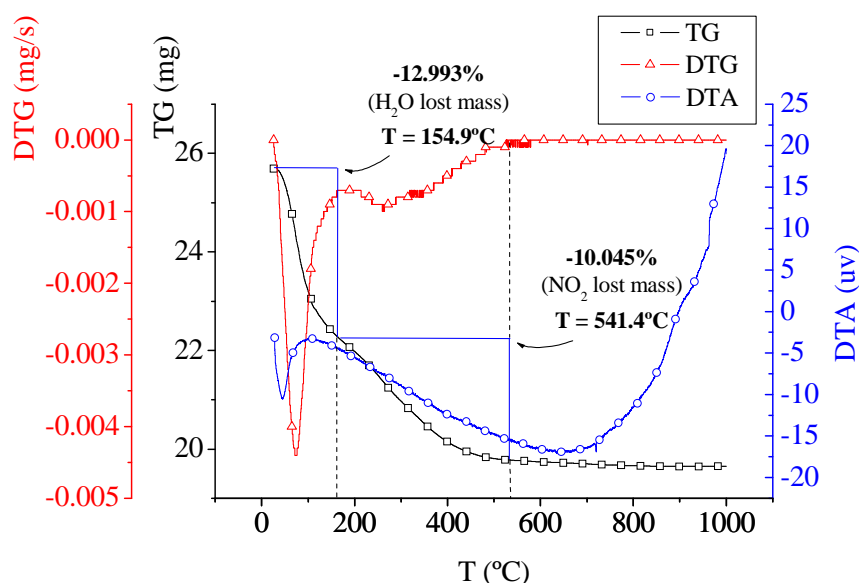


Figure 6. Thermal analyses of the catalyst support impregnated with the salt precursor

were carried out under the contact time temperature and pressure (STP), 25°C and conditions ($\tau = m_{\text{cat}}/Q_{\text{total, reac}}$) and spatial 1 atm.

Table 2. Contact time and GHSV.

Operation	$Q_{\text{total, reac}} / (\text{cm}^3/\text{min})$	$\tau / (\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3})$	GHSV / h^{-1}
SRM	800	15.00	530,400
ATR	400	9.00	884,000

velocities (gas hourly space velocity, $\text{GHSV} = \rho_{\text{cat}} \cdot Q_{\text{total, reac}} / m_{\text{cat}}$) listed on Table 2, where m_{cat} is the catalyst mass (kg), $Q_{\text{total, reac}}$ is the total volumetric flow rate of the gases in the reactor inlet (m^3/h), and ρ_{cat} is the catalyst density (kg/m^3), at the standard

Within the GHSV range operated, it was possible to consider that there were no limitations to external mass transfer at the reforming processes assayed (Ma et al., 1996).

In Figures 7 and 8, higher methane conversions at both operating temperatures in

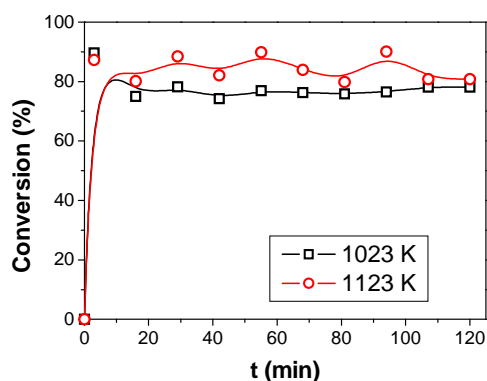


Figure 7. Methane conversion in the steam reforming, pressure = 1 atm. Catalyst Ni(5.75 wt. %)/ γ -Al₂O₃.

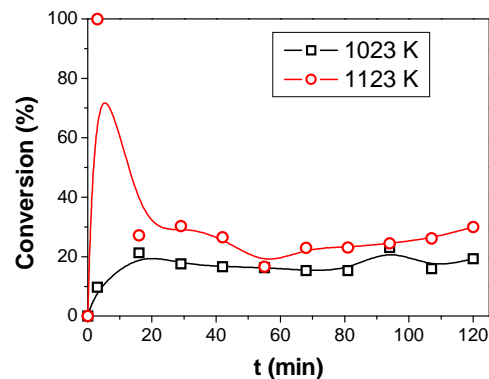


Figure 8. Methane conversion in the autothermal reforming, pressure = 1 atm. Catalyst Ni(5.75 wt. %)/ γ -Al₂O₃.

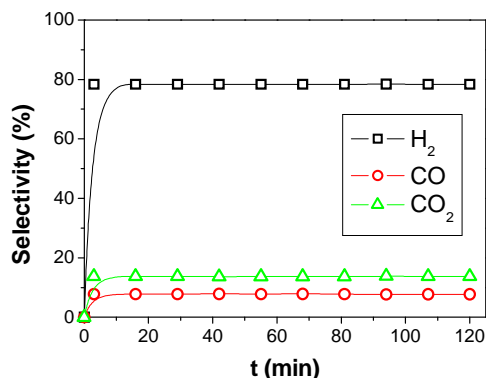


Figure 9. Product selectivity in the methane steam reforming process (SRM), 1,023 K, 1 atm. Catalyst Ni(5.75 wt.%)/ γ -Al₂O₃.

the steam reforming processes are highlighted. Conversions around 80% in the SRM were clearly higher than those obtained in the ATR process, of approximately 30%. These conversion rates correspond to yields around 72% in H₂, 28% in CO and 50% in CO₂.

In both cases, hydrogen selectivity reached, at 1,023 K, a level close to 80% (Figures 9 and 10), considering CO and CO₂ produced at low amounts. When operating at 1,123 K (Figures 11 and 12), lower selectivity to H₂ was observed (approximately 60%), with moderate elevations in the CO₂ content, typically between 20% and 30%, after complete combustion.

With regard to syngas production, its selectivity is showed in Figures 13 and 14. Its composition, expressed in terms of the H₂/CO ratio, is shown in Figures 15 and 16.

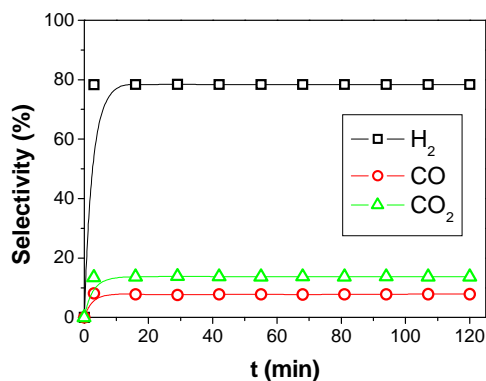


Figure 10. Product selectivity in the methane steam reforming (SRM), 1,123 K, 1 atm. Catalyst Ni(5.75 wt.%)/ γ -Al₂O₃.

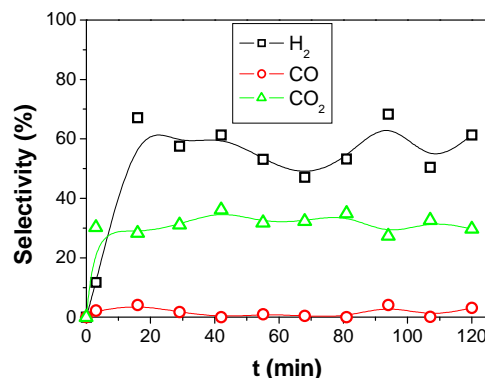


Figure 11. Product selectivity in the methane autothermal reforming (ATR), 1,023 K, 1 atm. Catalyst Ni(5.75 wt.%)/ γ -Al₂O₃.

Selectivities around 80% were reached at the operations of steam reforming processes in both temperatures tested, with higher levels than those obtained in the autothermal reforming operations. Interestingly, high H₂/CO ratios were observed during the autothermal reforming operations. As a result, this process significantly emphasizes hydrogen production constituting the generated syngas. Minimal amounts of carbon monoxide contributed to the high H₂/CO ratios attained.

4. CONCLUSIONS

Considering the autothermal reforming of natural gas process as an alternative to produce synthesis gas and/or hydrogen, industrially operated through steam reforming, a

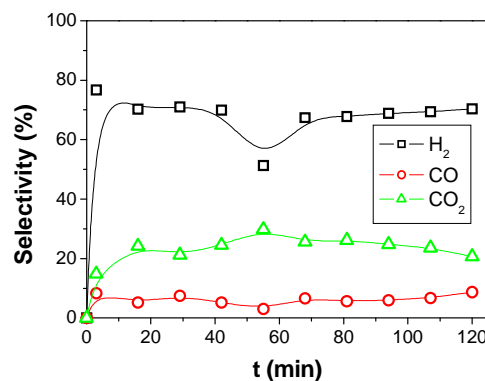


Figure 12. Products selectivity in the methane autothermal reforming (ATR), 1,123 K, 1 atm. Catalyst Ni(5.75 wt.%)/ γ -Al₂O₃.

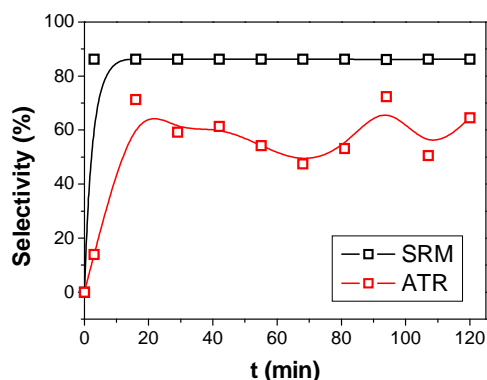


Figure 13. Syngas selectivity, SRM versus ATR, 1,023 K.

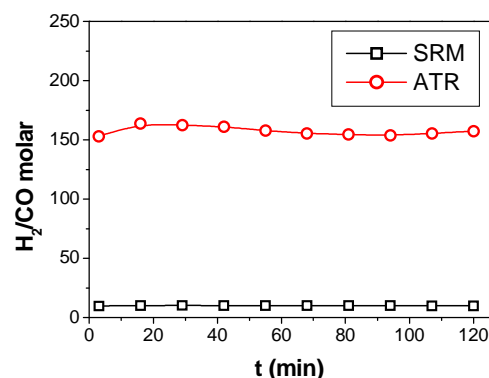


Figure 16. H_2/CO ratio. Comparison between reforming processes at 1,123 K, 1 atm. Catalyst $Ni(5.75 \text{ wt.}\%)/\gamma-Al_2O_3$.

comparative experimental research was proposed and carried out, seeking the

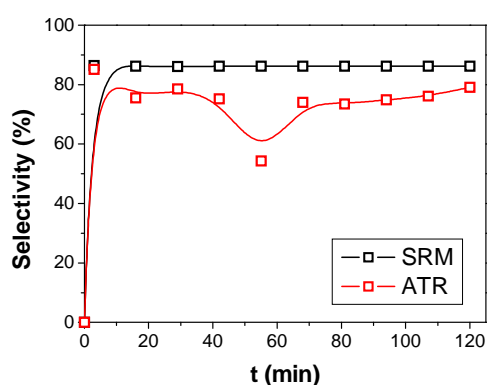


Figure 14. Syngas selectivity, SRM versus ATR, 1,123 K.

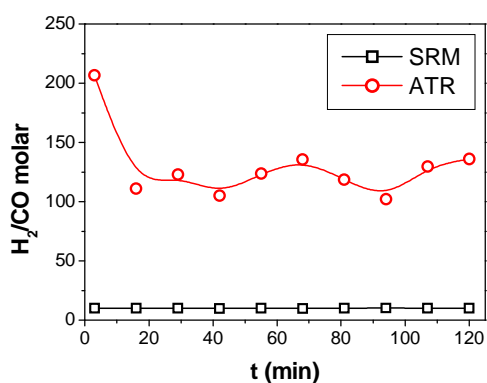


Figure 15. H_2/CO ratio. Comparison between reforming processes at 1,023 K, 1 atm. Catalyst $Ni(5.75 \text{ wt.}\%)/\gamma-Al_2O_3$.

appropriate methane reforming method in fixed-bed reactors in the presence of the $Ni(5.75 \text{ wt.}\%)/\gamma-Al_2O_3$ catalyst.

Higher conversion rates through steam reforming, at a level of 80%, conducted to yields around 72% in H_2 , 28% in CO and 50% in CO_2 . Higher selectivities in hydrogen (around 80%), obtained during the operations of steam and autothermal reforming processes, occurred according to synthesis gas production with significant content of this gas and minimal contents of carbon monoxide, representing higher orders of magnitude in terms of the H_2/CO molar ratios.

Compared to the steam reforming process, the autothermal reforming process, in the presence of $Ni(5.75 \text{ wt.}\%)/\gamma-Al_2O_3$ catalyst, is recommended for hydrogen production with a reduced content of carbon monoxide.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are thankful to the Department of Chemical Engineering of UFPE (Universidade Federal de Pernambuco), to FINEP, and to Petrobras, for financial support. CTGAS-RN and UFRN are also acknowledged, for enabling use of facilities to perform some analyses. L.J.L.M. gratefully acknowledges CAPES for the awarded fellowship.

REFERENCES

- CHAN, S.H.; WANG, H.M. Thermodynamic analyses of natural-gas fuel processing for fuel cell applications. *International Journal of Hydrogen Energy*. v. 25, p. 441-449, 2000.
- HENSMAN, J.R. Fischer-Tropsch Process, WO 02/26667 A1 Patent, 2002.
- KIM, J-H.; SUH, D.J.; PARK, T-J.; KIM, K-L. Effect of metal particle size on coking during CO₂ reforming of CH₄ over Ni-alumina aerogel catalysts. *Applied Catalysis A: General*, v. 197, p. 191-200, 2000.
- MA, L.; TRIMM, D.L.; JIANG, C. The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen, I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, v. 138, p. 275-283, 1996.
- MINDERHOUD, J.K.; POST, M.F.M.; SIE, S.T.; SUDHÖLTER, E.J.R. Process comprising reforming, synthesis, and hydrocracking, United States Patent 4,587,008, 1986.
- PARIZOTTO, N.V.; LIBERATORI, J.W.C.; MARQUES, C.M.P.; BUENO, J.M.C. Catalisadores de Ni/Al₂O₃ com diferentes teores metálicos: influência do tamanho de partícula nas propriedades catalíticas. In: *Anais do XX Simpósio Iberoamericano de Catálise*. Gramado, 2006. Resumos dos Trabalhos. Gramado, 2006. v. Único. p. 42. Trabalho D-30, 1 CD-ROM (in Portuguese).
- PRICE, J.G.; TINDALL, B.A. Natural gas conversion to hydrocarbons and ammonia, WO 01/09038 A2 Patent, 2001.
- TURLIER, P.; MARTIN, G. A. Evidence for a weak metal-support interaction in alumina-supported nickel catalysts, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*. v. 19, p. 275-278, 1982.
- WANG, S. G.; LU, Q. Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. *Applied Catalysis A: General*, v. 169, p. 271-280, 1998.

Dry Reforming and Partial Oxidation of Natural Gas to Syngas Production

Leonardo José Lins Maciel,^a Aleksándros El Áurens Meira de Souza,^a Solange Maria de Vasconcelos,^a Augusto Knoechelmann,^a Cesar Augusto Moraes de Abreu^a

^aDEQ, CTG, UFPE, Av. Prof. Artur de Sá, s/nº - Cidade Universitária, Recife-PE - 50740-521, Brazil

Abstract

Dry reforming with partial oxidation of natural gas to syngas process with nickel catalysts supported on γ -alumina was compared with a dry reforming process, where methane conversion and the hydrogen and carbon monoxide yields at 1023 K, 1073 K and 1123 K, in both processes, were evaluated. This work presents the results of the evaluation of the dry reforming process when O_2 was added to the reactor with the methane and CO_2 feed. The syngas obtained from methane reforming, with and without partial oxidation, may be employed as a raw material for oxo-alcohol, polycarbonate and formaldehyde syntheses.

Keywords: catalysis, nickel, aluminum oxide, natural gas, syngas, dry reform.

1. Introduction

Natural gas (NG) conversion and its employment as fuel are important options as new energy sources. Syngas from NG, a mixture of CO and H_2 , may be used to produce high added value chemical products such as hydrocarbons, fuels [1], and oxygenated compounds [2]. In gas-to-liquid (GTL) processes [3], where natural gas is firstly converted to syngas, 60-70% of the costs of the overall process is associated with the syngas production. The availability of natural gas and CO_2 (from thermoelectric plants, refineries, alcoholic fermentation) indicates that, instead of the traditional steam reforming of methane (SRM), the

catalytic reforming with carbon dioxide may be employed. However, the main obstacle of the process is given by the catalyst deactivation due to carbon deposition during the reaction. The catalytic partial oxidation of methane (POM) may drastically decrease or even eliminate the carbon deposition. Furthermore, as the catalytic partial oxidation of methane is exothermic, a process with that reaction may be more efficient due to the high energy demands of the endothermic steps. The introduction of O_2 in the reaction generates heat *in situ* that can be used to increase the energy efficiency. The excess of O_2 probably favors the reoxidation of carbonaceous residues formed on the catalytic surface, avoiding the catalyst deactivation. The increase in CH_4 conversion with the O_2 addition can be related with two distinct effects: one, a fast combustion of a part of methane with the O_2 , and the other, an increase in the reforming reaction rate due to the temperature increase caused by the exothermicity of combustion reaction [4].

A recent work [5] presented a detailed mechanism of the thermal reforming of methane with CO_2 , and another [6] presented the thermodynamically favorable conditions for the hydrogen production in the catalytic partial oxidation of methane.

2. Experimental

The catalyst with a nominal composition of $Ni(5\%)/\gamma-Al_2O_3$ was prepared by impregnating the support with a precursor salt solution of $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ in excess. The process was evaluated with 50 mg of catalyst packed in a tubular fixed-bed quartz reactor. The feed gas was a mixture with a molar ratio of $CH_4:CO_2:O_2 = 1:0.5:0.08$, diluted in argon at 75%, and a total flow rate of 1800 cm^3/min where the spatial time was 1.7 $kg_{cat}.s/m^3$ (STP). The catalytic reforming was performed at 1023 K, 1073 K and 1123 K under atmospheric pressure. The reactor effluents were analyzed by gas chromatography.

The data of this work were compared with the dry reforming of methane data in a previous work performed by the same research group. These data were obtained from a dry reforming reaction with a $Ni(4.82\% \text{ wt})/\gamma-Al_2O_3$ catalyst. Considering that the performance of the catalyst does not vary perceptively when its Ni content is in the range of 3.5 to 7.0% [7], the comparison between CH_4-CO_2 and CH_4-CO_2/O_2 operations performed in this work is acceptable.

3. Results

3.1. Characterization of catalyst

The nickel content of the catalyst was analyzed via atomic absorption spectrometry (AAS) indicating 3.92% of Ni. Thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) indicated that the loss of water from the

impregnated precursor was 13.0% in weight and NO_2 loss 10.0%. The loss of NO_2 is referred to nitrate decomposition, which occurs at a maximum of 541.4°C.

Characterization by X-ray diffraction (XRD) allowed to identify the presence of three phases of alumina: alpha, delta and theta-alumina. After impregnation, nickel nitrate, NiO (calcination) and Ni (reduction) were identified.

Infrared spectrophotometry (FT-IR) identified the presence of crystalline water (3451 cm^{-1}) and hydrogen bridges (3451 cm^{-1} and 1637 cm^{-1}) in the catalyst structure in all the preparation steps. Bands indicated the presence of NO_2 groups (1631 cm^{-1}) and nitrates (NO_3^-) (1383 cm^{-1} and 827 cm^{-1}) after the precursor salt impregnation (Fig. 1).

Thermal analysis (TG/DTG), allowed to quantify the coke formed in the $\text{CH}_4\text{-CO}_2/\text{O}_2$ process. Therefore, 0.323 mg, 3.250 mg and 1.223 mg of coke were formed at the 1023 K, 1073 K, and 1123 K, respectively, showing that, the coke formation increased with the temperature due to favorable conditions for the precocious catalyst poisoning. Besides the amount of coke formed at the catalyst for the operation at 1123 K, there were also evidences of Ni_3C formation in greater quantity, resultant of the interaction between the coke and the metal on the surface. The presence of coke, as amorphous carbon and Ni_3C , especially after the reaction at 1123 K, is also indicated in the diffractograms of the catalyst employed in the three operations in Fig. 2.

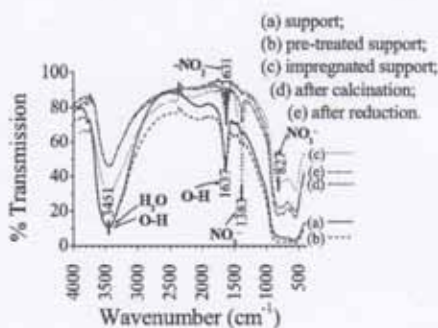


Fig. 1. Spectra of the steps of Ni(3.92% wt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst preparation.

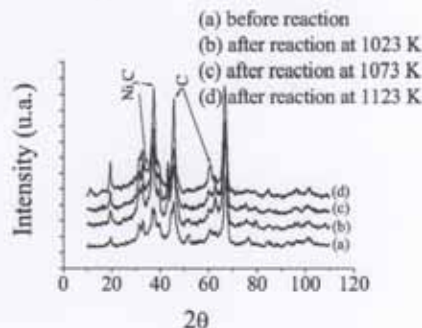


Fig. 2. X-ray diffractograms of a catalyst submitted to $\text{CH}_4\text{-CO}_2/\text{O}_2$ processes, 1 bar, Ni(3.92% wt)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Under the operating conditions, the reaction occurred without any limitations for mass transfer. At 1023 K and 1073 K, steady state was reached after 240 min of operation, whereas at 1123 K it was reached after 740 min. The average conversions of CH_4 at 1023 K, 1073 K and 1123 K were 40.7%, 55.1% and 5.1% at the steady state, respectively. The results are presented in Fig. 3 and 4.

3.2. Dry reforming of methane and partial oxidation of methane operations

Methane- CO_2 and methane- CO_2 in presence of oxygen processes with nickel catalyst were compared through methane conversion, hydrogen and carbon monoxide yields obtained at 1023 K, 1073 K and 1123 K. Methane conversions (Fig.3) were higher at 1023 K and 1073 K (40-60%), while at 1123 K the level was reduced to 5%. The highest carbon deposition was observed at 1123 K, resulting in catalyst deactivation. With temperature increase, dry reforming of methane was favored (endothermic), in spite of methane partial oxidation (exothermic). The carbon deposited is usually reduced, regenerating the catalyst through its reaction with oxygen (exothermic) or with carbon dioxide (endothermic). In Fig. 4, methane conversions are compared at 1073 K for the two processes.

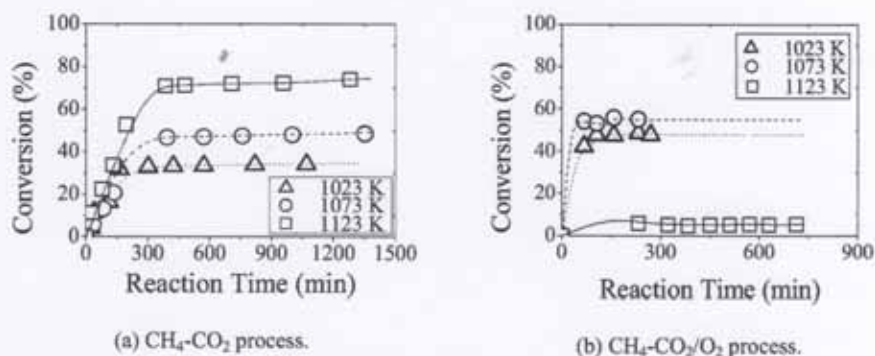


Fig. 3. Methane conversion in function of the reaction time. Influence of temperature, 1 bar.

The main reaction steps (4-5) representing the methane- CO_2 oxidation process and the mechanism described for the methane- CO_2 reforming process (1-3) were employed to analyze the experimental results.

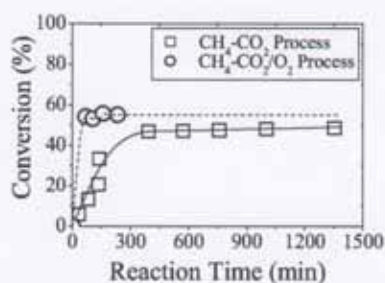
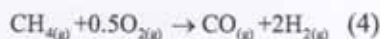
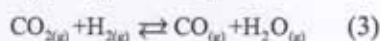
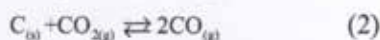
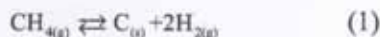


Fig. 4. Methane conversion in function of the reaction time, 1073 K, 1 bar.



In Fig. 5, H_2 and CO yields of the process are represented in function of the reaction time for the three temperatures. Hydrogen and carbon monoxide were the major products obtained experimentally what can be justified by the reaction steps of the employed mechanism. At the operating conditions of 1023 K and 1073 K, H_2 and CO yields were similar, approximately 30–40%. Reduced yields were obtained at 1123 K. To compare the processes, H_2 and CO yields (1073 K) in function of the reaction time are presented in Fig. 6.

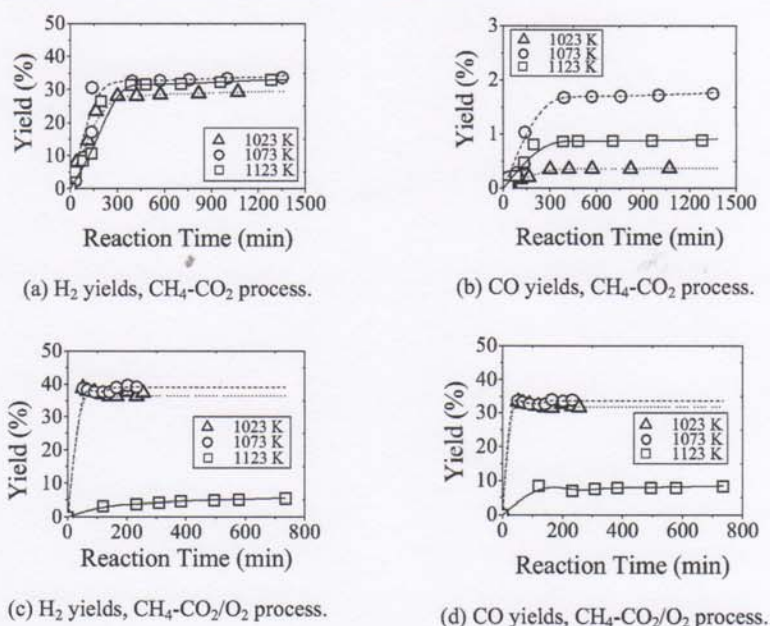


Fig. 5. Yields in function of the reaction time. Temperature influence, 1 bar.

Higher yield levels for hydrogen (39.0%) and carbon monoxide (33.6%) were observed when oxygen was used in the process. Carbon oxidation (Eq. 5) followed by Boudouard reverse reaction (Eq. 2) promotes the catalyst regeneration during the deactivation reaction and increases the CO production. Taking into account the potential applications of the produced syngas, evaluations of H_2/CO ratio were made considering the composition of this product, whose profiles in function of the reaction time can be visualized in Fig. 7. In the methane- CO_2 reforming processes, associated or not with the partial methane oxidation, the H_2/CO ratios are in the range of 1. Through the evaluation of H_2/CO , the obtained syngas of methane reforming, with or without the partial oxidation, presents great potential for oxo-alcohol, polycarbonate and formaldehyde syntheses.

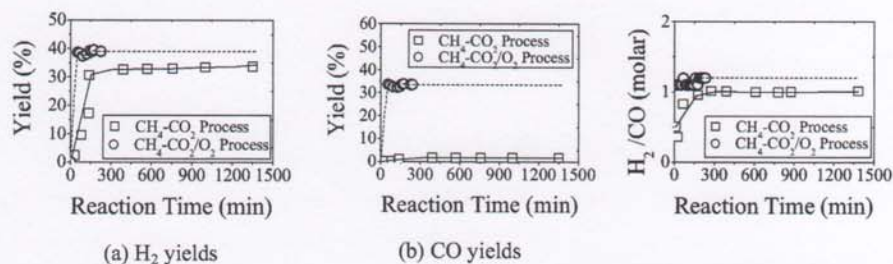


Fig. 6. Yields in function of the reaction time, 1073 K, 1 bar.

Fig. 7. H₂/CO molar in function of the reaction time, 1073 K, 1 bar.

4. Conclusions

Dry reforming of methane presented a conversion of 49.3%, and the yields of 34.4% and 1.8% for hydrogen and carbon monoxide, respectively. The dry reforming process associated with the partial oxidation of methane presented an average conversion of 54.9% and average yields of 39.0% and 33.6% for hydrogen and carbon monoxide, respectively. The influence of the oxygen presence as a feed component was observed, promoting the partial oxidation of methane. Besides, the oxygen promoted the catalyst reactivation through the oxidation of the formed coke. This process was also improved through coke-CO₂ reaction with carbon monoxide production.

The obtained syngas of methane reforming (H₂/CO about 1), with or without its partial oxidation, can be used for oxo-alcohol, polycarbonate and formaldehyde productions.

Acknowledgements

We would like to acknowledge UFPE, FINEP and PETROBRAS, for financial support, and Mr. J. A. Pacífico, for the dry reforming data employed for comparison in this work.

References

- [1] J.P. Van Berge, J. Van De Loosdrecht and S. Barradas, Production Of Hydrocarbons From A Synthesis Gas, WO Patent No. 0 207 883 (2002).
- [2] C.D. Long, A.M. Daage and J.R. Koveal Jr., Fischer-Tropsch Process, WO Patent No. 02/20 439 (2002).
- [3] R.L. Ferreira, J.V. Bomtempo and E.L.F. Almeida. Estudo das inovações tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell. 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo & Gás. (2003).
- [4] M.M.V.M. Souza and M. Schmal, Appl. Catal. (A), No. 281 (2005) 19.
- [5] S-G. Wang, Y-W. Li, J-X. Lu, M-Y. He and H. Jiao, J. Mol. Struct. (Theochem), No. 673 (2004) 181.
- [6] Y-S. Seo, A. Shirley and S. T. Kolaczowski, J. Power Sources, No. 108 (2002) 213.
- [7] C. Li and Y-W. Chen, Thermochim. Acta, No. 256 (1995) 457.