

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO EM REATOR
DE MEMBRANA

FABIANO SOUSA ARRUDA SILVA

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

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos

Orientadores: Profº Dr. César Augusto Moraes Abreu

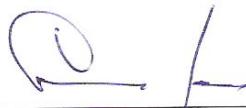
Profº Dr. Mohand Benachour

Recife

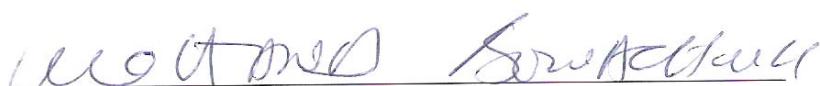
Departamento de Engenharia Química da UFPE

2009

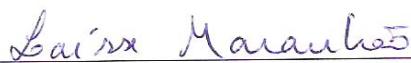
Dissertação de Mestrado defendida e aprovada em 27 de março de 2009 a Banca
Examinadora constituída pelos professores:



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



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



Profa.Dra. Laisse Carvalho de Albuquerque Maranhão
Departamento de Engenharia Química da UFPE



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

S586a Silva, Fabiano Sousa Arruda.

Avaliação do processo de reforma seca do metano em reator de membrana /
Fabiano Sousa Arruda Silva. - Recife: O Autor, 2009.
x, 120 folhas, il : tabs. graf., figs

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

Inclui Bibliografia e Anexos.

1. Engenharia Química. 2.Reforma Catalítica. 3.Modelagem e Simulação.
4.reator de Membrana. 5.Catalisador. I. Título

660.2

**UFPE
BCTG/ 2009-051**

DEDICATÓRIA

Aos responsáveis pela minha educação e formação pessoal: Cleide de Sousa Arruda, minha mãe. E a minha namorada Alequissandra da Silva pelo apoio no meu mestrado.

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

Ao aluno Valdério Oliveira, que me ensinou a operar os equipamentos dos laboratórios.

Aos colegas da turma de mestrado, pela companhia e brincadeiras.

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

Aos Laboratórios de analises minerais solos e água (LAMSA/UFPE)

Ao laboratório de materiais (ITEP).

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

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

SUMÁRIO

	Pág.
LISTAS DE TABELAS	i
LISTAS DE ANEXOS	ii
LISTAS DE FIGURAS	iii
LISTA DE SÍMBOLOS	viii
RESUMO	ix
ABSTRACT	x
1-INTROSUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRAFICA	3
2.1 Gás Natural	3
2.1.1 Composição do gás	3
2.1.2 Composição do gás natural bruto	3
2.1.3 Características do Gás Natural	5
2.2 Produção do Gás de Síntese	6
2.2.1 Oxidação parcial não catalítica	7
2.2.2 Oxidação parcial catalítica do metano	7
2.2.3 Reforma convencional a vapor do metano	7
2.2.4 Reações de reforma a vapor	8
2.2.5 Reforma auto-térmica do metano	8
2.2.6 Reforma combinada do metano	9
2.3 Reações do processo de reforma seca do metano pelo dióxido de carbono	9
2.4 Mecanismo reacional do processo de reforma do metano	10
2.5 Catalisadores para reforma seca do metano	13
2.5.1 Suportes catalíticos dos catalisadores	15
2.5.2 Atividade catalítica e estabilidade de catalisadores	15
2.5.3 Deposição de Carbono em catalisadores	19
2.6 Reatores de Membrana	21
2.7 Membranas e separações por membranas	22
2.7.1 separação de hidrogênio por membranas	24
2.8 Comparação com dados da literatura para a reforma seca do metano	25
2.9 Reforma seca do metano com outro catalisador como Pd(5%)/ $\gamma-Al_2O_3$	27
3-- METODOLOGIA EXPERIMENTAL	29
3.1 Preparação do catalisador	29
3.1.1 Suporte alumina	29
3.1.2 Impregnação do suporte catalítico	29
3.1.3 Calcinação e redução	30
3.2 Avaliações catalíticas e operações do processo de reforma	30
3.3 Avaliação do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono com reator de leito fixo com membrana	34
3.3.1 Instalação experimental e condições operacionais do reator de membrana	35
3.4 Modelagem da evolução cinética do processo de reforma do metano com dióxido de carbono	38
3.4.1 Mecanismo reacional no processo de reforma	38
3.4.2 Cinética aplicada ao processo reforma	39
3.4.3 Formulações das equações de balanço de massa em reator de leito fixo	40

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Avaliação experimental do processo de reforma do metano com dióxido de carbono	43
4.2 Caracterização dos catalisadores de reforma seca do metano com dióxido de carbono	43
4.2.1 Análises por Difração de Raios-X (DRX)	43
4.2.2 Determinação da área superficial via BET para reforma catalítica em micro reator de quartzo.	46
4.2.3 Absorção atômica do catalisador de níquel para reforma catalítica em reator de membrana.	46
4.3 Avaliação do catalisador de níquel processando a reforma seca do metano.	46
4.4 Avaliação das etapas de desativação e regeneração do catalisador de níquel.	49
4.5 Cinética do processo de reforma do metano com dióxido de carbono.	53
4.5.1 Instalação experimental e condições operacionais do reator de membrana.	42
4.6 Equações de balanço de massa para operação do processo em reator de membrana.	54
4.7 Equação de balanço de energia para operação do processo em reator de membrana.	56
4.8 Teste de permeação em reator membrana.	58
4.9 Avaliações experimentais em reator de leito fixo com membrana associada.	60
4.10 Avaliações do processo em reator de leito fixo com membrana associada sem permeação.	63
4.11 Balanços de massa dos reagentes e produtos das operações do processo em reator de leito fixo com membrana.	65
4.12 Avaliação de desempenho do processo em reator de membrana.	73
4.13 Simulações e validações dos resultados das operações do processo em reator de membrana.	80
5- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	90
5.1 Conclusões	90
5.2 Sugestões para trabalho futuro	91
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	92
ANEXO I	96
ANEXO II	109

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Composição do gás natural bruto em alguns países	05
Tabela 2 - Constantes físicas dos hidrocarbonetos	06
Tabela 3 - Propriedades dos catalisadores (NIELSEN et al., 1993)	14
Tabela 4 - Propriedades catalíticas do catalisador Ni suportados em diferentes sólidos (QUINCOCES et al., 2003).	16
Tabela 5 - Influencia do suporte do catalisador na taxa de reação a varias temperaturas sobre o catalisador a base de Ni (Verykios et al., 2002)	18
Tabela 6 - Aumento da massa de deposição de carbono para diferentes catalisadores de níquel após 24 h de operação em reator membrana e reator tradicional (APARICIO et al., 2005)	20
Tabela 7 - Comparação de membranas poliméricas e inorgânicas (LU et al.,2007)	23
Tabela 8 - Reforma seca do metano em gás de síntese, com transferência do hidrogênio no reator de membrana sobre Pd(5%) γ – Al_2O_3 (GALUSZKA et al., 1998)	28
Tabela 9 : Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T = 773K$.	66
Tabela 10 : Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T= 823K$.	66
Tabela 11 : Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T= 873K$.	66
Tabela 12 : Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T = 773K$.	67
Tabela 13 : Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T = 823K$.	67
Tabela 14 : Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T = 873K$.	67
Tabela 15 : Conversões do metano e rendimentos do hidrogênio em estado estacionário nas operações em reator de membrana, no processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono.	78

LISTA DE TABELAS ANEXO I

	Pág.
Tabela I.1- Dados experimentais no modelo proposto obtidos da reação de reforma do metano com dióxido de carbono, em reator membrana, leito fixo, em $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, sob condições barosféricas.	95
Tabela I.2- Dados experimentais no modelo proposto obtidos da reação de reforma do metano com dióxido de carbono, em reator membrana, com permeação, em $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, sob condições barosféricas.	99

LISTA DE TABELAS ANEXO II

Tabela II.1: Parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Etapas de reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Catalisador Ni(3,31% em amassa) /gama-alumina, T = 773, 823, e 873K; P = 1 bar.	112
---	-----

LISTA DE FIGURAS ANEXO II

Figura II.1: Difratograma de Raio-X do catalisador de Ni (4.82%/gama-alumina) (PACIFICO et al.,2007).	115
--	-----

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1: Taxa de reforma-CO ₂ : CO ₂ /CH ₄ = 4, CO ₂ /H ₂ = 10.	15
Figura 2: Conversão do metano versos tempo, em catalisador Ni/ γ -Al ₂ O ₃ , condições de reação, CH ₄ /CO ₂ =0,5, temperatura 650°C, t _R = 0,6 x 10 ⁻⁴ min. (QUINOCES et al., 2003)	17
Figura 3: Alteração da taxa de reação da reforma do metano com dióxido de carbono para gás de síntese em função do tempo sobre Ni/CaO, Ni/La ₂ O ₃ e Ni/ γ -Al ₂ O ₃ . Condições de reação :P _{CH4} =0,2 bar, P _{tot} = 1 bar, CH ₄ /CO ₂ =1, T=750°C, W/F= 2x10 ⁻³ g. s/ml, metal carregado 17wt%. (Verykios et al., 2002)	18
Figura 4: Esquema simplificado de separação por membrana. Permeabilidade é tipicamente usada para indicar a capacidade da membrana no processo de permeação LU et al., (2007).	23
Figura 5: Reforma seca do metano: Comparaçao da literatura em termos da conversão do metano versus a temperatura (PATURZO et al., 2003).	26
Figura 6: Reforma seca do metano: Comparaçao da literatura em termos da conversão do CO ₂ versus a temperatura (PATURZO et al., 2003).	27
Figura 7: Pd usado como membrana. Corrosão do metal por filamentos de carbono (GALUSZKA et al., 1998) .	28
Figura 8. Unidade de processamento do metano com dióxido de carbono.	32
Figura 9: Conjunto do sistema de análise dos afluentes e efluentes dos reatores de processamento. Destaque do Cromatógrafo a gás Thermo-Fininghan.	33
Figura10: Sistema de reação. Forno elétrico marca Lindberg Blue-M.	34
Figura 11: : Representação esquemática do reator de membrana catalítico (NEOMAGUS et al., 1999).	35
Figura 11: Difratograma de Raios-X, após a redução do catalisador Ni(5%)/ γ -Al ₂ O ₃ , catalisador utilizado na reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono, em reator de leito fixo de diferencial de quartzo.	32
Figura12: Bomba de vácuo do reator de membrana. Acoplada com filtro de água	36
Figura 13: Acessórios do reator membrana, composto por forno de aquecimento, leitor do termopar, controlador de temperatura e leitor dos gases rafinados e permeados.	37
Figura 14: Controladores de fluxo mássico da Alborg, usados nas reações.	37
Figura 15: Difratograma de Raio-X do catalisador de Ni(5% em massa)/gama-alumina.	44
Figura16: Difratogramas de Raio-X do catalisador de Ni (3,31% em massa)/gama-alumina. (a) Catalisador após a redução in situ em reator de membrana. (b) Catalisador após a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator membrana a 823 K. (c) Catalisador após a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator membrana á 873K.	45
Figura 17: Evoluções das concentrações dos reagentes CH ₄ e CO ₂ , e dos	

- produtos CO, H₂ e H₂O sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, T = 1023,15 K, P = 1atm, m_{cat} = 50 mg, e razão molar CO₂/CH₄ = 4,0, τ = 70,22 s. 47
- Figura 18:** Evoluções das concentrações dos reagentes CH₄ e CO₂, e dos produtos CO, H₂ e H₂O sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, T = 1073,15 K, P = 1atm, m_{cat} = 50 mg, e razão molar CO₂/CH₄ = 4,0, τ = 70,22 s. 48
- Figura 19:** Evoluções das conversões do metano, e rendimento do hidrogênio, em micro reator de leito fixo, sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni (5% em massa)/ γ -Al₂O₃, P = 1bar, m_{cat} = 50 mg, e razão molar CO₂/CH₄ = 4,0, τ = 70,22 s. 49
- Figura 20:** Evoluções das concentrações dos reagentes gasosos efluentes do processo de reforma seca do metano com CO₂. Condições de operação: Catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, T = 1023,15K, P = 1bar, m_{cat} = 0,05g e razão molar de CO₂/CH₄ = 6,0 51
- Figura 21:** Evoluções das concentrações dos produtos gasosos efluentes do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições operacionais: Catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, T = 1023,15K, P = 1bar, m_{cat} = 0,05g e razão molar de CO₂/CH₄ = 6,0. 52
- Figura 22** Composição mássica de mistura gasosa efluente do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono, após 50 horas de operação. Condições operacionais: Catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, T = 1.023,15K, P = 1bar, m_{cat} = 0,05g e razão molar de CO₂/CH₄ = 6,0. 52
- Figura 23:** Composição mássica de mistura gasosa efluente do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono, após 68 horas de reação, com a regeneração do catalisador. Condições operacionais: Catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, T=1.023,15K, P = 1bar, m_{cat} = 0,05g e razão molar de CO₂/CH₄ = 6,0. 53
- Figura 24:** Fluxo de permeação em função da diferença de pressão no meio de permeação. Aplicação da Equação de Sievert's. Pressão na zona de reação P_{H₂} = 101 kPa e 0.2Pa na zona de permeação . 59
- Figura 25:** Cromatograma da mistura gasosa efluente do reator de membrana em operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono sem permeação de hidrogênio. Condições de operação: catalisador Ni(3,31% em massa)/ γ -Al₂O₃, T = 773K, P = 1bar. Análise com detecção em TCD, coluna Porapak-Q, 70°C 61
- Figura 26:** Cromatograma da mistura gasosa efluente do reator de membrana em operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono com permeação de hidrogênio. Condições de operação: catalisador Ni(3,31w% em massa)/ γ -Al₂O₃, T = 773K, P = 1bar. Análise com detecção em TCD, coluna Porapak-Q, 70°C. 62
- Figura 27:** Avaliação cinética do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções das concentrações dos reagentes e produtos em g/m³, da reforma do metano com CO₂ em reator de membrana, efeito do tempo de reação, leito fixo clássico. Condições: m_{cat} = 2g, P = 1 bar, razão molar CO₂/CH₄ =0.35, τ =1204.8 Kg.s/m³, á temperatura de 773 K. 63
- Figura 28:** Avaliação cinética do processo de reforma do metano com CO₂. Evoluções das concentrações dos reagentes e produtos em g/m³, da reforma

do metano com CO ₂ em reator de membrana, efeito do tempo de reação, leito fixo clássico. Condições: m _{cat} = 2g, P = 1 bar, razão molar CO ₂ /CH ₄ = 0.35, τ = 1204.8 Kg.s/m ³ , à temperatura de 823 K.	64
Figura 29: Avaliação cinética do processo de reforma do metano com CO ₂ . Evoluções das concentrações dos reagentes e produtos em g/m ³ , da reforma do metano com CO ₂ em reator de membrana, efeito do tempo de reação, leito fixo clássico. Condições: m _{cat} = 2g, P = 1 bar, razão molar CO ₂ /CH ₄ = 0.35, τ = 1204.8 Kg.s/m ³ , à temperatura de 873 K.	65
Figura 30: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/γ Al ₂ O ₃ , T=773,15 K, P = 1bar, m _{cat} = 2g e razão molar de CO ₂ /CH ₄ = 0.35.	69
Figura 31: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/γ Al ₂ O ₃ , T=773,15 K, P = 1bar, m _{cat} = 2g e razão molar de CO ₂ /CH ₄ = 0.35.	69
Figura 32: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/γ Al ₂ O ₃ , T= 823,15 K, P = 1bar, m _{cat} = 2g e razão molar de CO ₂ /CH ₄ = 0.35.	70
Figura 33: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/γ Al ₂ O ₃ , T=823,15 K, P = 1bar, m _{cat} = 2g e razão molar de CO ₂ /CH ₄ = 0.35	70
Figura 34: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/γ Al ₂ O ₃ , T = 873,15 K, P = 1bar, m _{cat} = 2g e razão molar de CO ₂ /CH ₄ = 0.35.	71
Figura 35: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/γ Al ₂ O ₃ , T=873,15 K, P = 1bar, m _{cat} = 2g e razão molar de CO ₂ /CH ₄ = 0.35.	71
Figura 36: Evolução da conversão do metano, em reator de membrana. Condições m _{cat} = 2g, P = 1 bar, razão molar CO ₂ /CH ₄ = 0.35, τ = 1204.8 Kg.s/m ³ , 773 K.	73
Figura 37: Evolução da conversão do metano, em reator de membrana. Condições m _{cat} = 2g, P = 1 bar, razão molar CO ₂ /CH ₄ = 0.35, τ = 1204.8 Kg.s/m ³ , 823 K.	74
Figura 38: Evolução da conversão do metano, em reator de membrana. Condições m _{cat} = 2g, P = 1 bar, razão molar CO ₂ /CH ₄ = 0.35, τ = 1204.8 Kg.s/m ³ , 873 K.	74
Figura 39: Evolução do rendimento do hidrogênio em reator de membrana. Condições m _{cat} = 2g, P = 1 bar, razão molar CO ₂ /CH ₄ = 0.35, τ = 1204.8 Kg.s/m ³ , 773 K.	75

Figura 40: Evolução do rendimento do hidrogênio em reator de membrana. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$ 823 K .	75
Figura 41: Evolução do rendimento do hidrogênio em reator de membrana. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, 873 K .	76
Figura 42: Evoluções da conversão do metano em função da temperatura. Processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana. Efeitos sem permeação e com permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, Temperaturas 773 , 823 , 873 K .	79
Figura 43: Evoluções do rendimento do hidrogênio em função da temperatura. Processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana. Efeitos sem permeação e com permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.	79
Figura 44: Simulação da evolução da concentração do metano em função da temperatura no reator de membrana <u>sem permeação</u> . Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.	80
Figura 45: Simulação da evolução da concentração do dióxido de carbono em função da temperatura no reator de membrana <u>sem permeação</u> . Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.	81
Figura 46: Simulação da evolução da concentração do monóxido de carbono em função da temperatura no reator de membrana <u>sem permeação</u> . Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.	81
Figura 47: Simulação da evolução da concentração do hidrogênio em função da temperatura no reator de membrana <u>sem permeação</u> . Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.	82
Figura 48: Simulação da evolução da concentração da água em função da temperatura no reator de membrana <u>sem permeação</u> . Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.	82
Figura 49: Simulação da evolução da conversão do metano em função da temperatura no reator de membrana <u>sem permeação</u> . Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.	83
Figura 50: Simulação da evolução do rendimento do hidrogênio em função da temperatura no reator de membrana <u>sem permeação</u> . Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.	84

Figura 51: Evolução da concentração do dióxido de carbono em função da temperatura no reator de membrana com e sem permeação.

Comparação das operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2g$, $P = 1$ bar, razão molar $CO_2/CH_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8$ Kg.s/m³. 85

Figura 52: Evolução do rendimento do hidrogênio em função da temperatura no reator de membrana com e sem permeação. Comparação das operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2g$, $P = 1$ bar, razão molar $CO_2/CH_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8$ Kg.s/m³. 86

Figura 53: Evolução do rendimento do monóxido de carbono em função da temperatura no reator de membrana com e sem permeação. Comparação das operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2g$, $P = 1$ bar, razão molar $CO_2/CH_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8$ Kg.s/m³. 86

Figura 54: Simulação da evolução do rendimento do hidrogênio em função da temperatura no reator de membrana com permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2g$, $P = 1$ bar, razão molar $CO_2/CH_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8$ Kg.s/m³ 87

LISTA DE SIMBOLOS

A – Área da membrana	[m ²]
Cp – Capacidade calorífica	[J/mol.K]
C _{hidrog} - Percentagem de carbono hidrogenável	[%]
DRX – Difratograma de Raio-X	
E _D – Energia de ativação de difusividade	[KJ/mol]
Jo – Fator Pré – exponencial	[mol/m ₂ .s.Pa ^{0.5}]
J – Fluxo de permeação	[mol/m ² .s]
ME - Sítio metálico de adsorção e dessorção do metano	
Mcat – massa do catalisador	
r – Taxa de reação	[mol/gcat.s]
R _{H2} – Rendimento do hidrogênio	[%]
S _{BET} - Área superficial do catalisador.	[m ² /g]
T – Temperatura	[K]
U- Coeficiente global de troca térmica	[J/s.m ² .K]
t _R – tempo de residência	[min]
k ₁ - Constantes cinéticas de velocidade	[mol/gcat.s]
k ₂ - Constantes cinéticas de velocidade	[mol/gcat.s.atm]
k ₃ – Constantes cinéticas de velocidade	[mol/gcat.s.atm ²]
K _{CH4} – Constante de equilíbrio de adsorção do metano	[m ³ /mol]
Keq – Constante de equilíbrio termodinâmico da reação gás –shift	
K – Constante de equilíbrio	[J/mol]
X _{CH4} – Conversão do metano	[%]
ΔH - Variação de entalpia	[KJ/mol]
ΔG° - Energia Livre de Gibbs da reação padrão	[J/mol]
W – Massa do catalisador	[g]
Δ W - determinação gravimétrica de deposição do carbono	[mg/gcat]

Letras gregas

ε - Porosidade	
ρ_{mist} - massa específica	[g/m ³]
τ - Tempo de residência	[kg/s.m ³]
α_{AB} - Fator de separação	
γ - Gama	

RESUMO

O desenvolvimento do processo de reforma do metano com dióxido de carbono abordado na presente pesquisa recorre à ação do catalisador de níquel suportado em alumina, disposto em reator de leito fixo com membrana seletiva para hidrogênio associada. Atividade e estabilidade do sistema de níquel (50mg), foram avaliadas através de contato catalisador com uma mistura gasosa de composição em razões molares de alimentação CH₄/CO₂/Ar (10%/40%/50%), a uma vazão total fixa de 100 cm³/min, operando-se na faixa de temperatura de 1.023 K e 1.073 K, sob pressão de 1,0 bar.

A reação de Boudouard (C+CO₂→2CO) foi utilizada como base para a regeneração do catalisador de níquel, sob coqueamento, tendo-se observado retomadas de níveis de conversão do metano e de produção de hidrogênio.

Operações em reator de membrana, na linha de desenvolvimento do processo, com 2 g de catalisador de níquel (3,31% em massa suportado em alumina), utilizaram uma mistura de reagentes em razões molares CH₄/CO₂/Ar (40,50%/14,00%/45,50%), com uma vazão total de 110 cm³/min , aplicando-se as temperaturas de 773 K, 823 K e 873 K, sob pressão de 1,0 bar.

O processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono foi operado em reator de leito fixo de membrana com permeação de hidrogênio, evidenciando uma importante conversão do metano com um rendimento em hidrogênio elevado. A 873 K, sob 1,0 bar de pressão, converteu-se neste sistema 35% de metano rendendo 47% de hidrogênio, significando aumentos de conversão em cerca de 83 % e de rendimento em hidrogênio de mais de 100%, em relação às operações em leito fixo sem permeação.

Modelagem e simulações foram elaboradas a partir da cinética já ajustada, permitindo simulações retratando perfis de concentração dos reagentes (CH₄ + CO₂) e produtos (H₂ + CO) com e sem permeação do hidrogênio através da membrana Pd-Ag, destacando-se os efeitos da temperatura.

Palavras-chaves: Reforma Catalítica, Modelagem e simulação, Reator de Membrana, Catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃.

ABSTRACT

The development of the reform process of methane with carbon dioxide addressed in this research uses the action of the catalyst of nickel supported on alumina, prepared in the fixed bed reactor with selective membrane for hydrogen associated. Activity and stability of the system nickel (50mg) were assessed through contact with a catalyst composition of gaseous mixture $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ (10% / 40% / 50%) at a fixed total flow of 100 cm^3/min , operating in the range of temperature of 1023 K and 1073 K, pressure of 1.0 bar. The reaction of Boudouard ($2\text{CO} \rightarrow \text{C} + \text{CO}_2$) was used as the basis for the regeneration of the catalyst of nickel on coking and were observed included levels of conversion of methane and hydrogen production. Operations in a membrane reactor, the line's development process, with 2g of catalyst of nickel (3.31% by weight supported on alumina), used a mixture of reagents to $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{Ar}$ (40.50% / 14.00% / 45.50%), with a total flow of 110 cm^3/min , according to the temperatures of 773 K, 823 K and 873 K, pressure of 1.0 bar. The process of dry reforming of methane with carbon dioxide was operated in the fixed bed reactor with a membrane permeation of hydrogen, showing a significant conversion of methane in hydrogen with a high income. The 873 K under 1.0 bar pressure, this system has become 35% to 47% methane yielding hydrogen, meaning the conversion increases by about 83% and hydrogen yield in more than 100% in relation to operations in fixed bed without permeation.

Modeling and simulations were developed from the kinetic already adjusted, allowing simulations featuring profiles of concentration of reactants ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) and products ($\text{CO} + \text{H}_2$) with and without permeation of hydrogen through the Pd-Ag membrane, especially the effects temperature.

Keywords: catalytic reformer, modeling and simulation, the membrane reactor, Ni Catalyst (5%) / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$

1. INTRODUÇÃO

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos, formada basicamente pelos gases, metano, etano e propano e butano. O metano é o principal componente do gás natural, podendo chegar a um percentual de 98% em volume, em algumas jazidas. Trata-se de um gás inodoro e incolor que apresenta molécula tretaédrica e apolar, sendo encontrado em jazidas de petróleo ou em bolsões de gás, mesmo em regiões não petrolíferas.

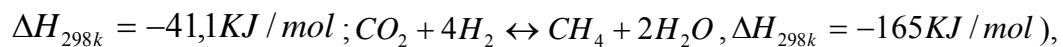
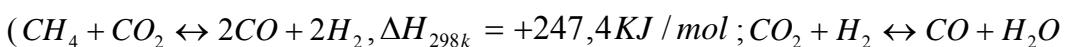
O gás natural contém entre 70% a 98% de metano, com altos teores de hidrocarbonetos, que variam de etano a hexano, também podem ter nitrogênio e dióxido de carbono, como diluentes, estimados em no máximo 15% (ROSS et al., 1996).

O constituinte metano ocorre em abundância, enquanto o dióxido de carbono, é produzido em quantidades significantes por várias atividades industriais (TOPALIDIS et al., 2007).

Considerando o gás natural com seu maior conteúdo de metano, esse gás pode ser reformado a seco (CO_2), para produzir gás de síntese, também chamado de syngas, constituído de uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono.

O interesse pelo processo de reforma seca do metano têm aumentado durante os últimos anos devido a questão ambiental e razões de energia (TOPALIDIS et al., 2007). ARMORO(1999) levantou previsões de que o hidrogênio iria se tornar a maior fonte de energia do mundo. De fato, o hidrogênio revela-se cada vez mais importante na formação de derivados do gás de síntese, e para fins energéticos.

Enquanto, a abordagem útil para produção do gás de síntese a reforma seca do metano, apresenta-se como uma reação endotérmica que gera uma mistura gasosa com uma baixa relação molar H_2/CO . Esta reação se tornou mais interessante nos últimos anos, considerando a crescente disponibilidade de CO_2 . As reações principais envolvidas no processo de reforma do metano com dióxido de carbono são:



Incluindo outras duas reações que podem ocorrer, produzindo depósito de carbono, ($\text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}, \Delta H_{298k} = +75 \text{ KJ/mol}; 2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C}, \Delta H_{298k} = -173 \text{ KJ/mol}$).

A reação de reforma seca do metano com CO₂ para produzir gás de síntese tem atraído o interesse de uma grande quantidade de pesquisadores com destaque para a redução do passivo ambiental, agregando valor ao metano e ao dióxido de carbono efluente industrial, principalmente, das termelétricas e do setor Agro-Industrial. O gás de síntese produzido nesse processo apresenta baixa razão de H₂/CO, ideal para a produção de combustíveis líquidos através da tecnologia GTL, tais como: metanol, oxo-síntese, síntese da amônia e síntese de Fischer-Tropsch. O catalisador de níquel suportado em gama alumina tem sido reportado como um catalisador comercial para a reação de reforma do CH₄/CO₂ devido sua alta estabilidade em condições severas de temperatura. Entretanto, apresenta elevado índice de desativação, devido principalmente à formação de carbono, carbeto de níquel e do aluminato de níquel (NiAl₂O₄) (PACIFICO et al., 2007).

Limitações termodinâmicas inerentes as principais etapas reacionais do processo, associadas as atividades do sistema catalítico, limitam as conversões dos reagentes e produções dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono.

Considerando a possibilidade de maximização da atividade catalítica de um sistema Ni/Al₂O₃, e buscando-se recurso adicional no deslocamento de equilíbrios de etapas que envolvem a participação do hidrogênio, recorreu-se na presente dissertação a utilização de um reator de leito fixo com membrana seletiva associada a permeação do hidrogênio. Comparações com as eficiências de um reator de leito fixo foram compreendidos com base em operações do processo de reforma seca.

2 . REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 GÁS NATURAL

O gás natural é, como o próprio nome indica uma substância em estado gasoso nas condições ambiente de temperatura e pressão. Por seu estado gasoso e suas características físico-químicas naturais, qualquer processamento desta substância, seja compressão, expansão, evaporação, variação de temperatura, liquefação ou transporte exigirá um tratamento termodinâmico como qualquer outro gás.

2.1.1 Composição do Gás

A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem. O gás natural é encontrado em reservatórios subterrâneos em muitos lugares do planeta, tanto em terra quanto no mar, tal qual o petróleo, sendo considerável o número de reservatórios que contém gás natural associado ao petróleo. Nestes casos, o gás recebe a designação de gás natural associado. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás natural é dito não associado.

2.1.2 Composição do Gás Natural Bruto

Os processos naturais de formação dos gás natural são a degradação da matéria orgânica por bactérias anaeróbias, a degradação da matéria orgânica e do carvão por temperatura e pressão elevadas ou da alteração térmica dos hidrocarbonetos líquidos. A matéria orgânica fóssil é também chamada de querogêneo e pode ser de dois tipos: querogêneo seco, quando proveniente de matéria vegetal e querogêneo gorduroso, quando proveniente de algas e matéria animal. No processo natural de formação do planeta ao longo dos milhões de anos a transformação da matéria orgânica vegetal, celulose e lignina, produziu o querogêneo seco que ao alcançar maiores profundidades na crosta terrestre sofreu um processo gradual de cozimento, transformando-se em linhito, carvão negro, antracito, xisto

carbonífero e metano e dando origem às gigantescas reservas de carvão do planeta. A transformação da matéria orgânica animal ou querogêneo gorduroso não sofreu o processo de cozimento e deu origem ao petróleo. Nos últimos estágios de degradação do querogêneo gorduroso, o petróleo apresenta-se como condensado volátil associado a hidrocarbonetos gasosos com predominância do metano. Por esta razão é muito comum encontrar-se reservas de petróleo e gás natural associados. Assim, o gás natural como encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente preponderante é sempre o Metano. O gás natural não associado apresenta os maiores teores de Metano, enquanto o gás natural associado apresenta proporções mais significativas de Etano, Propano, Butano e hidrocarbonetos mais pesados.

Além dos hidrocarbonetos fazem parte da composição do gás natural bruto outros componentes, tais como o Dióxido de Carbono (CO_2), o Nitrogênio (N_2), Hidrogênio Sulfurado (H_2S), Água (H_2O), Ácido Clorídrico (HCl), Metanol e impurezas mecânicas. A presença e proporção destes elementos depende fundamentalmente da localização do reservatório, se em terra ou no mar, sua condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou, da geologia do solo e do tipo de rocha onde se encontra o reservatório, etc.

Tabela 1 – Composição do gás natural bruto em alguns países

ORIGEM País / Campo	COMPOSIÇÃO EM % VOLUME						Densidade	Poder Calorífico Superior (MJ / Nm³)
	Metano CH ₄	Etano C ₂ H ₆	Propano C ₃ H ₈	C ₄ e Maiores	CO ₂	N ₂		
USA/Panh.	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9	-	42,7
USA/Ashlaw	75,0	24,0	-	-	-	1,0	-	46,7
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6	-	43,4
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3	-	39,6
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0	-	35,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6	-	36,8
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5	-	29,9
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4	0,640	31,4
Pérsia	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0	0,670	52,3
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3	0,590	38,6
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4	-	46,2
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2	0,702	47,7
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0	0,578	40,7
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5	0,607	38,8
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-	0,640	45,2
Brasil								
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8	0,623	40,22
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2	0,615	39,25
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02	-	47,7
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,16	0,644	38,54
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58	0,664	45,4
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53	-	52,4

Fonte: Gásnet (2008)

2.1.3 Características do Gás Natural

Como foi explicitado no item anterior, o gás natural comercializável é quase completamente Metano e a partir deste ponto do texto será tratado como gás natural. Referências ao gás natural bruto serão explícitas. Pela predominância do Metano na composição do gás natural todas as análises físicas e termodinâmicas podem ser realizadas como se este fosse o único gás presente na mistura, sem comprometimento do resultados, como tem mostrado a prática. Para facilitar a identificação das características do gás natural a Tabela 2, Constante Físicas dos Hidrocarbonetos abaixo apresenta os principais valores de interesse.

Tabela 2 – Constantes físicas dos hidrocarbonetos

Composto	Fórmula	Ponto de Vaporização (°C à 1 atm)	Ponto de Solidificação (°C à 1 atm)	Temperatura Crítica (°C)	Densidade do Gás à 16 °C e 1 atm		Calor Específico à 16 °C e 1 atm [kJ/kg °C]		Poder Calorífico [MJ/m³]		Ar Requerido para Combustão [m³/min] (assumido)	Limites de Inflamabilidade em Mistura com o Ar [%Vol.]	
					Densidade Relativa (Ar=1)	[kg/m³]	Cp	Cv	Sopor S	Interior I		Inferior I	Superior S
Metano	CH ₄	-162	-103	-82,2	0,555 *	0,679	2,20	1,67	40	36	9,53	5,00	15,00
Etano	C ₂ H ₆	-89	-104	32,3	1,046 *	1,288	1,71	1,45	71	64	16,7	3,22	12,45
Propano	C ₃ H ₈	-43	-108	96,8	1,547 *	1,918	1,82	1,44	102	93	23,0	2,37	9,50
n-Butano	C ₄ H ₁₀	-11	-139	152,2	2,071 *	2,534	1,88	1,51	135	124	31	1,86	8,41
Isobutano	C ₄ H ₁₀	-12	-160	135,0	2,087 *	2,534	(1,62)	1,48	134	123	31	1,80	8,44
n-Pentano	C ₅ H ₁₂	35	-130	196,9	2,491	3,050	1,88	1,55	170	157	38,1	1,40	7,80
n-Hexano	C ₆ H ₁₄	89	-96	235,0	2,975	3,843	1,87	1,57	211	195	45,3	1,25	6,90
n-Octano	C ₈ H ₁₈	125	-57	296,1	3,943	-	1,87	1,60	233	216	59,6	0,84	3,20
n-Decano	C ₁₀ H ₂₂	173	-30	-	4,912	-	-	(1,62)	289	268	73,9	0,67	2,60

Fonte: Gásnet (2008)

2.2 PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTSE

Os principais processos de produção do gás de síntese, estão assim designados (Pena, 1996):

- Oxidação parcial catalítica e não catalítica do metano;
- Reforma a vapor de água;
- Reforma catalítica auto térmica;
- Reforma seca;

2.2.1 – Oxidação parcial não catalítica

O processo de produção de hidrogênio por oxidação parcial não catalítica do metano utiliza uma mistura de oxigênio e gás natural, pré-aquecida, misturada e queimada em fornos de elevadas temperaturas. Na ausência de catalisador, as temperaturas de operação do reator neste processo são muito elevadas (1100°C), de modo a se alcançar a conversão completa do metano.

2.2.2- Oxidação parcial catalítica do metano

A oxidação parcial catalítica do gás natural situa-se como um processo mais econômico. Justifica-se pela aplicação de quantidades mínimas de vapor, quando obtém os rendimentos necessários de H₂/CO, com razões de 2:1, ideal para a produção de metanol e a produção subsequente de gasolina, pelo processo de Fischer-Tropsch. A oxidação parcial catalítica é um processo muito mais rápido e mais econômico do que a oxidação parcial não catalítica, logo, que pode-se operar a mais baixa temperatura.

2.2.3- Reforma convencional a vapor do metano

A reforma a vapor de hidrocarbonetos é um processo industrial primário para a produção de gás de síntese. A reação da reforma é endotérmica e de equilíbrio limitado. Em escala industrial, a reforma é realizada em reator de leito fixo catalítico. Uma grande quantidade de calor é necessária para a reação de reforma, provida geralmente, através de operação em fornos.

2.2.4– Reações de reforma a vapor

O gás natural é a principal matéria-prima para o processo de reforma, o qual contém como principal componente o metano. As etapas reacionais do processo têm como principais reações a reforma a vapor de água,e a reação reversa water gás-shift.



As ordens destas duas reações, variam de uma simples, primeira ordem, sobre a dependência do metano, como proposta de Muster & Grabke (1981) e Procopiev et al., (1992) envolvendo apenas dois parâmetros; até modelos complexos, apresentando dez parâmetros, como proposto por Xu & Froment (1989).

2.2.5– Reforma auto-térmica do metano

A reforma auto térmica do metano resulta da combinação da oxidação parcial não catalítica com a reforma convencional do metano com vapor. Este processo tem como base a operação em um reator que consiste basicamente em um leito bi-dividido em linha tubular, por onde passam as correntes de fluido pré-aquecidos de $CH_4 + O_2$ e $CH_4 + H_2O$. Primeiro passam por uma zona de queima e posteriormente por uma zona catalítica, o processo opera em temperaturas elevadas em torno de 2000°C, na zona de combustão, e variam entre 1000°C e 1200°C, na zona catalítica.

2.2.6– Reforma combinada do metano

A combinação de diferentes processos, reforma a vapor, reforma seca e oxidação parcial catalítica, pode conduzir a composições desejadas de gás de síntese. A reforma combinada envolve dois reformadores em série. Um primeiro onde ocorrem as reações de reforma a vapor e seca, e outro secundário, onde ocorre a oxidação parcial do metano não reagido.

2.3 - REAÇÕES DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO PELO DIÓXIDO DE CARBONO

De acordo com PACIFICO et al., (2004), a reação global de reforma do metano é altamente endotérmica e é igualmente favorecida por baixas pressões, mas requerem altas temperaturas. Na sequência estão equacionadas as principais etapas envolvidas no processo.

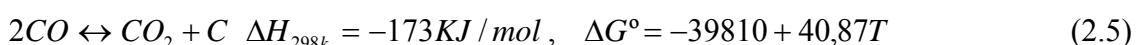
A reação global de reforma seca,



A reação reversa de gás shift ocorre o processo com uma reação paralela, em meio homogêneo gasoso,



Sob condições próprias estequiométricas de reforma do CO₂, o consumo do carbono depositado ocorre segundo a reação de Boudouard,



Adicionalmente nas condições estequiométricas da reforma do metano, a deposição de carbono ocorre por craqueamento,



2.4 MECANISMO REACIONAL DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO

Mecanismos envolvendo etapas de reações dos processos reforma do metano têm sido propostos por vários autores. O desenvolvimento de mecanismo para o processo de reforma do metano, têm incluído algumas etapas comuns, consideradas, tais como: Decomposição do metano para a formação do carbono atômico, dissociação e adsorção do CO₂ com formação das espécies O* ou OH*, e interações na superfície do catalisador entre O*/OH* e C*. Estas etapas do mecanismo ocorre de forma similar para os três diferentes tipos de reação envolvidos nos processos de reforma, reforma a vapor, oxidação parcial e reforma seca do metano (APARICIO et al., 1997).

Mecanismos reacional do processo de reforma do metano com dióxido de carbono:

a) Trabalhos apresentados na literatura (Osaki et al., 1997; Bradford & Vannice, 1996; Santos, 2002) sugerem que não há uma simples etapa limitante na reforma do metano. Indicam que sob certas condições, a disponibilidade de oxigênio superficial pode ter um papel importante na determinação da taxa de reação do processo de reforma do metano em suas varias formas. Avaliações da cinética de reforma do metano com dióxido de carbono, segundo mecanismos do tipo Langmuir-Hinshelwood considera átomos de hidrogênio das espécies intermediarias CH_x, e a ocorrência de adsorção dissociativa do CO₂. Estas etapas são responsáveis pela produção de CH_x e reação subsequente de CH_x com CO₂ ou (O*).

Os catalisadores propostos e desenvolvidos para o processado da reforma seca do metano, são constituídos por dois componentes: uma fase metálica, como, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt e Co, e um óxido como parte SiO₂, Al₂O₃, MgO, TiO₂, CaO, CeO₂, ZrO₂ e La₂O₃. Esses dois componentes são responsáveis por dois mecanismos distintos durante o processo. O metal adsorve e ativa o metano, enquanto a base de óxido adsorvente ativa ligeiramente o

dióxido de carbono. Assim, as etapas de conversão do metano são as seguintes (TOPALIDIS et al., 2007):

(i) Adsorção do metano sobre o metal e dissociação para produzir hidrogênio e radicais hidro-carbonetos da espécie CH_x . ($0 < x < 4$, segundo o substrato metálico e a temperatura). Valores de x é em torno de zero, significa carbono formado sobre a superfície metálica (TOPALIDIS et al., 2007);



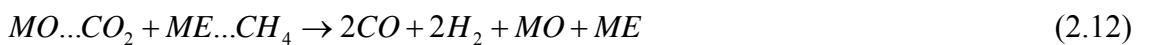
Sendo ME o sitio metálico de adsorção e dissociação do metano. As espécies de hidrogênio adsorvidos podem ser recombinaados produzindo moléculas de hidrogênio dessorvida na fase gasosa.

Espécies adsorvidas de hidrogênio, sobre os sítios metálicos, poderão interagir com CO_2 promovendo a reação reversa water gás shift (TOPALIDIS et al., 2007).

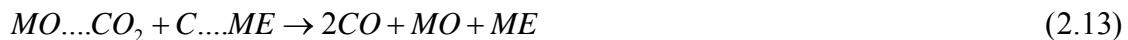
(ii) A adsorção do dióxido de carbono adsorvido sobre o suporte óxido metálico formando espécies de oxcarbonatos. A adsorção ocorre dissociando em CO:



Nas quais, MO é o óxido metálico em que adsorção do dióxido de carbono, e / ou oxigênio ocorre.



(iii) Reação das espécies oxicarbonatos reagem com os depósitos de carbono formando o monóxido de carbono de acordo com as seguintes reações superficiais:



b) Em geral, acredita-se que as etapas mais lentas provavelmente são aqueles de ativação do metano para a formação de CH_x e a reação entre as espécies de CH_x e o oxidante, seja tanto na forma de oxigênio proveniente da dissociação do CO_2 ou da reação propriamente dita com CO_2 .

c) Proposta de mecanismo semelhante para a reforma do metano com CO_2 foi desenvolvida em presença do catalisador de rutênio suportado em silica e gama alumina; os testes realizados por espectroscopia de infra-vermelho aplicados aos estudos dos grupos de hidroxilas dispostos na superfície dos suportes estudados, permitiram o desenvolvimento de diferentes mecanismos com base na espécies detectadas na superfície do suportes utilizados. A acumulação de espécies de carbono proveniente de decomposição do metano sobre a superfície metálica do Ru, finalmente impede a dissociação do CO_2 e induz a rápida desativação do catalisador. O suporte de alumina provê rota alternativa para a ativação do dióxido de carbono, formando formatos ($HCO_3(Al_2O_3)$) intermediários sobre o suporte que subsequentemente se decompõe permitindo a formação do CO.

Para o mecanismo de reforma do metano com CO_2 realizada em presença do catalisador de níquel suportado em gama alumina, é elaborado modelos passo a passo baseado em Langmuir, sendo a etapa limitante da reação, a etapa na qual o metano é craqueado a hidrogenio e carbono ativo, seguido de conversões diretas e rápidas do carbono ativo com

dióxido de carbono, formando monóxido de carbono via reação de reversa de Boudouard (Wang & Lu, 1998).

d) A ativação do metano é a etapa limitante para o inicio do processo de reforma do metano com CO₂. Quando se forma carbono em níveis elevados na superfície do catalisador, há o bloqueio dos sítios ativos, impedindo as conseqüentes etapas de dissociação da molécula de metano (EDWARDS & MAITRA, 1995; SANTOS, 2002).

Tratando-se de etapa de importância na evolução no processo, a formação de coque, via por sítios de carbono merece destaque. Geralmente, os depósitos de coque compreendem varias formas de carbono. Estes são diferentes em termos de reatividade e assim, se apresentam: carbono atômico adsorvido, carbono amorfo, carbono vermicular, carbeto de níquel e carbono grafite.

A reatividade do depósito de carbono ou sua transformação são sensíveis ao tipo de suporte catalítico, à temperatura durante sua formação e a duração do tratamento térmico.

O bifuncional mecanismo, que os grupos hidroxilas depositados sobre o suporte desempenham, favorece a estabilidade dos catalisadores suportados em aluminas (Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃) contribuído para o descrescimo significativo da taxa de formação de carbono sobre o metal (APARICIO et al., 2000).

2.5 CATALISADORES PARA REFORMA SECA DO METANO

Níquel suportado em catalisadores de alumina é empregado dentro da indústria para reforma do metano com CO₂ na obtenção do gás de síntese. As temperaturas mais altas necessárias para este processo endotérmico é um problema para ser trabalhar com catalisadores de temperaturas constantes, que contêm área de superfície alta. Previamente trabalhos mostraram que a adição de alumínio para alfa - Al₂O₃ aumenta a área de superfície e melhora a estabilidade e atividade em catalisadores de Ni-alumina para a oxidação do metano e reações de reforma. A fase gama-Al₂O₃ obtida por dissolução seletiva de componentes de silícios de argila de caolin, tem área de superfície alta e grande estabilidade térmica. Estes são as características desejadas quando suportes catalíticos são usados em reações de alta-temperatura. Entre estas reações, a reforma seca do metano é uma reação

atraente para várias indústrias (obtenção de fertilizante, Síntese de Fisher–Tropsch, etc.) e aplicações ambientais (CH_4 e eliminação de CO_2) sobre suporte metal catalíticos. Metais como Ni, Co, Fe, etc., mostraram ser mesmo útil para reformar seca do metano, especialmente por ter atividade alta e baixo preço GALLUCCI et al., (2007).

Promotores como os óxidos MgO e CaO , reduzem substancialmente a formação de coque formado na reação de decomposição do metano. No entanto, esses sais são muito sensíveis aos métodos de preparação desses tipos de catalisadores, diferentemente do comportamento dos óxidos dos lantanídios, como é o caso dos L_2O_3 e CeO_2 (ZHANG & VERYKIOS 1994; WANG & LU, 1998).

NIELSEN et al., (1993), testaram vários metais em muitos suportes, na reação de reforma do metano com CO_2 , como mostra a Tabela 3;

Tabela 3: Propriedades dos catalisadores (NIELSEN et al., 1993).

Catalisador	Suporte	Peso do metal (wt%)	Área superficial do metal (m ² /g)	Sal usado para impregnação
Ni,1	MgO	1,4	1,1	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
Ru	MgO	1,4	3,0	$\text{Ru}(\text{Cl})_3$
Rh	MgO	1,1	2,2	$\text{Rh}(\text{NH}_3)_6(\text{N}\text{O}_3)_3$
Pd	MgO	1,2	1,4	$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4(\text{N}\text{O}_3)_2$
Ir	MgO	0,9	1,3	$\text{Ir}(\text{Cl})_3$
Pt	MgO	0,9	1,0	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{N}\text{O}_3)_2$
Ni,2	MgAl_2O_4	16	5,3	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

De acordo, com a Figura 1, é retratada as seqüências das atividades dos catalisadores, $\text{Ru}, \text{Rh} \succ \text{Ni} \succ \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Pd}$ (NIELSEN et al., 1993).

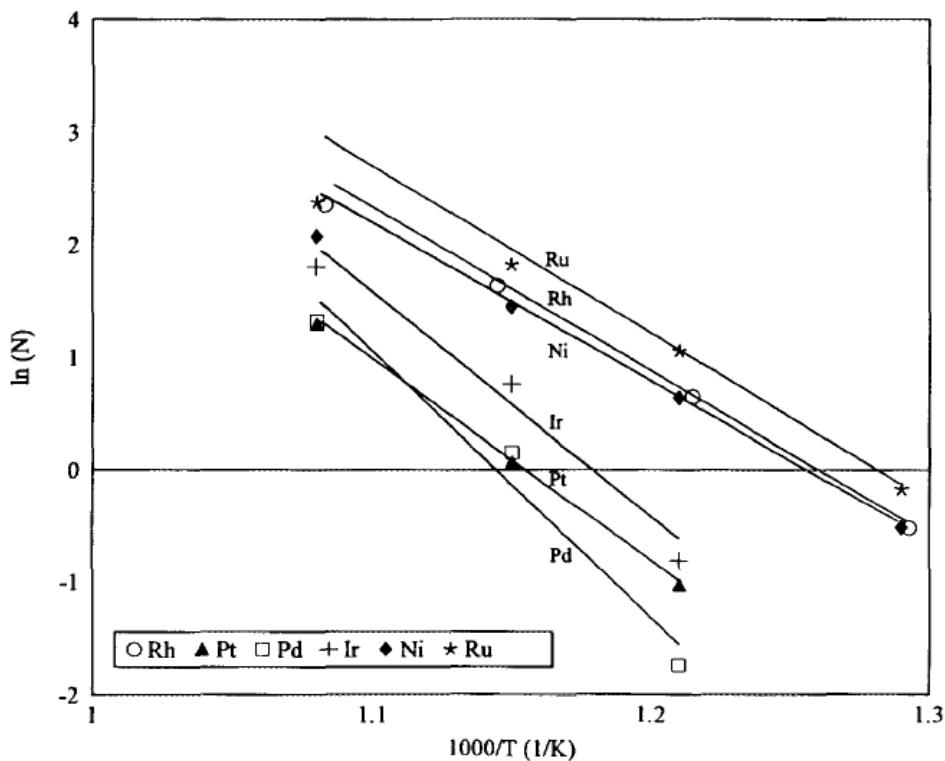


Figura 1: Taxa de reforma-CO₂ (N): CO₂/CH₄ = 4, CO₂/H₂ = 10.

2.5.1 Suportes Catalíticos dos catalisadores

A atividade catalítica, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores de níquel variam significamente de acordo com a natureza do suporte. Altas conversões foram obtidas para os seguintes tipos de suportes: Al₂O₃, Al₂O₃-MgO, Al₂O₃-CaO, La₂O₃ e CeO₂ (GADALA & BOWER, 1998; WANG & LU, 1998).

A rápida desativação do catalisador, com a formação de carbono em catalisadores de Ni, durante a reação CH₄/CO₂ foi observada por VERYKIOS (2002).

2.5.2 Atividade catalítica e estabilidade dos catalisadores

De acordo com os experimentos de (QUINCOCES et al., 2003), a Tabela 4, mostra o efeito do suporte sobre a conversão de metano e CO₂ para os catalisadores de Níquel suportado em α -Al₂O₃ (Ni/ α -Al₂O₃), o Níquel promovidos com óxido de Al (Ni-Al/ α -Al₂O₃) e Ni suportados sobre γ -Al₂O₃ obtidas a partir de (Ni/ γ -Al₂O₃). Dados da reação de reforma seca foram obtidos pela alimentação de um fluxo gasoso de modo a que as condições de operação foi (CH₄/CO₂ = 0,5), de acordo com dados termodinâmicos, a espontânea deposição de carbono não iria ocorrer. As taxas de reação foram estimadas em primeira ordem em relação a pressão parcial do metano. Uma vez determinado que as conversões do CH₄ e CO₂ são semelhantes para os diferentes catalisadores, foi necessário conhecer a sua estabilidade como as conversões no tempo. A estabilidade da amostra (Ni/ γ -Al₂O₃) foi determinada durante 25h de reação á 650°C e razão CH₄/CO₂=0,5. Inicialmente, uma rápida redução na conversão de metano foi observada para um menor tempo de reação. Após 1h, a conversão foi estabilizada em 25% (Fig. 2). Estudos anteriores sobre catalisadores de Níquel impregnado em suporte comercial de alumina, mostraram que eles sofreram importante desativação nas mesmas condições de reação.

Tabela 4: Propriedades catalíticas do catalisador Ni suportados em diferentes sólidos (QUINCOCES et al., 2003).

Catalisador	R _{CH4} x 10 ³ (mol/g.seg)	X _{CH4}	X _{CO2}
Ni/ α -Al ₂ O ₃	5,02	0,253	0,37
(Ni-Al/ α Al ₂ O ₃)	8,13	0,4	0,5
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	5,08	0,25	0,57

Condições de reação: P_{CH4}=0,03 bar, CH₄/CO₂=0,5, temperatura 650°C, T_R=0,8x10⁻² s

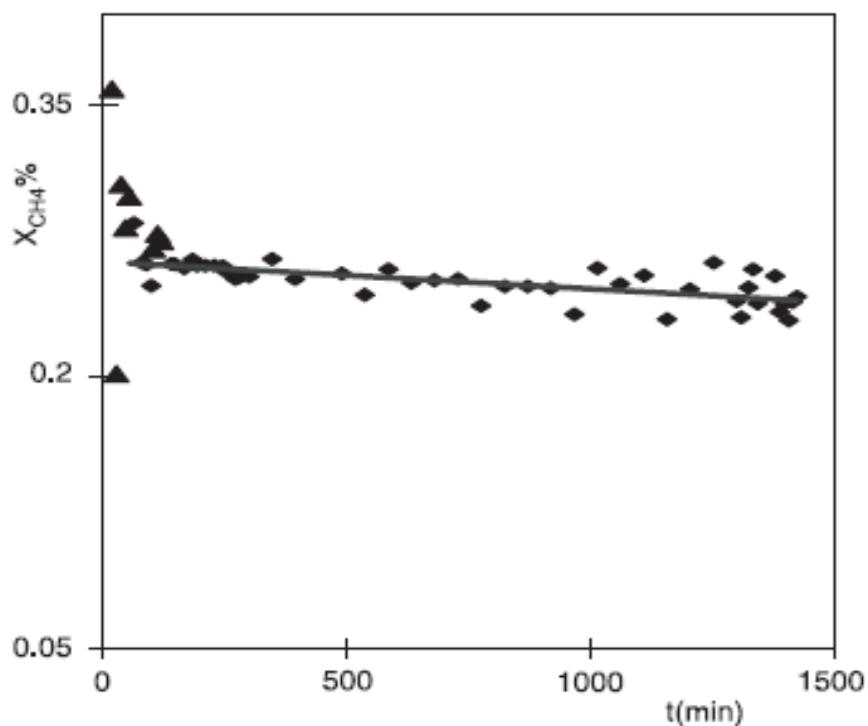


Figura 2: Conversão do metano versos tempo de reação, em catalisador $Ni/\gamma-Al_2O_3$, condições de reação, $CH_4/CO_2 = 0,5$, temperatura $650^{\circ}C$, $t_R = 0,6 \times 10^{-4}$ min. (QUINCOCES et al., 2003)

Já para Verykios et al., (2002) que testaram o metal de níquel, com outros tipos de suportes, como por exemplo, Ni/CaO , Ni/La_2O_3 e $Ni/\gamma-Al_2O_3$, catalisados á $550^{\circ} C$, $650^{\circ} C$ e $750^{\circ} C$, ambas as taxas de reação, medidas inicialmente e após 5 h de reação, para o catalisador Ni/La_2O_3 a taxa medida a $650^{\circ}C$ e $750^{\circ}C$, após 5 horas de reação, corresponde a taxa de nível estável, como mostra a Figura 3. A taxa medida do Ni/La_2O_3 á $550^{\circ}C$ mostra um aumento muito lento, com o tempo, que dura pelo menos 10h, Tabela 5.

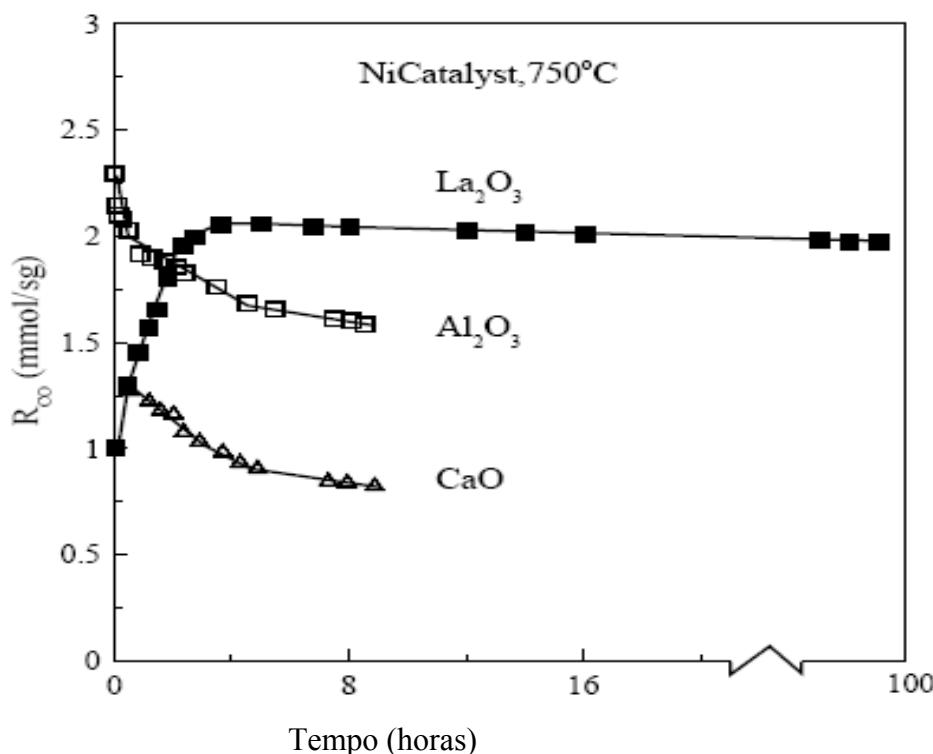


Figura 3: Alteração da taxa de reação da reforma do metano com dióxido de carbono para gás de síntese em função do tempo sobre Ni/CaO, Ni/La₂O₃ e Ni/γ-Al₂O₃. Condições de reação :P_{CH4}=0,2 bar, P_{tot} = 1 bar, CH₄/CO₂=1, T=750°C, W/F= 2x10⁻³ g. s/mL, metal carregado 17wt%. (Verykios et al., 2002).

Tabela 5: Influencia do suporte do catalisador na taxa de reação a varias temperaturas sobre o catalisador a base de Ni (Verykios et al., 2002).

Catalisado r 7 wt% Ni	Estado	Taxas de reação (mmol/g. s)		
		550°C	650°C	750°C
La ₂ O ₃	Inicial	0,13	0,52	0,95
	Após 5 h	0,18	1,58	2,18
γ-Al ₂ O ₃	Inicial	0,56	1,60	
	Após 5h	0,23	0,79	1,48
CaO	Inicial	0,10	0,49	1,23
	Após 5h		0,21	0,72

Condições de reação, P_{CH4}=0,2 bar, P_{tot} = 1 bar, CH₄/CO₂=1, T=750°C, W/F= 2x10⁻³ g s/mL, metal carregado 17wt%. (Verykios et al., 2002)

2.5.3 Deposição de carbono em catalisadores

De acordo com APARICIO et al., (2005), no caso de catalisadores tais como Ni/Al₂O₃ ou Ni/ZrO₂, a extração de hidrogênio, a partir da reação reversa water gás-shift, favorece a deposição do carbono na superfície do catalisador. No entanto, convém referir que nenhuma desativação foi observada nos reatores (leito fixo ou com membranas), embora uma queda de pressão significativa parecia cair progressivamente nos casos onde catalisadores com elevadas taxas de deposição de coque foram usados (Ni/ZrO₂-CeO₂). Estes resultados indicam que, apesar da elevada taxa de coque sobre os catalisadores, a superfície dos sítios no níquel, permanecem livres para ativação dos reagentes.

Assim, nas condições utilizadas, uma maior deposição de carbono no final do leito catalítico é devido à ocorrência da reação de Boudouard ($2\text{CO} \rightleftharpoons \text{C} + \text{CO}_2$) como esperado.

Um recente estudo sobre o uso de reatores de leito fixo, e reatores de leito fluidizado aplicados em reforma seca do metano com Ni/SiO₂. Catalisadores revelaram o desempenho superior dos reatores de leito fluidizado em comparação aos reatores de leito fixo. Nestes últimos reatores confirmaram que os catalisadores utilizados mostram uma não-uniforme distribuição de coque depositados principalmente no final do leito via reação de Boudouard. Os autores atribuem a desativação do catalisador, menos para a formação de espécies reativas de carbono causada por uma menor relação CO₂/CH₄ nesta zona. Esse estudo foi realizada com um modelo de biogás com razão CO₂/CH₄ = 1. Nesse estudo, o excesso do reagente CO₂ age melhorando a reação de Boudouard. Froment et al. (1995), recentemente ressaltaram a importância da modelagem do comportamento da reação do CO₂ para simular a reforma da taxa líquida de formação de carbono sobre catalisadores de Níquel. Este tipo de estudo fornece uma melhor visão sobre o papel das inúmeras variáveis que influenciam a deposição de carbono, e que aumenta com a distância no leito catalítico e uma maior pressão parcial de CH₄ na alimentação. Wurzel et al., (2000) tem também mostrado nos seus estudos a melhora do desempenho obtido quando reatores de leito fluidizado são utilizados para o reforma de CH₄ com CO₂. Como pode ser mostrada a partir dos resultados na Tabela 6, além das condições impostas pela operação do reator, o suporte usado para dispersar a fase metálica é um elemento chave na prevenção da deposição de carbono. Em um reator convencional, o catalisador Ni/Al₂O₃ mostra um bom comportamento, baixa produção de deposição de carbono correspondente à formação de espécies reativas que podem ser

completamente removidas pela hidrogenação. No entanto, por força da extração do H₂, baixa reatividade e altas quantidades de depósitos são obtidas. Uma tendência semelhante está no Ni/ZrO₂ observada na amostra em condições de reator membrana, embora este catalisador demonstre uma maior deposição para gerar esta baixa reatividade.

Tabela 6: Aumento da massa de deposição de carbono para diferentes catalisadores de níquel após 24 h de operação em reator membrana (MR) e reator tradicional (TR) (APARICIO et al., 2005)

Catalyst	Ni (wt%)	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	MR		TR	
			ΔW (mg/g _{cat})	C_{hydrog} (%)	ΔW (mg/g _{cat})	C_{hydrog} (%)
Ni/Al ₂ O ₃	4.9	178	545	29	18	100
Ni/ZrO ₂	4.4	110	464	21	81	45
Ni/ZrO ₂ –CeO ₂	4.8	68	615	2	580	2
Ni/Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	4.4	62	33	100	45	100

S_{BET} = Área superficial do catalisador.

C_{hidrog} = Percentagem de carbono hidrogenável, a partir da quantidade total depositado.

ΔW = Determinação gravimétrica de deposição do carbono após a calcinação em ar a 1173K.

2.6 REATORES DE MEMBRANA

De acordo com MARCANO & TSOTSIDIS (2002), discussões têm indicado o reator de membrana como uma opção de processo promissora para um grande espectro de aplicações, variando de reações catalíticas de desidrogenação de hidrocarboneto, a síntese de hormônio, e transformação biológica de águas desperdiçadas. O reator de membrana, baseia-se num processo já aprovado para fins econômicos de valor estratégico para aplicação em baixa temperatura, como a bio-produção, pré-evaporação ou tratamento de águas reutilizadas.

Recentemente, várias investigações foram feitas com modelagem e simulação de reatores de membrana catalíticos. Na maioria destes estudos, os autores modelam e simulam a performance de sistemas de reatores de membranas experimentais particulares em um esforço para entender o comportamento de tais reatores. Freqüentemente os modelos são usados para comparar os rendimentos obtidos com os reatores de membrana a os sistemas mais convencionais para descrever as melhorias potenciais em conversão / seletividade MARCANO & TSOTSIDIS (2002).

Desidrogenação do ciclohexano, por exemplo, é uma reação frequentemente estudada, principalmente por que tem uma cinética bem conhecida, que faz com que isto fique mais fácil de fazer experiências MARCANO & TSOTSIDIS (2002).

Reatores de membrana podem ser utilizados para aumentar o rendimento de reações que são altamente reversíveis no intervalo de temperatura de interesse. O termo de reator de membrana descreve um número de diferentes tipos de configurações de reatores que contêm uma membrana. A membrana pode prover uma barreira a um certo componente, ao mesmo tempo que é permeável a outros, evitando que certos componentes, tais como particulados, entrem em contato com o catalisador, ou conter sítios reativos e ser um catalisador ela própria. Como a destilação reativa, o reator de membrana constitui-se em uma outra técnica para promover reações reversíveis no sentido direto, a fim de alcançar conversões muito mais altas. Estas conversões podem ser alcançadas tendo-se um dos produtos da reação difundido-se para fora de um meio reacional cercado por uma membrana semi-permeável. Como resultado, a reação continuará prosseguindo para a direita, no sentido de sua finalização MARCANO & TSOTSIDIS (2002).

2.7 MEMBRANAS E SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

Uma membrana é uma barreira física que permite transporte seletivo de espécies químicas de massa. Membranas podem ser classificadas em orgânicas, inorgânicas e de sistemas híbridos de orgânicos/inorgânicos (LU et al.,2007). A Figura 4, mostra um esquema de separação por membranas, na qual a força motriz é a pressão em toda a membrana.

Critérios para selecionar membranas são complexos dependendo de sua aplicação. Considerações importantes em produtividade e seletividade de separação, como também a durabilidade da membrana e integridade mecânica nas condições operacionais devem ser avaliadas. A importância relativa de cada uma destas exigências varia com a aplicação (LU et al., 2007).

Seletividade e taxa de permeação são claramente as propriedades mais básicas de uma membrana. A mais alta seletividade, o processo mais eficiente, a mais baixa relação de pressão, requer alcançar uma determinada separação e assim o mais baixo custo operacional do sistema de separação. O mais alto fluxo, a menor área requerida de membrana, assim, o menor custo do sistema (LU et al.,2007).

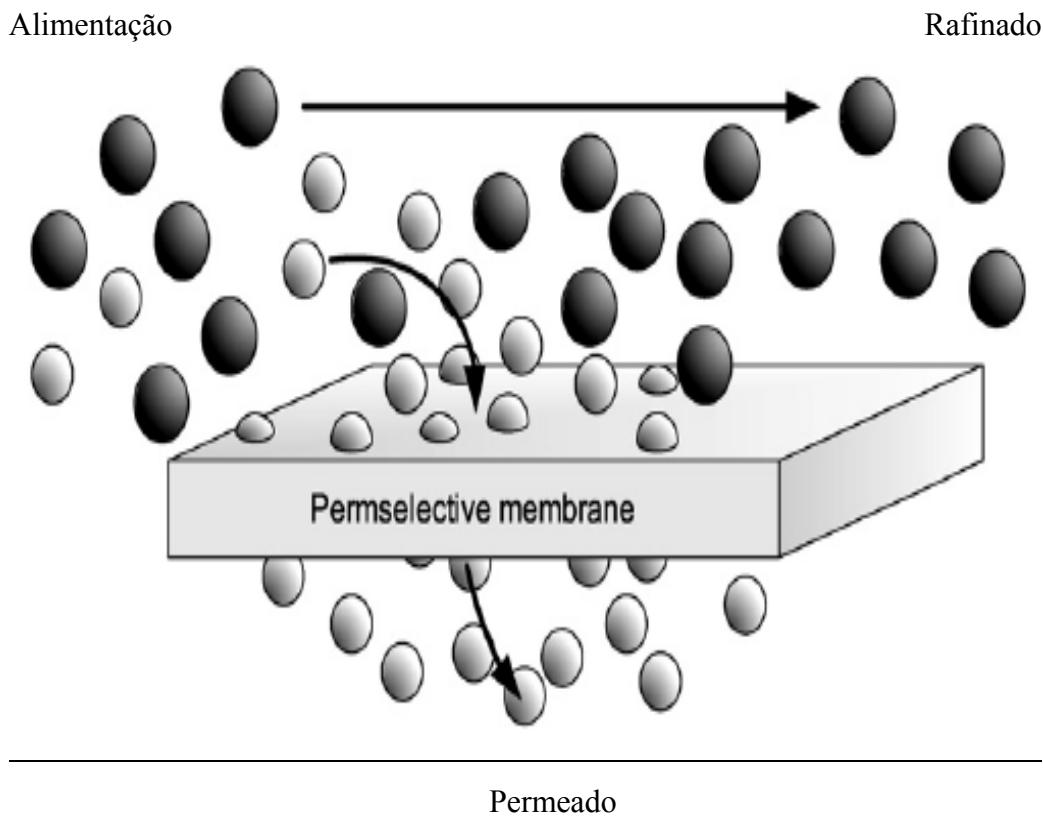


Figura 4: Esquema simplificado de separação por membrana. Permeabilidade é tipicamente usada para indicar a capacidade da membrana no processo de permeação LU et al., (2007).

A Tabela 7 resume as características dos materiais poliméricos e inorgânicos em termos das suas vantagens e desvantagens técnicas, e o atual estado de desenvolvimento. Em geral, membranas inorgânicas favorecem aplicações sob altas temperaturas e condições, que têm os poliméricos as vantagens de serem econômicos.

Tabela 7: Comparaçao de membranas poliméricas e inorgânicas (LU et al.,2007).

Me mbrana	Vantagens	Desvantagens	Categoria geral
inorgânica	Grande durabilidade	Frágil (Pd)	Pequena escala de aplicações
	Alta estabilidade térmica (>200°C)	Caro	Modificações da área para melhora a estabilidade hidrotérmica
	Estabilidade química (como pH)	Alguns têm baixa estabilidade hidro-térmica	
	Alta integridade estrutural		
poliméricas	Baixo custo	Estruturalmente fraca, não estável, tempo limitado	Aplicações em fases aquosas, e alguns gases de separação

	Produção em massa	Pode ser contaminada	
	Boa qualidade de controle		

2.7.1 Separação de hidrogênio (H₂) por membranas

(LU et al., 2007), a separação de gases usando membranas de polímeros, foi primeiro estudada há mais de 180 anos atrás por Mitchell em um estudo com mistura de hidrogênio e gás carbônico. A primeira aplicação próspera de sistemas de separação de gás em membranas veio em 1970, para a separação de hidrogênio através de membranas de polímeros, em vapores de gases de amônio, e para ajustar a relação hidrogênio /monóxido de carbono em gás de síntese.

Segundo LU et al., (2007), há quatro mecanismos de transporte molecular por membranas:

(a) Fluxo Viscoso, nenhuma separação é alcançada.

(b) Regime fluxo de Knudsen, separação está baseado no coeficiente, representado pelo inverso da relação de raiz quadrada dos pesos moleculares de A e B, denominado fator de separação:

$$\alpha_{AB} = \left(\frac{M_B}{M_A} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

(c) Peneira molecular (ou ativou difusão), separação é baseada na alta taxa de difusão da molécula menor, capacidades de adsorção podem ser importantes fatores para semelhantemente moléculas de tamanho como O₂ e N₂.

(d) Regime de solução-difusão, separação está baseado em ambas solubilidade e mobilidade. Difusividade seletiva favorece a molécula menor; solubilidade seletiva favorece a maioria das moléculas condensadas.

Alternativamente, com crescente uso, promove-se a permeação de hidrogênio por um filme metálico (Pd). O processo envolve adsorção de moléculas de hidrogênio na superfície de filme, depositado em um substrato cerâmico. A molécula de hidrogênio dissocia-se em átomos de hidrogênio no lado de alimentação do filme, então difunde-se pelo filme (LU et al., 2007) .

De acordo com LU et al., (2002), membranas de transporte de hidrogênio podem remover as barreiras termodinâmicas e cinéticas impostas pela acumulação de H₂ pelas reações não-oxidativa do metano.

2.8 COMPARAÇÃO COM DADOS DA LITERATURA PARA O PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO

Uma comparação entre os resultados publicados PATURZO et al., (2003), e dados em termos da conversão de CH₄ e CO₂ versus temperatura é mostrado nas Figuras 5 e 6. Em particular, resultados experimentais de vários autores têm sido publicados, bem como a curva de equilíbrio termodinâmico. Todos os dados experimentais relatados abaixo da curva de equilíbrio, em legenda, são referidos a reatores tradicionais (TR), enquanto os dados experimentais relatadas acima da curva de equilíbrio, em legenda, são referidos a reatores de membranas. Apesar de, deve-se considerar que tanto as conversões de CH₄ e CO₂ dependem de condições de funcionamento (alimentação, razão alimentação, temperatura, pressão, massa do catalisador), espera-se que, geralmente, na conversão em reator membrana supera as relacionadas com as do reatores tradicionais (TR). No entanto, o desempenho de um reator de membrana depende de uma adequada correspondência entre a as propriedades da membrana e as condições de operação adotadas. De fato, no que diz respeito ao processo de reforma seca, á 500°C, a mais elevada conversão de metano foi atingido por Kikuchi, utilizando um reator membrana Fig. 5, enquanto á 550 ° C a mais elevada conversão de metano foi atingido por Swaan utilizando um reator tradicional (TR). Kikuchi encontrou uma conversão de CH₄ de 52% á 500 ° C, razão de alimentação CH₄/CO₂ de 1 / 1, fator tempo de $4,48 \times 10^3$ g_{cat}.min.mol⁻¹ usando seu reator de membrana, versus 47% previsto pelo equilíbrio termodinâmicos. Isto confirma que, em algumas condições experimentais em reatores

membranas, podem superar a conversão em um relacionado reator tradicional (TR). Fig. 6 mostra que a conversão do CO₂ é geralmente abaixo da curva de equilíbrio termodinâmico. Também, demonstra que o comportamento da reação depende de uma adequada correspondência entre as propriedades da membrana e as condições de operação adotadas (PATURZO et al., 2003).

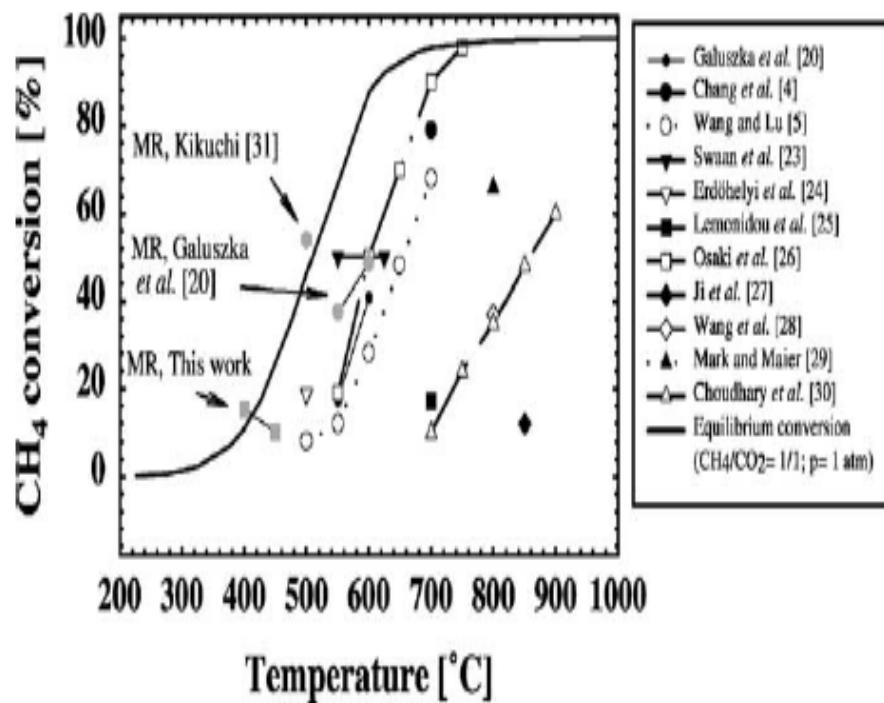


Figura 5: Reforma seca do metano: Comparaçao da literatura em termos da conversão do metano em função da temperatura em reatores (MR e TR)(PATURZO et al., 2003).

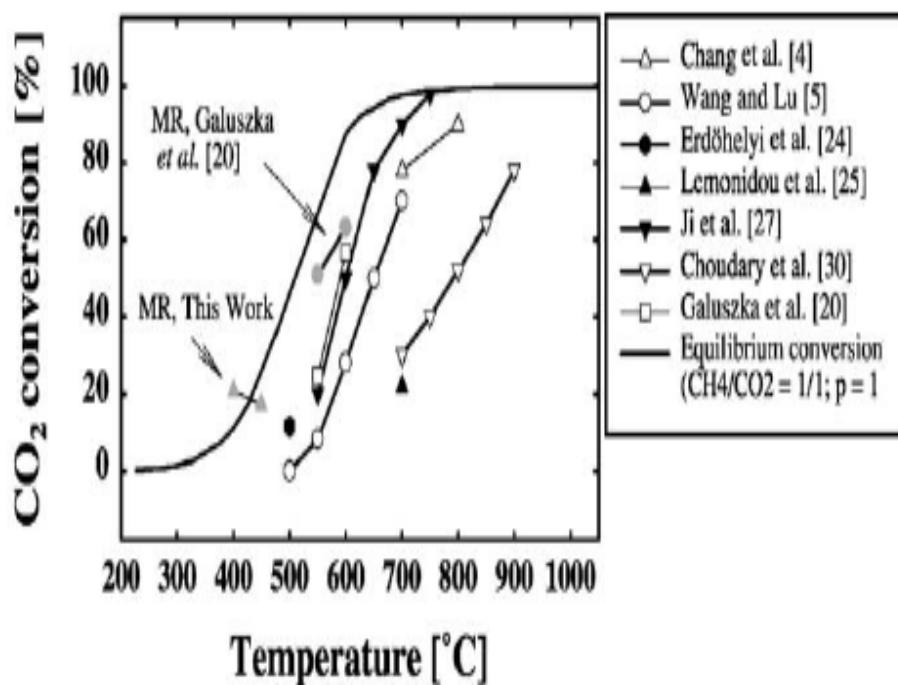


Figura 6: Reforma seca do metano: Comparação da literatura em termos da conversão do CO₂ em função da temperatura em reatores (MR e TR) (PATURZO et al., 2003).

2.9 REFORMA SECA DO METANO COM OUTRO CATALISADOR COMO Pd(5%)/ γ -Al₂O₃

O Processo de reforma seca do metano em gás de síntese, em um reator convencional de leito fixo com catalisador Pd(5%)/Al₂O₃, as temperaturas de 550°C e 600°C, em comparação com reator membrana, nas mesmas condições, pode ser evidenciado na Tabela 8 (GALUSZKA et al., 1998). A Figura 7, mostra a corrosão do paládio usado como membrana no reator por filamentos de carbono.

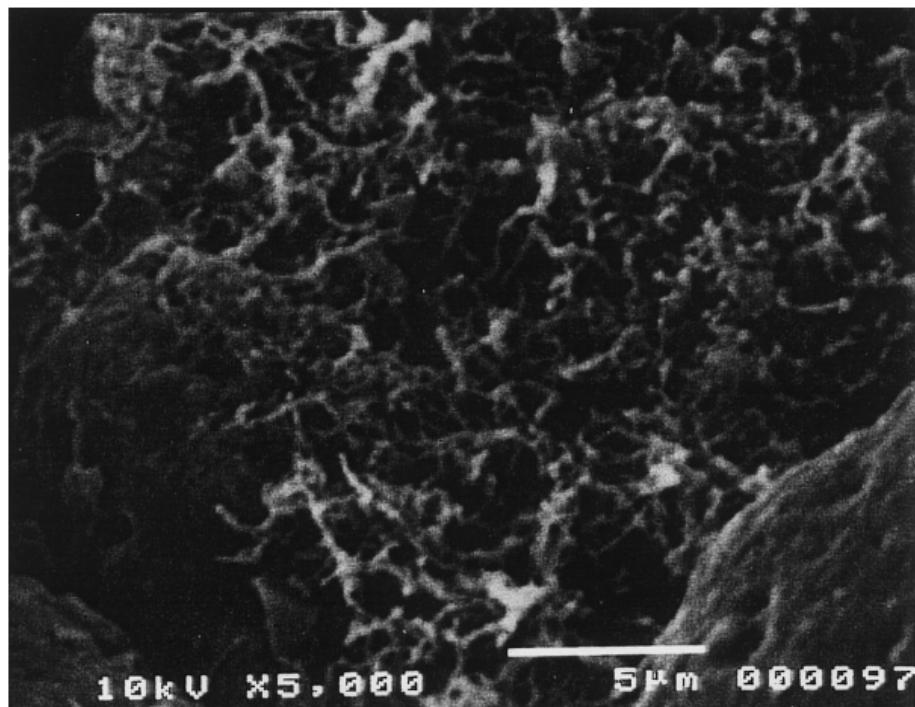


Figura 7: Pd usado como membrana. Corrosão do metal por filamentos de carbono (GALUSZKA et al., 1998).

Tabela 8: Reforma seca do metano em gás de síntese, com transferência do hidrogênio no reator de membrana suportado em $Pd(5\%) \gamma - Al_2O_3$ (GALUSZKA et al., 1998).

Temperatura (°C)	Tipo de Reator	Conversão %		Seletividade moles (%)	Rendimento moles (%)	Rendimento Moles (%)	Razão molar H ₂ /C O
550	Convencional	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂	
	Membrana	17.2	24.6	87.5	21.5	15.8	0.81
600	Convencional	37.5	51	87.5	42	33	0.85
	Membrana	40.9	56.6	89.8	50.3	38.1	0.84
		48.6	63	91	54.5	46.5	0.94

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono recorre a realização de etapas experimentais de formulação de um catalisador selecionado ($\text{Ni (5wt\%)} / \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$). Com vistas ao estabelecimento de previsões de funcionamento do processo em reator de membrana. Foram desenvolvidas experiências termo-cinéticas em reator de leito fixo sem permeação e com permeação via membrana seletiva à separação do hidrogênio, em função da temperatura de operação do sistema.

3.1 PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

3.1.1 Suporte alumina

A $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ é um óxido básico do alumínio, de massa molecular elevado (PM = 101,96 g/mol), insolúvel em água, e com potencial hidrogeniônico (pH) variando em torno de 9,0 a 10,5 em solução aquosa. Possui massa específica de 2,41 g/cm³. Tem elevado ponto de fusão (2.343 K), fato este que justifica sua utilização em processos químicos submetidos a altas temperaturas, mesmo assim podendo perder até 8% em massa durante calcinações.

3.1.2 IMPREGNAÇÃO DO SUPORTE CATALÍTICO

Para o processo de deposição da fase ativa metálica sobre o suporte catalítico, optou-se pelo método de impregnação via úmida, tendo em vista os melhores resultados obtidos quanto ao grau de dispersão metálica na superfície do catalisador. Nesta etapa do procedeu-se previamente a secagem do sal pré-cursor, nitrato de níquel hexahidratado, em dessecador em temperatura ambiente.

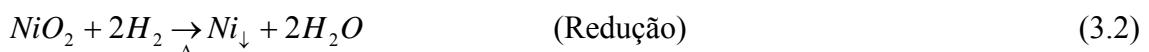
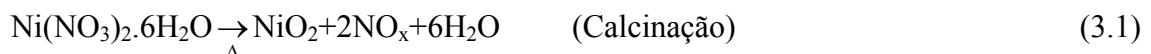
Com o intuito de formular um catalisador de níquel, 5% em massa, suportado em gama alumina, foi preparado uma solução de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), de massa específica $2,05\text{g/cm}^3$, ponto de fusão $\text{PF} = 329,71^\circ\text{C}$, e solubilidade em água de ordem de $2,38\text{ g/dm}^3$ a 293 K . Utilizou-se uma massa do referido sal, devidamente calculada de modo a se preparar $40,00\text{g}$ de catalisador, levando em consideração uma margem de erro de cerca 12%.

3.1.3 CALCINAÇÃO E REDUÇÃO

O catalisador seco foi carregado no reator de leito fixo, procedendo-se a etapa de calcinação. Foi utilizado uma rampa de aquecimento de 5°C/min até se atingir a temperatura de 873 K , permanecendo nesta temperatura por 5 horas, sob fluxo de argônio a 50 mL/min .

O catalisador foi reduzido *in-situ*, sob uma rampa de 5°C/min , até atingir a temperatura de 972 K , permanecendo nesta temperatura por 3 horas, sob fluxo de hidrogênio de 50 mL/min .

As reações dos processos térmicos de calcinação e redução são as seguintes:



3.2 AVALIAÇÕES CATALÍTICAS E OPERAÇÕES DOS PROCESSOS DE REFORMA

A atividade do catalisador $\text{Ni}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ face ao desempenho dos processos de reforma seca (reforma com dióxido de carbono) do metano, foi analisado em um micro-reactor

de quartzo (diâmetro interno de 18mm e 640 mm de comprimento), inserido dentro de um forno (Lindberg Blue-M), utilizando uma massa de catalisador de 50mg.

O processo reacional foi operado empregando as seguintes condições:

- temperaturas: 1023 K e 1073 K;

- vazão: 100 cm³/min;

- razões de alimentação: Ar:CO₂:CH₄ = 50%:30%:20%;

- pressão: 1 bar;

Os reagentes e produtos foram analisados nos processos reacionais com cromatografo em fase gasosa, equipado com uma coluna Porapak Q (Figura 8), com detecção de condutividade térmica (TCD), tendo o argônio o gás de arraste.

As análises cromatográficas foram realizadas nas seguintes condições:

- temperatura da coluna: 307 K por 12 min, seguido de uma rampa de 288 K/min até 393 K.

- temperatura do injetor: 473 K

- temperatura do detector: 423 K

- fluxo gás de arraste: 3 mL/min

Os processamentos de reforma foram operados em um sistema experimental, composto por cilindro dos gases reagentes, controladores de fluxos mássicos de gases, forno elétrico (Lindberg Blue-M), reator de quartzo ou reator de membrana, e o conjunto de cromatografia gasosa de condutividade térmica (Figura 8).

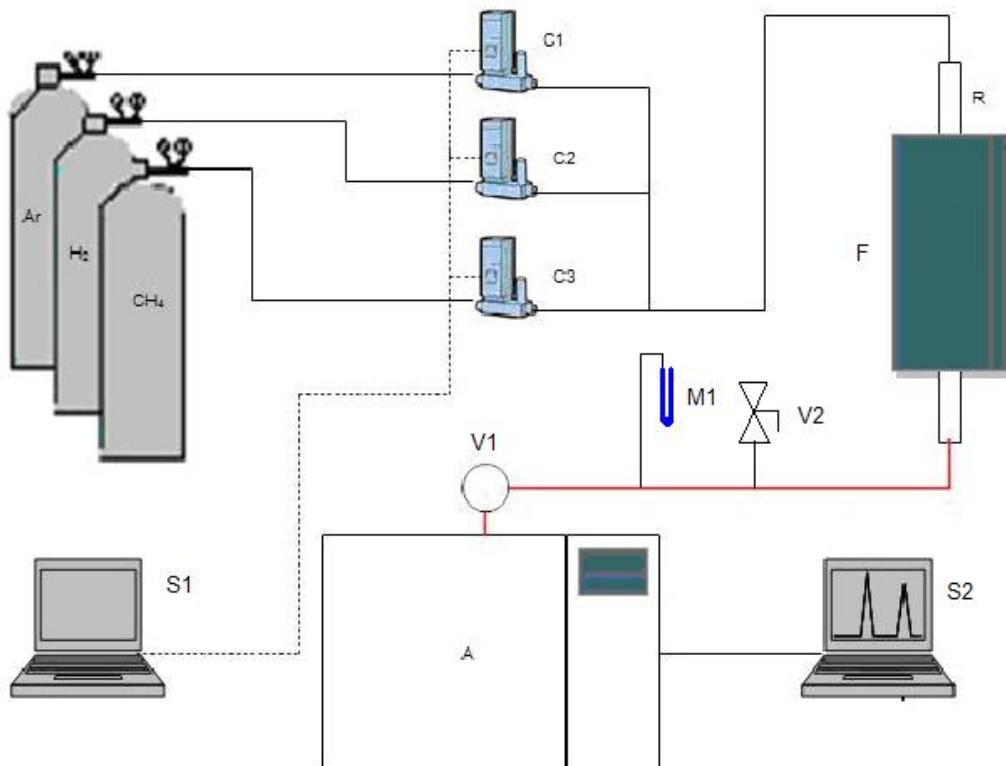


Figura 8. Unidade de processamento do metano com dióxido de carbono.

- A- Cromatógrafo a Gás,
C1, C2 e C3- Controladores Mássicos (rotâmetros digitais),
F- Forno Elétrico de Aquecimento,
R- Reator (micro-reator de leito fixo ou reator de membrana),
S1- Computador para Controle e Monitoramento das Vazões,
S2- Computador para Aquisição e Tratamento dos Dados Relativos às Análises Cromatográficas.
Linha Vermelha- Fita aquecedora.
V2- Válvula agulha,
M1- Manômetro.
V2 e M1 são usados para manter a pressão constante na entrada do cromatógrafo.

Nas Figuras 9 e 10 estão destacadas fotografias do sistema de análises cromatográficas e do sistema de reação.



Figura 9: Conjunto do sistema de análise dos afluentes e efluentes dos reatores de processamento. Destaque do Cromatógrafo a gás Thermo-Fininghan.



Figura10: Sistema de reação. Forno elétrico marca Lindberg Blue-M.

3.3 AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FIXO COM MEMBRANA.

O reator de membrana instalado consiste de um tubo de aço inoxidável que contém a membrana com diâmetro interno de 3,18mm. O sistema consiste de uma membrana porosa tubular metálica Pd-Ag, colocada dentro um tubo de aço inoxidável. A estrutura porosa da membrana não oferece resistência à transferência de massa significante para permeação do gás hidrogênio. Os outros gases, em razão de seus tamanhos moleculares não são permeados através desta membrana.

3.3.1 Instalação experimental e condições operacionais do reator de membrana

A operação do processo de reforma do metano, com dióxido de carbono, representada pela reação do metano em presença do catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, é realizada em reator catalítico de Membrana. A Figura 11, retrata o esquema do reator.

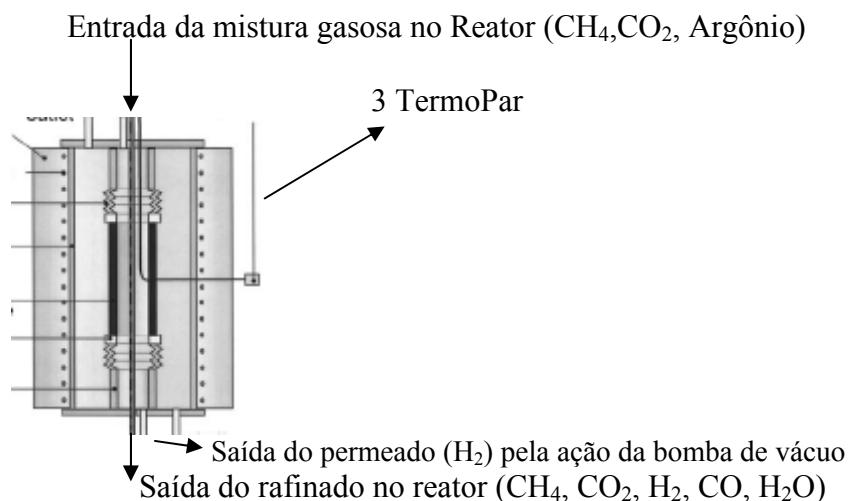


Figura 11: Representação esquemática do reator de membrana catalítico.

O reator representado na Figura 11, possui geometria cilíndrica, cujas dimensões são:

- para o reator de membrana, D_{ext} = 10,66 mm, H_{reator} = 457,2 mm;
- para a membrana L_{membrana} = 190,5 mm e D_{int} = 3,18 mm.

Opera-se a reforma do metano com mistura gasosa de percentuais molares de 45,50% gás inerte (argônio), 40,50 % de CH₄ e 14,00% de CO₂. A mistura apresenta as seguintes propriedades $\rho_{mist} = 15,58 \text{ mol/m}^3$. Utiliza-se uma massa de catalisador de 2g. Condições isotérmicas de temperaturas de 773,K, 823K, 873K, sob pressão de 1bar.

As Figuras 12, 13, e 14, mostram em detalhe os acessórios do reator de membrana, sendo a Figura 14, controladores de fluxo mássicos da Alborg DFC, com faixa de vazões de 0-50 ml/min.



Figura 12: Bomba de vácuo do reator membrana, acoplada com filtro de água.



Figura 13: Acessórios do reator membrana, composto por forno de aquecimento, leitor do termopar, controlador de temperatura e leitor dos gases rafinados e permeados.



Figura 14: Controladores de fluxo mássico da Alborg, usados nas reações.

3.4 MODELAGEM DA EVOLUÇÃO CINÉTICA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

A avaliação cinética em micro-reactor de leito fixo e as operações em reator de membrana para o processo de reforma do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador Ni (3,31% em massa)/ $\gamma-Al_2O_3$) têm suas evoluções e seus perfis de concentração, para os reagentes e produtos, interpretadas segundo modelos matemáticos fenomenológicos.

As equações de balanço de massa dos componentes químicos presentes na evolução das operações do processo, incluem os termos de taxas de consumo ou produção. Assim, se faz necessário a proposição de expressões das citadas taxas, tornando-se como base um mecanismo operacional do processo.

3.4.1 Mecanismo reacional do processo de reforma

Na presente avaliação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, foram consideradas as seguintes etapas de reação, com base em proposições de ABREU et al. (2008):

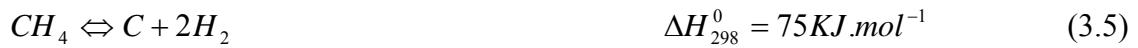
- Reação global de reforma seca:



- Reação reversa de water gás- shift:



- Reação de decomposição do metano:



- Reação de reversa de Boudouard:



3.4.2 Cinética aplicada ao processo de reforma

As taxas de reações correspondentes as etapas reacionais descritas são propostas na seqüência:

- Consumo do metano via reação catalítica heterogênea, expressão segundo cinética do tipo Langmuir – Hinshelwwod.

$$r_{CH_4}^1 = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (3.7)$$

- Consumo de dióxido de carbono e hidrogênio, reação homogênea em fase gasosa e reversível (reação reversa water gás-shift),

$$r_{CO_2}^2 = k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \quad (3.8)$$

- Consumo de dióxido de carbono não catalítica heterogênea (reação reversa de Boudouard),

$$r_{CO_2}^3 = k_3 C_{CO_2} \quad (3.9)$$

nas quais k_1 , k_2 e k_3 são as constantes cinéticas de velocidade e K_{CH_4} e K_{eq} são as constantes de equilíbrio de adsorção do metano e de equilíbrio termodinâmico da reação reversa de água-gás shift, respectivamente.

3.4.3 Formulação das equações de balanço de massa em reator de leito fixo

A aplicação dos balanços de massa ao sistema reacional, para a descrição das operações em regime estacionário, considera ocorrência de reações heterogêneas fluido-sólido, com velocidade de reação baseada na massa de catalisador. De um modo geral o balanço se escreve:

$$-\frac{dC_i}{d\tau} - R_i = 0, \text{ com } \tau (\tau = W / Q) \text{ o tempo espacial de contato fluido-sólido e } i = \text{componentes dos meios reacionais.}$$

A reação de decomposição do metano, a reação reversa *water gás-shift*, e a reação reversa de Boudouard são consideradas para uma descrição do comportamento cinético do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Assim, as taxas globais para cada componente serão expressas da seguinte forma:

$$r_{CH_4} = r_{CH_4}^1 \quad (3.10)$$

$$r_{CO_2} = r_{CO_2}^2 + r_{CO_2}^3 \quad (3.11)$$

$$r_{CO} = r_{CO_2}^2 + 2r_{CO_2}^3 \quad (3.12)$$

$$r_{H_2} = 2r_{CH_4}^1 - r_{CO_2}^2 \quad (3.13)$$

$$r_{H_2O} = r_{CO_2}^2 \quad (3.14)$$

Substituído as Equações 3.7, 3.8 e 3.9, nas Equações 3.10, 3.11, 3.12, 3.13 e 3.14, resultam as taxas globais seguintes:

$$R_{CH_4} = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (3.15)$$

$$R_{CO_2} = k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) + k_3 C_{CO_2} \quad (3.16)$$

$$R_{CO} = k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) + 2k_3 C_{CO_2} \quad (3.17)$$

$$R_{H_2} = 2 \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} - k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \quad (3.18)$$

$$R_{H_2O} = k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \quad (3.19)$$

As inserções das taxas globais nas equações de balanço para cada componente fornecem as correspondentes equações diferenciais:

$$-\frac{dc_{CH_4}}{d\tau} - R_{CH_4} = 0 \quad (3.20)$$

$$-\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} - R_{CO_2} = 0 \quad (3.21)$$

$$\frac{dc_{CO}}{d\tau} - R_{CO} = 0 \quad (3.22)$$

$$\frac{dc_{H_2}}{d\tau} - R_{H_2} = 0 \quad (3.23)$$

$$\frac{dc_{H_2O}}{d\tau} - R_{H_2O} = 0 \quad (3.24)$$

Para um $\tau = 0$; tem-se as seguintes condições iniciais:

$$C_{CH_4}(0) = C_{CH_4}^0$$

$$C_{CO_2}(0) = C_{CO_2}^0$$

$$C_{CO}(0) = 0$$

$$C_{H_2}(0) = 0$$

$$C_{H_2O}(0) = 0$$

As soluções das Equações 3.20, 3.21, 3.22, 3.23 e 3.24, obtidas pelo método de Runge-Kutta de 4^a ordem, requerem a introdução dos valores dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio das leis cinéticas adotadas. Para as determinações, são introduzidos valores iniciais destes parâmetros, os quais produzem, segundo as soluções geradas pela aplicação do método, valores das concentrações dos reagentes e produtos.

4 . RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desenvolvimento de operações em leito fixo e em leito fixo com membrana associada, tendo em vista o processamento do metano com dióxido de carbono, conduziu a resultados que incluem a caracterização do catalisador de níquel utilizado, avaliações experimentais com evoluções das composições dos reagentes e produtos, e modelagem e simulação das operações. Discussões foram apresentadas considerando os aspectos principais relativos aos efeitos da permeação de hidrogênio via membrana seletiva e da temperatura. Comparações em termos dos resultados das operações sem permeação e com permeação de hidrogênio buscaram distinguir os desempenhos correspondentes para o processo.

4.1 AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

O catalisador de níquel utilizado para o processamento do metano com dióxido de carbono, preparado em laboratório, foi caracterizado tendo em vista sua padronização enquanto agente catalítico, e para fins de justificativa das interações reativas identificadas nas avaliações experimentais envolvidas na reforma do metano.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES DE REFORMA SECA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

4.2.1 Análises por Difração de Raios-X (DRX)

Difratograma de raio-X (DRX) do sistema reduzido, pré-reação de reforma do metano esta apresentado na Figura 15, onde é possível a presença, na amostra analisada, do espinélio aluminato de níquel (NiAl_2O_4), cristais de níquel (Ni). Observa-se um pico de grande intensidade em 36° , possivelmente caracterizando o espinélio de aluminato, enquanto o pico em 46° pode caracterizar tanto cristais de níquel como espinélio de aluminato, e o pico em 68° corresponde a gama-alumina. Padrão do catalisador de Ni / $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, (ANEXO II).

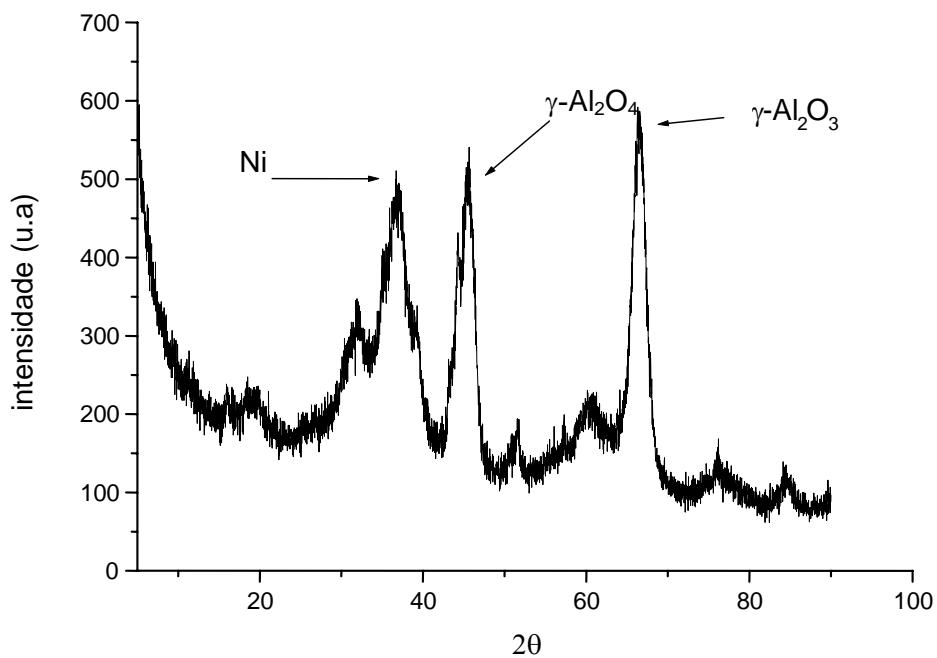


Figura 15: Difratograma de Raios-X do catalisador Ni (5% em massa)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ reduzido, utilizado em reação no micro-reactor de quartzo.

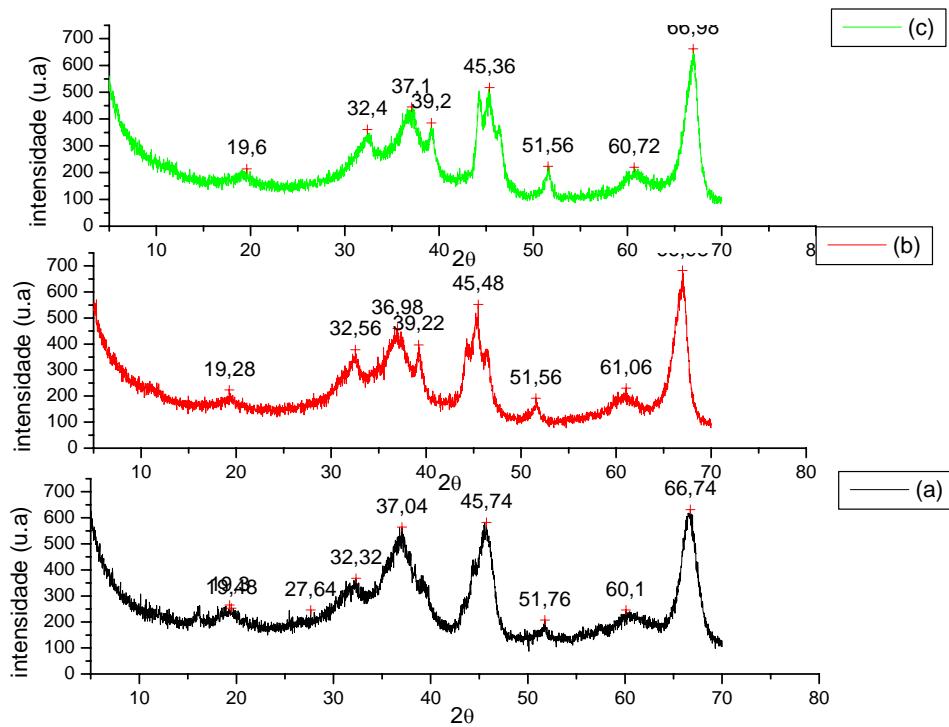


Figura 16: Difratogramas de Raio-X do catalisador de Ni (3,31% em massa)/gama-alumina. (a) Catalisador após a redução *in situ* em reator de membrana. (b) Catalisador após a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator membrana a 823 K. (c) Catalisador após a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator membrana á 873K.

Os difratogramas da Figura 16 destacam a ocorrência da formação de espinélio de aluminato de níquel $2\theta = 32$, nas três etapas. Picos em $2\theta = 19, 45, 66$, indicam a ocorrência de alumina. Em $2\theta = 37, 51, 60$ destacam-se as fases cristalinas do catalisador de níquel. Durante as etapas reacionais, o fenômeno da formação do NiAl_2O_4 está associado a própria estrutura da gama alumina que usualmente é descrita como um espinélio defeituoso, com estrutura cúbica representada pelo MgAl_2O_4 , com átomos de alumínio ocupando posições octaedral e Mg ocupando posições tetraedrais intersticiais aos átomos de oxigênio de um cubo cristalino de face centrada, contendo 32 átomos de oxigênio, 16 átomos de alumínio (octaedral) e 8 átomos de Mg (tetraedral). A substituição direta dos sítios de Mg por átomos adicionais de alumínio resulta numa estequiometria catiônica do tipo Al_3O_4 , de modo que é possível que ocorra uma remoção de dois terços dos 24 átomos de alumínio disponíveis na

célula unitária, no presente processo reacional. Esse fenômeno ocorre com a substituição dos átomos de alumínio por átomos de níquel, resultando na formação do espinélio de aluminato de níquel (PACIFICO et al., 2004).

4.2.2 Determinação da área superficial via BET para a reforma catalítica em micro – reator de quartzo

A área superficial foi medida via método BET, para a alumina e para o catalisador após a redução. Os resultados das análises indicaram uma diminuição da área superficial da alumina ($S_p = 226,1 \text{ m}^2/\text{g}$) para a área do catalisador reduzido ($S_p = 144,85 \text{ m}^2/\text{g}$), significando cerca de 64%. A introdução de cerca de 5 % em massa de níquel, com volumes de poros de $0,0589 \text{ cm}^3/\text{g}$ e recobrimento de parte da superfície, deve justificar tal decrescimento de área superficial.

4.2.3 Absorção atômica do catalisador de níquel para a reforma catalítica em reator de membrana

A análise da absorção atômica do catalisador preparado e reduzido de Ni (3,31%)/ $\gamma - Al_2O_3$, para a sua utilização nas reações de reforma seca do metano, em reator de membrana, resultou em teor do metal de 3,31 em massa.

4.3 AVALIAÇÃO DO CATALISADOR DE NÍQUEL PROCESSANDO A REFORMA SECA DO METANO

O sistema do catalisador de Ni(5%)/ $\gamma - Al_2O_3$ preparado teve suas estabilidade e atividade avaliadas, processando a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono. As experiências de avaliações em micro reator de leito fixo, foram realizadas nas seguintes condições: alimentação dos reagentes CH_4 e CO_2 diluídos em argônio, a uma vazão total de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$, atingindo-se em cada caso o estado estacionário. A pressão foi mantida constante em 1 bar e operou-se nas temperaturas de 1.023,15K e 1.073,15K, com um tempo espacial de $\tau = 70,22 \text{ s}$.

As análises dos afluentes e efluentes gasosos foram realizadas em cromatografia gasosa, em Sistema Thermo-Fininghan, equipado com uma coluna empacotada Porapak Q e detecção por condutividade térmica (TCD). Estes procedimentos permitiram identificar e quantificar os reagentes metano e dióxido de carbono e os produtos monóxido de carbono, hidrogênio e água.

Nas Figuras 17 e 18, estão representados as evoluções das concentrações dos reagentes e produtos provenientes das análises das misturas em micro reator, respectivamente de operações a 1023 e 1073 K.

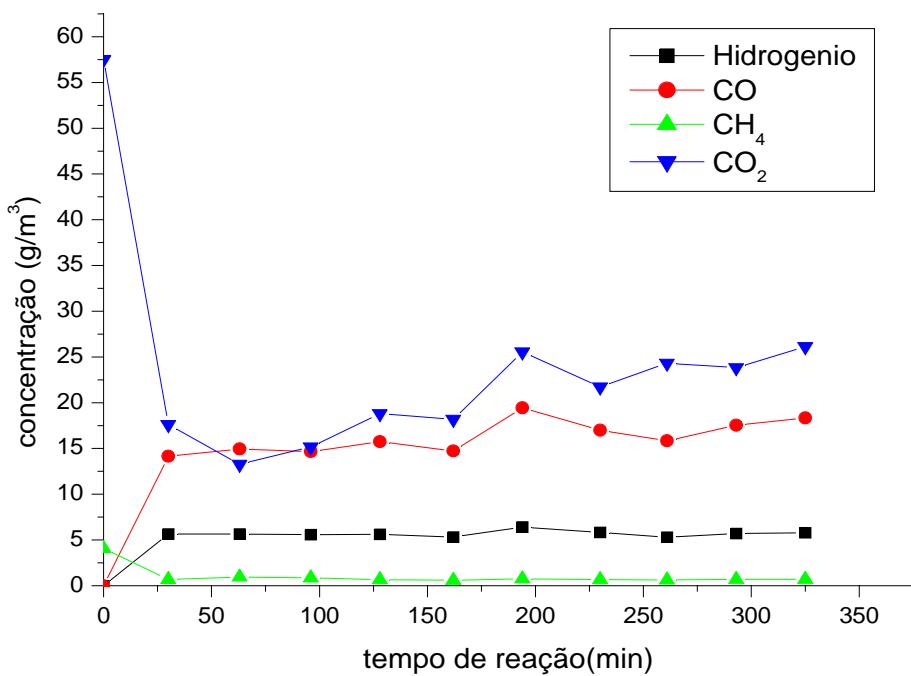


Figura 17: Evoluções das concentrações dos reagentes e dos produtos, em micro reator de leito fixo, na presença do catalisador de Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, T = 1023 K, P = 1bar, m_{cat} = 50 mg, e razão molar CO₂/CH₄ = 4.0, τ = 70,22 s.

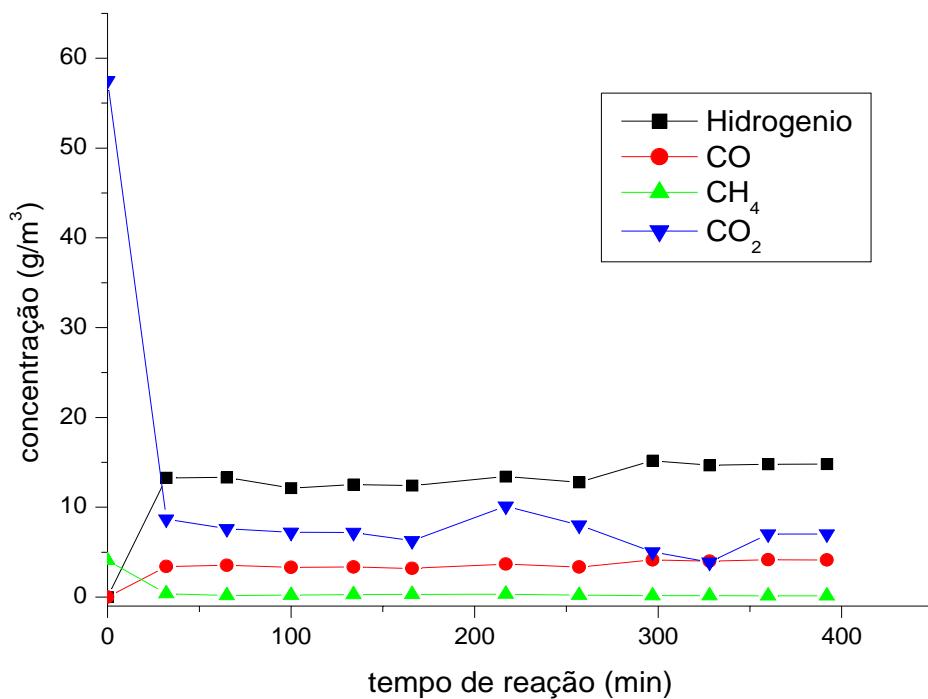


Figura 18 : Evoluções das concentrações dos reagentes, e dos produtos, em micro reator de leito fixo, na presença do catalisador de Ni(5%)/ $\gamma - Al_2O_3$, T = 1073 K, P = 1bar, $m_{cat} = 50$ mg, e razão molar $CO_2/CH_4 = 4.0$, $\tau = 70,22$ s.

Observou-se que na temperatura mais baixa se conseguiu regime estacionário após cerca de 200 min de operação, enquanto a 1073 K este regime foi atingido em aproximadamente 100 min.

Na Figura 18, destaca-se um aumento significativo na produção de hidrogênio, em relação aos resultados representados na Figura 17. Diferentes fatores exercem influência sobre o comportamento observado, dentre eles é possível destacar:

- participação da reação reversa *water gas-shift*, deslocando o equilíbrio no sentido de formação hidrogênio e dióxido de carbono;
- decomposição do metano aumentada com a elevação da temperatura proporcionando mais produção hidrogênio.

Um consumo mais acentuado do dióxido de carbono a 1073 K corrobora os destaques indicados.

Na Figura 19, observa-se que as avaliações nas duas temperaturas resultaram em conversões do metano de cerca de 13,31% superiores, á 1073,15 K, quando comparada à temperatura de 1023 K. A citada operação manteve-se estacionária em 5 horas, e forneceu rendimentos do hidrogênio da ordem de 39%, bem inferior àquele utilizado á 1023 K, que rendeu menos de 32% em hidrogênio..

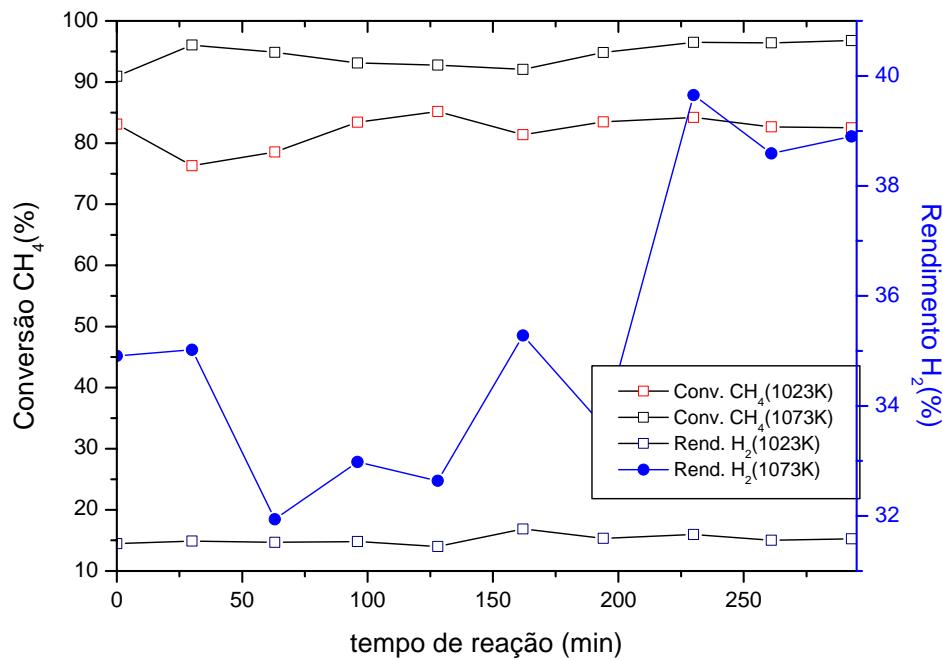


Figura 19: Evoluções das conversões do metano, e rendimento do hidrogênio, em micro reator de leito fixo, sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni (5% em massa)/ $\gamma - Al_2O_3$, P = 1bar, $m_{cat} = 50$ mg, e razão molar $CO_2/CH_4 = 4.0$, $\tau = 70,22$ s.

4.4 AVALIAÇÃO DAS ETAPAS DE DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DO CATALISADOR DE NÍQUEL

A reação de Boudouard, representada pela Equação (3.6), exerce seu efeito, produzindo monóxido de carbono e possibilitando parte da regeneração do catalisador. Este tem sua atividade principal exercida via decomposição do metano com produção de hidrogênio, e promovendo deposição de carbono sobre sua superfície. Pela ação do dióxido de

carbono (Eq. 3.6), reduz-se o teor depositado, elevando-se a formação do monóxido de carbono.

Constatada esta possibilidade, buscou-se recorrer a ela quando se observaram indícios de desativação do sistema, indicada pela diminuição dos rendimentos dos produtos (CO , H_2). A partir deste momento, removeu-se a alimentação do metano mantendo-se a mistura CO_2/Ar . Em decorrência, verificou-se a predominante interação C/CO_2 , com produção de monóxido de carbono.

Esta operação, caracterizada por identificação de etapas de desativação e regeneração do catalisador, foi realizada a uma temperatura de 1.023 K, por aproximadamente 70 horas, com um tempo de residência de $\tau = 70,22$ s, proporcionado por alimentação com uma vazão total de $100\text{cm}^3/\text{min}$, em micro reator de leito fixo. Nas Figuras 20 e 21 estão representadas as evoluções das concentrações dos reagentes e produtos nas duas etapas. A primeira etapa se situou nas primeiras 50 horas de operação, caracterizada em seu final por uma desativação do catalisador, indicada pelos elevados teores dos reagentes (Fig. 20) e reduzidos teores de produtos (Fig. 21). Ao final destas 50 horas, os teores mássicos quantificados foram de aproximadamente 17% CH_4 , 72% CO_2 , 4% H_2 , 6% CO em massa (Diagrama, Fig. 22).

Na segunda etapa da operação, o catalisador utilizado foi previamente regenerado com dióxido de carbono (17 horas) e submetido à reação. Ao final deste tempo, foram constatadas reduções dos teores mássicos dos reagentes (1% CH_4 , 21% CO_2), e aumentos nos teores de hidrogênio e monóxido de carbono, atingindo-se 10% e 58 % em massa, respectivamente (Diagrama, Fig. 23).

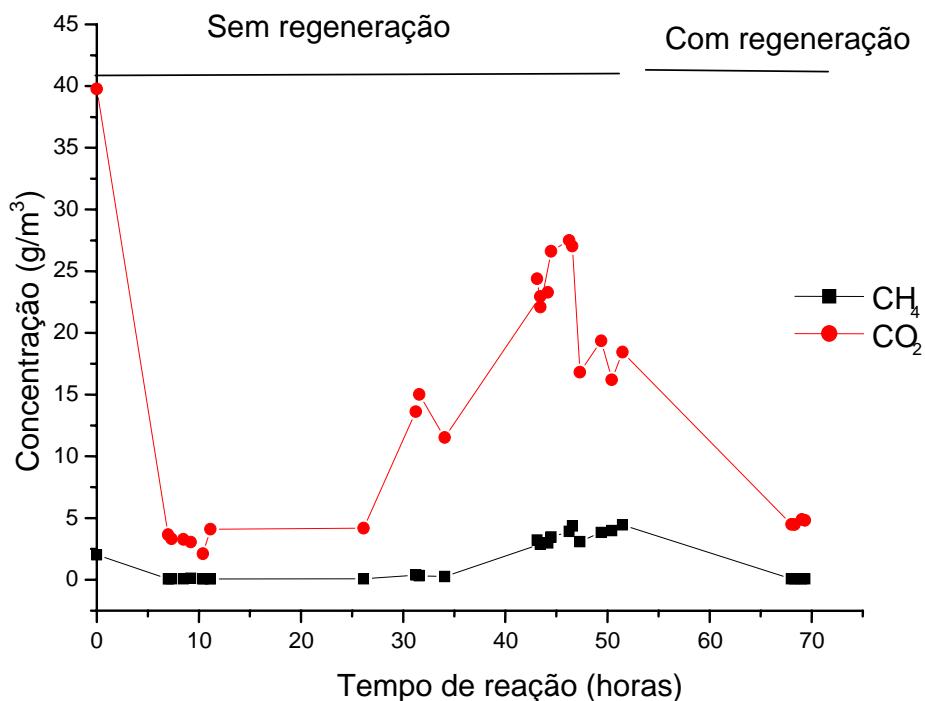


Figura 20: Evoluções das concentrações dos reagentes gasosos efluentes do processo de reforma seca do metano com CO_2 . Condições de operação: Catalisador Ni(5%)/ γ Al_2O_3 , $T = 1023\text{ K}$, $P = 1\text{ bar}$, $m_{\text{cat}} = 0,05\text{ g}$ e razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 6.0$.

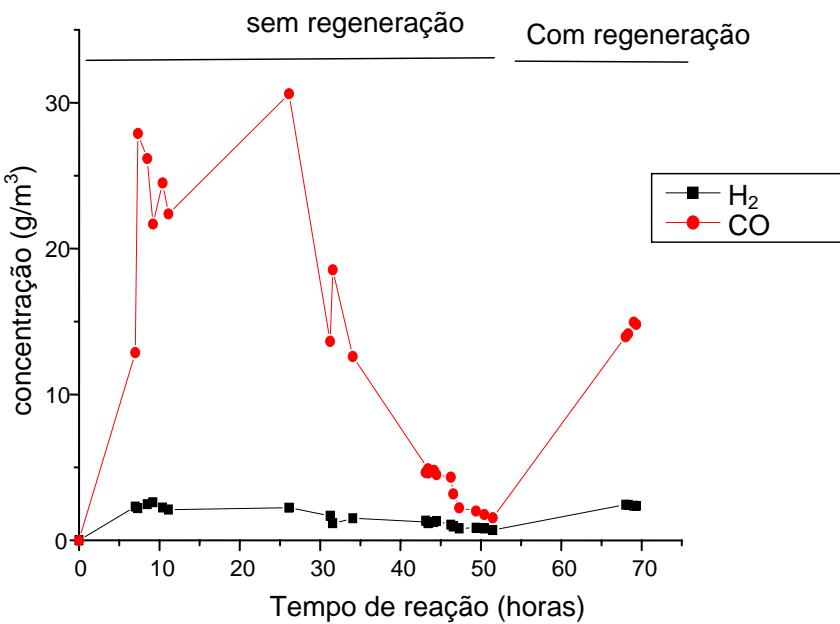


Figura 21: Evoluções das concentrações dos produtos gasosos efluentes do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições operacionais: Catalisador Ni(5%)/ γ Al₂O₃, T = 1023 K, P = 1bar, m_{cat} = 0,05g e razão molar CO₂/CH₄ = 6.0.

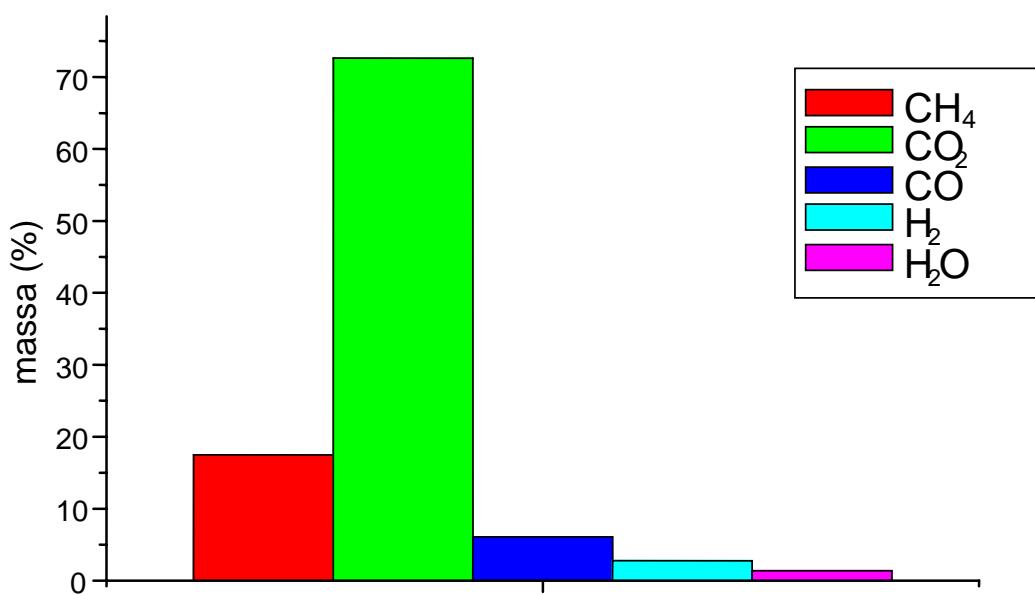


Figura 22: Composição mássica de mistura gasosa efluente do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono, após 50 horas de operação. Condições operacionais: Catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, T = 1.023 K, P = 1bar, m_{cat} = 0,05g e razão molar CO₂/CH₄ = 6.0.

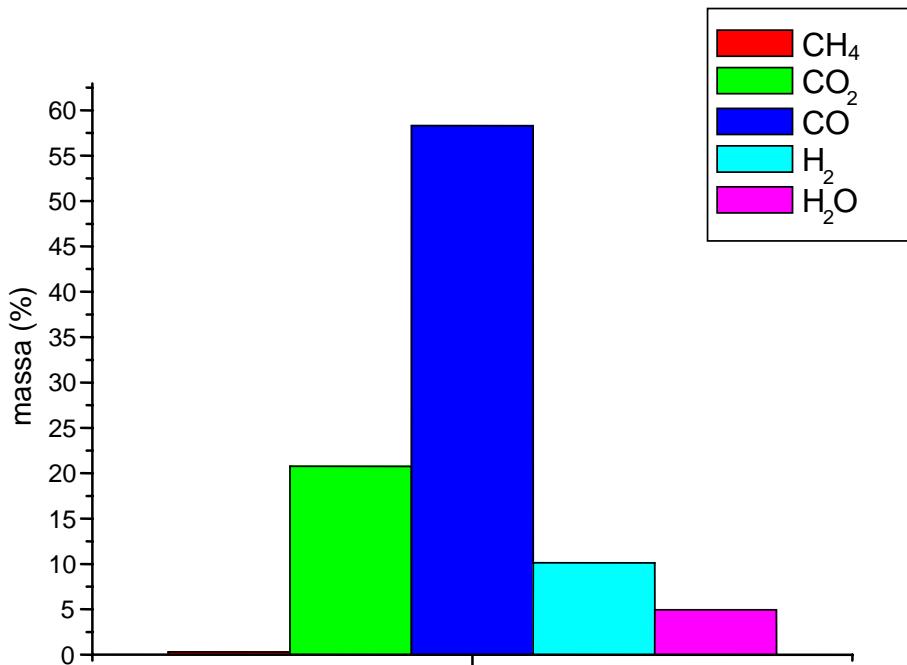


Figura 23: Composição mássica de mistura gasosa efluente do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono, após 68 horas de reação, com a regeneração do catalisador. Condições operacionais: Catalisador Ni(5%)/γ Al₂O₃, T=1.023 K, P = 1bar, m_{cat} = 0,05g e razão molar CO₂/CH₄ = 6.0.

4.5 CINÉTICA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

A representação das evoluções das concentrações dos componentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono tomou como base as etapas reacionais descritas pelas equações químicas 3.4, 3.5 e 3.6. As taxas de reações correspondentes a estas etapas estão escritas em 4.1, 4.2 e 4.3:

$$r_{CH_4}^1 = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (4.1)$$

$$r_{CO_2}^2 = k_2 (C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}}) \quad (4.2)$$

$$r_{CO_2}^3 = k_3 C_{CO_2} \quad (4.3)$$

Os parâmetros cinéticos e de equilíbrio assumiram as seguintes expressões, resultados de quantificações anteriores (ABREU et al., 2008):

$$k_1 = 3,58 \times 10^9 x \exp(-248.547/RT) \quad (4.4)$$

$$k_2 = 1,07 \times 10^{13} x \exp(-350.080/RT) \quad (4.5)$$

$$k_3 = 1,16 \times 10^5 x \exp(-115.860/RT) \quad (4.6)$$

$$K_{CH_4} = 1,39 \times 10^{-11} x \exp(167.320/RT) \quad (4.7)$$

$$K_{eq} = \exp(-6,3109 \times 10^{-2} - 1,8600 \times 10^{-7} \ln(T) + 2,1100 \times 10^{-4} T + \frac{9,3760 \times 10^{-1}}{T} - \frac{5,4450 \times 10^{-6} (T - 298,15)}{T^2}) \quad (4.8)$$

4.6 EQUAÇÕES DE BALANÇOS DE MASSA PARA OPERAÇÃO DO PROCESSO EM REATOR DE MEMBRANA

As operações executadas no reator de membrana com permeação têm seus comportamentos descritos pelas equações de balanço seguintes:

- para os reagentes:

$$-\frac{dc_{CH_4}}{d\tau} - R_{CH_4} = 0 \quad (4.9)$$

$$-\frac{dc_{CO_2}}{d\tau} - R_{CO_2} = 0 \quad (4.10)$$

- para o monóxido de carbono:

$$\frac{dc_{CO}}{d\tau} - R_{CO} = 0 \quad (4.11)$$

- para o hidrogênio com remoção através da membrana semipermeável:

$$-\frac{dc_{H_2}}{d\tau} - S_m \frac{j_0 e^{-E_D / RT}}{\sqrt{C_{H_2} \cdot RT} - \sqrt{P_{H_2}^p}} + R_{H_2} = 0 \quad (4.12)$$

S_m é a razão da área da membrana pela massa do catalisador ($m_{cat} = \rho_c ((1 - \varepsilon) \cdot V_R)$

$$S_m = \frac{4d}{D^2 - d^2} \cdot \frac{1}{\rho_c (1 - \varepsilon)}$$

com D o diâmetro interno do reator, d o diâmetro externo da membrana, ρ_c a massa específica do catalisador, e ε a porosidade do leito.

As condições de contorno para as equações de balanço 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12, formuladas para diferentes componentes da reforma são assim definidas.

$$C_{CH_4}(0) = C_{CH_4}^0 \quad (4.13)$$

$$C_{CO_2}(0) = C_{CO_2}^0 \quad (4.14)$$

$$C_{CO}(0) = 0 \quad (4.15)$$

$$C_{H_2}(0) = 0 \quad (4.16)$$

$$C_{H_2O}(0) = 0 \quad (4.17)$$

Os sistemas de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem não lineares têm resolução pelo método de Runge-Kutta de quarta ordem, recorrendo-se a utilização de software computacional Matlab.

4.7 EQUAÇÃO DE BALANÇO DE ENERGIA PARA A OPERAÇÃO DO PROCESSO EM REATOR DE MEMBRANA

Os efeitos térmicos envolvidos nas operações do processo de reforma metano-dióxido de carbono são contabilizados via balanço de energia no reator de membrana. A equação de balanço de energia aplicado a operação do processo permitindo descrever o comportamento térmico da reforma pode ser representada pela formulação seguinte (FROMENT et al., 1990):

$$\rho_g c_p \frac{dT}{d\tau} = -\sum \Delta H_i r_i + \frac{4U}{d_R} (T - T_{RE}), \quad (4.18)$$

$$T(0) = T_{RE} \text{ (temperatura inicial no domínio de aplicação da simulação)}$$

Com ρ_g a densidade do gás de alimentação , ΔH_i as entalpias de reação, expressas em função da temperatura, U o coeficiente global de transferência de calor, e d_R o diâmetro do reator:

As entalpias de reação segue as expressões baixo:

Para a reação water gás-shift:

$$\begin{aligned} \Delta H_i = & 41000 + [28,95 + \frac{0,411 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} - \frac{0,35 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} - \frac{2,22 \times 10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}] \\ & + [33,46 + \frac{0,688 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} + \frac{0,76 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} - \frac{3,593 \times 10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}] \\ & - [36,11 + \frac{4,233 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,88 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} + \frac{7,464 \times 10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}] \\ & - [28,84 + \frac{0,00765 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} + \frac{0,328 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} - \frac{0,869 \times 10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}] \end{aligned} \quad (4.19)$$

Para a reação de decomposição do metano:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{II} = & 75000 + [11,18 + \frac{1,09 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} - \frac{4,89 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} - \frac{0x(T^4 - 25^4)}{4}] \\
 & + [28,84 + \frac{0,00765 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} + \frac{0,328 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} - \frac{0,869 \times 10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}] \\
 & - [36,11 + \frac{4,233 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,88 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} + \frac{7,464 \times 10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}] \\
 & - [19,87 + \frac{5,02 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} + \frac{1,268 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} - \frac{11,00 \times 10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}]
 \end{aligned} \quad (4.20)$$

Para a reação de reversa de Boudouard:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{III} = & 172000 + [28,95 + \frac{0,411 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} - \frac{0,35 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} - \frac{2,22x(T^4 - 25^4)}{4}] \\
 & - [36,11 + \frac{4,233 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,88 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} + \frac{7,46x10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}] \\
 & - [36,11 + \frac{4,233 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,88 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} + \frac{7,464 \times 10^{-9} (T^4 - 25^4)}{4}] \\
 & - [11,18 + \frac{1,09 \times 10^{-2} (T^2 - 25^2)}{2} - \frac{4,89 \times 10^{-5} (T^3 - 25^3)}{3} + \frac{0x(T^4 - 25^4)}{4}]
 \end{aligned} \quad (4.21)$$

O calor específico molar da mistura assim se escreve da seguinte forma (Anexo II):

$$Cp_M = 29,3 + 0,023T - 8,96 \times 10^{-6} T^2 - 1,40 \times 10^{-9} T^3 \quad (\text{J/mol.K}) \quad (4.22)$$

O coeficiente global de transferência de calor, é:

$$U = 2.4 \quad (\text{J/m}^2 \cdot \text{s.K})$$

No presente trabalho aplicou-se o balanço de energia referenciando-se às três etapas de reação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono, tomando-se como base os consumos dos reagentes CH₄ e CO₂ (PACIFICO ,2004). Desta aplicação resultou:

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{\Delta H_{II} \cdot r_{CH_4} + \Delta H_I \cdot r_{CO_2} + \Delta H_{III} \cdot r_{CO_2}}{c_p \cdot \rho_g} + \frac{4U}{d_R} (T - T_{RE}) \quad (4.23)$$

$$T(0) = T_{RE} (750 \text{ K})$$

4.8 TESTE DE PERMEAÇÃO EM REATOR MEMBRANA

Avaliações de funcionamento do reator membrana de diâmetro, $D_{ext} = 10,66$ mm, e altura $H_{reator} = 457,2$ mm, foram realizadas, utilizando-se um sistema com uma membrana Pd-Ag de dimensões $L_{membrana} = 190,5$ mm e $D_{int} = 3,18$ mm, com alta permeabilidade de hidrogênio, fornecida pela REB Research & Consulting. Com uma mistura gasosa de hidrogênio e argônio, sob um fluxo total de 50ml/min, variou-se o percentual volumétrico dos mesmos. O teste de permeação foi aplicado segundo um intervalo de 50K, na faixa de temperatura das reações do processo (723K-823K).

Na configuração do reator membrana, uma bomba de vácuo, foi conectado a zona de permeação a 0,2 Pa, para a melhor permeação do hidrogênio, e a 101.000 Pa na zona de reação.

Na Figura 24 estão representados os valores do fluxo de permeação de hidrogênio em função da diferença de pressão desenvolvida na membrana.

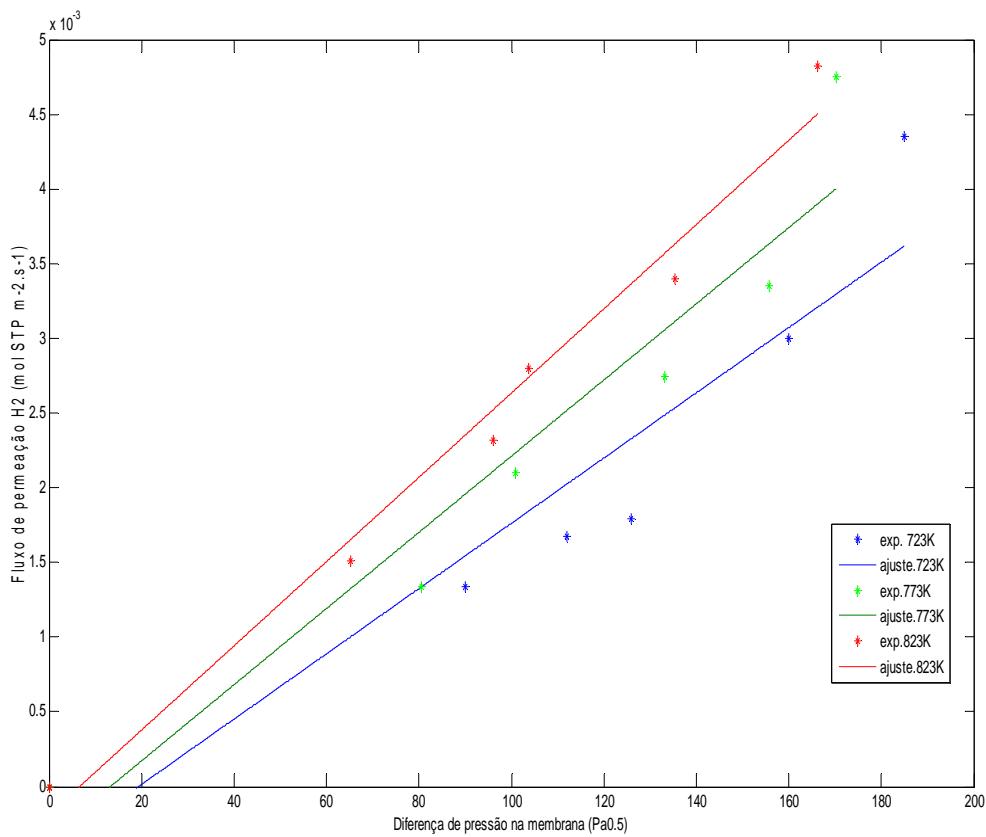


Figura 24: Fluxo de permeação em função da diferença de pressão no meio de permeação. Aplicação da Equação de Sievert's. Pressão na zona de reação $P_{H_2} = 101 \text{ kPa}$ e 0.2 Pa na zona de permeação.

Os resultados do teste de permeação fornecem dados para o ajuste da Equação de Sievert, expressa por (RIVAL et al.,2001);

$$J = J_0 e^{\frac{-E_D}{RT}} (\sqrt{P^r_{H_2}} - \sqrt{P^p_{H_2}}) \quad (4.24)$$

J_0 e E_D são, respectivamente, fator pré-exponencial e a energia de ativação de difusão na permeação. $P_{H_2}^r$ e $P_{H_2}^p$ representam as variáveis pressão parcial do hidrogênio na reação e permeação.

Admite-se que a permeação nos poros da membrana ocorre via um mecanismo do predominante do tipo Knudsen, cujo coeficiente de difusão tem dependência da temperatura segundo uma lei do tipo Arrhenius.

O ajuste da Equação de Sievert permitiu estimar as seguintes ordens de grandeza para os parâmetros:

$$J_0 = 1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s. Pa}^{0.5}$$

$$E_D = 5000 \text{ J/mol}$$

Os resultados experimentais obtidos permitem constatar (Figura 24) que com o aumento da temperatura eleva-se o fluxo de permeação do hidrogênio pela membrana, na qual também, este eleva-se linearmente com o aumento da diferença de pressão através da membrana, resultado do aumento da fração do hidrogênio na mistura H₂/Ar.

Para o cálculo da taxa de permeação do hidrogênio, adotou-se a expressão seguinte:

$$F_{H_2P} = \frac{F_{TE} (y_{H_2,E} - y_{H_2,S})}{1 - y_{H_2,S}} \quad (4.25)$$

Na qual $y_{H_2,E}$, $y_{H_2,S}$ e F_{TE} , são respectivamente a fração de hidrogênio analisado sem permeação, a fração de hidrogênio analisado com permeação e a fluxo molar de entrada do hidrogênio no sistema. O fluxo de permeação por unidade de área pode ser calculado dividindo-se o fluxo de permeação pela área da membrana Pd-Ag, tendo-se: $A = \pi D L + \frac{\pi D^2}{4}$, com D o diâmetro da membrana e L o comprimento.

4.9 AVALIAÇÕES EXPERIMENTAIS EM REATOR DE LEITO FIXO COM MEMBRANA ASSOCIADA

Avaliações experimentais do processo de reforma metano-CO₂ operadas em reator de membrana foram quantificadas segundo análises cromatográficas das fases gasosas efluentes do reator de membrana, as quais permitiram quantificar as composições das misturas em termos das concentrações dos reagentes metano e dióxido de carbono e produtos hidrogênio, monóxido de carbono e água. Nas Figuras 25 e 26 estão representados

cromatogramas típicos das misturas efluentes do reator de membrana resultantes de operações sem permeação e com permeação de hidrogênio.

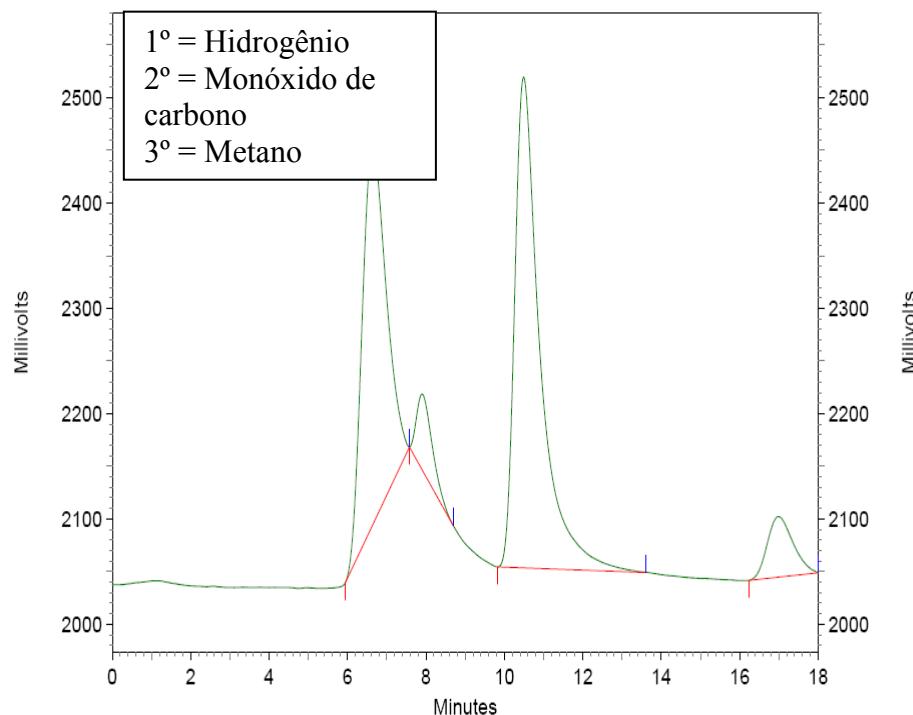


Figura 25: Cromatograma da mistura gasosa efluente do reator de membrana em operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono sem permeação de hidrogênio. Condições de operação: catalisador Ni(3,31% em massa)/ γ -Al₂O₃, T = 773K, P = 1bar. Análise com detecção em TCD, coluna Porapak-Q, 70°C

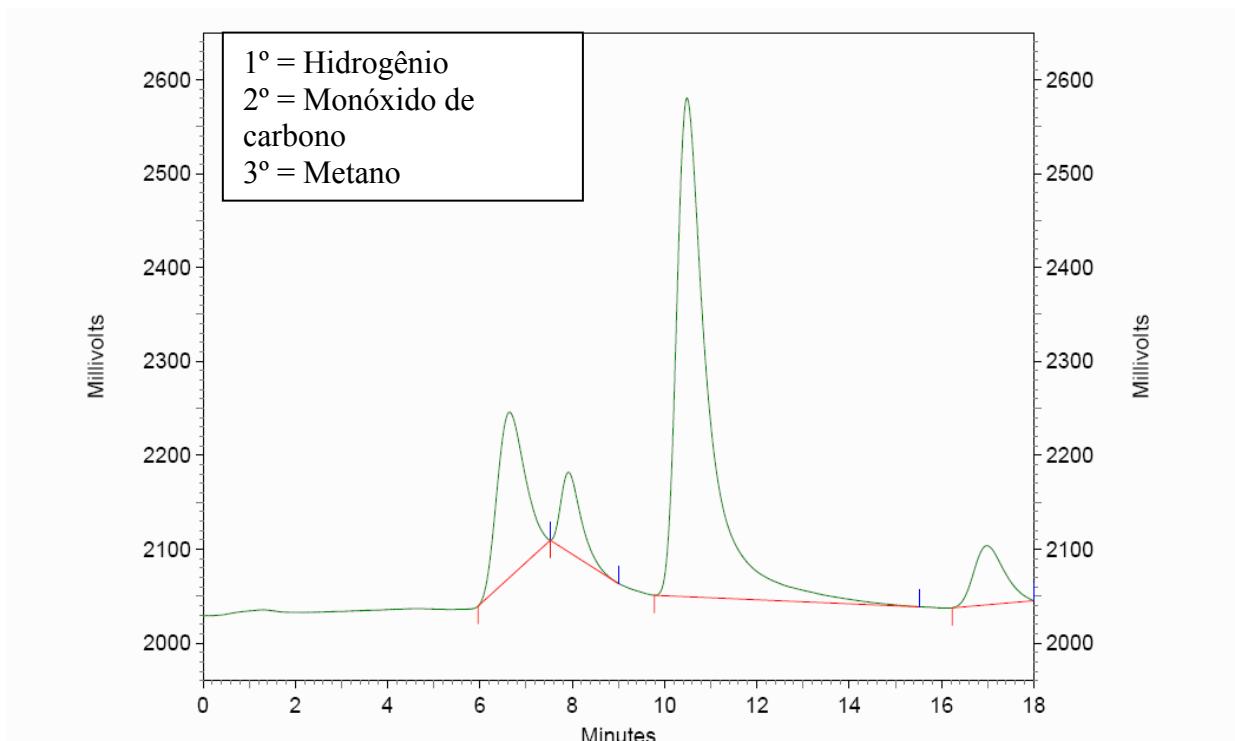


Figura 26: Cromatograma da mistura gasosa efluente do reator de membrana em operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono com permeação de hidrogênio. Condições de operação: catalisador Ni(3,31% em massa)/ $\gamma-Al_2O_3$, T = 773K, P = 1bar. Análise com detecção em TCD, coluna Porapak-Q, 70°C.

Os cromatogramas da misturas efluentes do reator evidenciam, para amostras tomadas nas mesmas condições operacionais, o teor de hidrogênio está identificado como menor quando da aplicação de sua permeação pela membrana seletiva (Fig. 26). Neste caso, vale salientar que a remoção do hidrogênio por permeação deve promover uma modificação na composição do meio em termo dos outros componentes (Ar, CH₄, CO₂, CO, H₂O). Este efeito passou a ser considerado no cálculo final das concentrações dos componentes efluentes do reator, sob permeação do hidrogênio.

4.10 AVALIAÇÕES DO PROCESSO EM REATOR DE LEITO FIXO COM MEMBRANA ASSOCIADA SEM PERMEAÇÃO

As operações do reator de membrana foram antecedidas sem permeação, em seguida, serem utilizadas com permeação, as Figuras (27,28 e 29) mostram perfis de concentração dos efluentes na reação de reforma do metano, sem permeação do hidrogênio pela membrana, em três temperaturas (773 K, 823K e 873K).

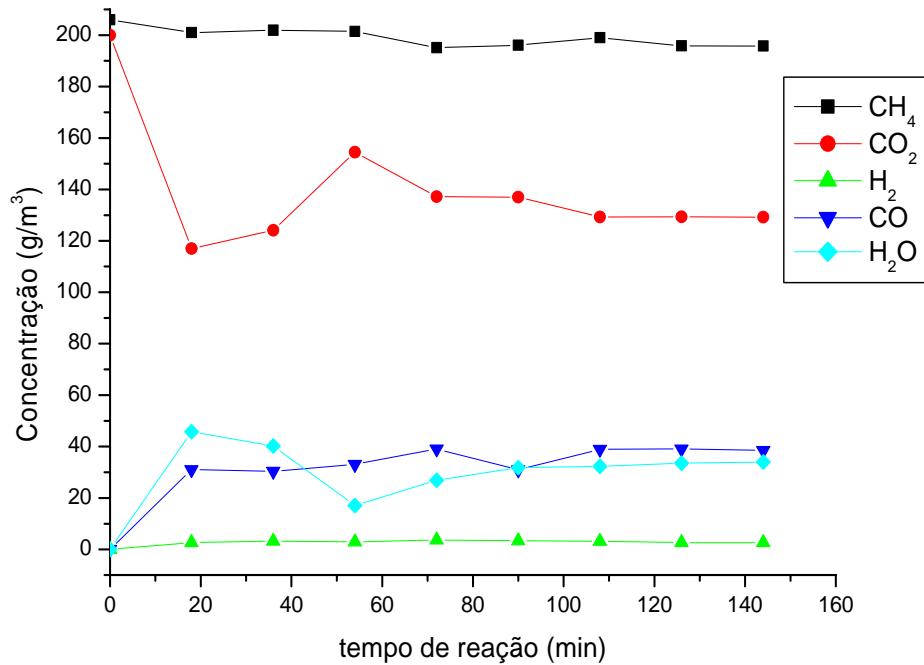


Figura 27: Avaliação cinética do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções das concentrações dos reagentes e produtos em g/m³, da reforma do metano com CO_2 em reator de membrana, efeito do tempo de reação, leito fixo clássico. Condições: $m_{\text{cat}} = 2\text{g}$, $P = 1$ bar, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, à temperatura de 773 K.

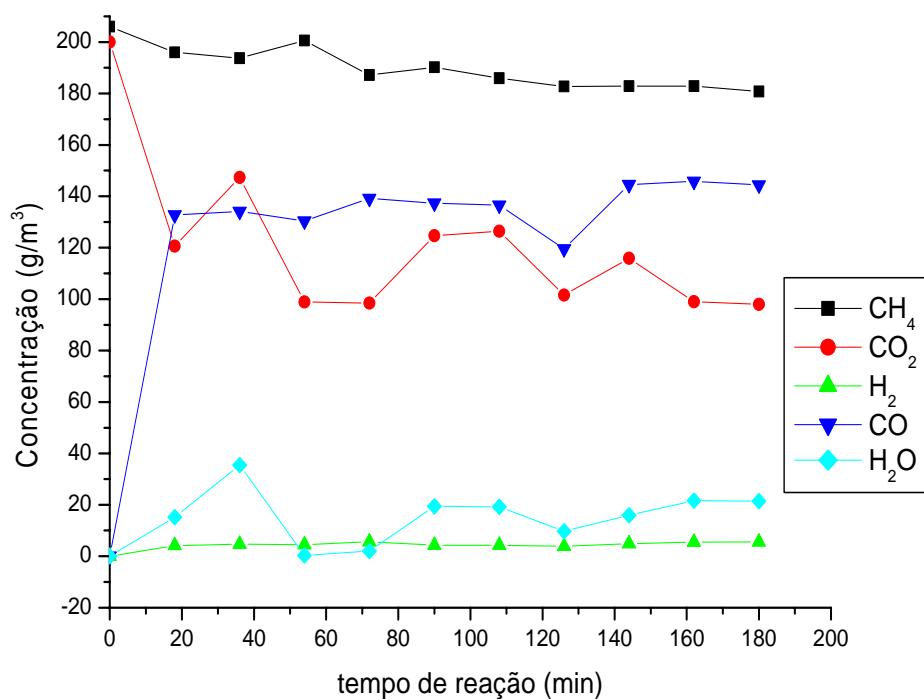


Figura 28: Avaliação cinética do processo de reforma do metano com CO₂. Evoluções das concentrações dos reagentes e produtos em g/m³, da reforma do metano com CO₂ em reator de membrana, efeito do tempo de reação, leito fixo clássico. Condições: m_{cat} = 2g, P = 1 bar, razão molar CO₂/CH₄ = 0.35, τ = 1204.8 Kg.s/m³, à temperatura de 823 K.

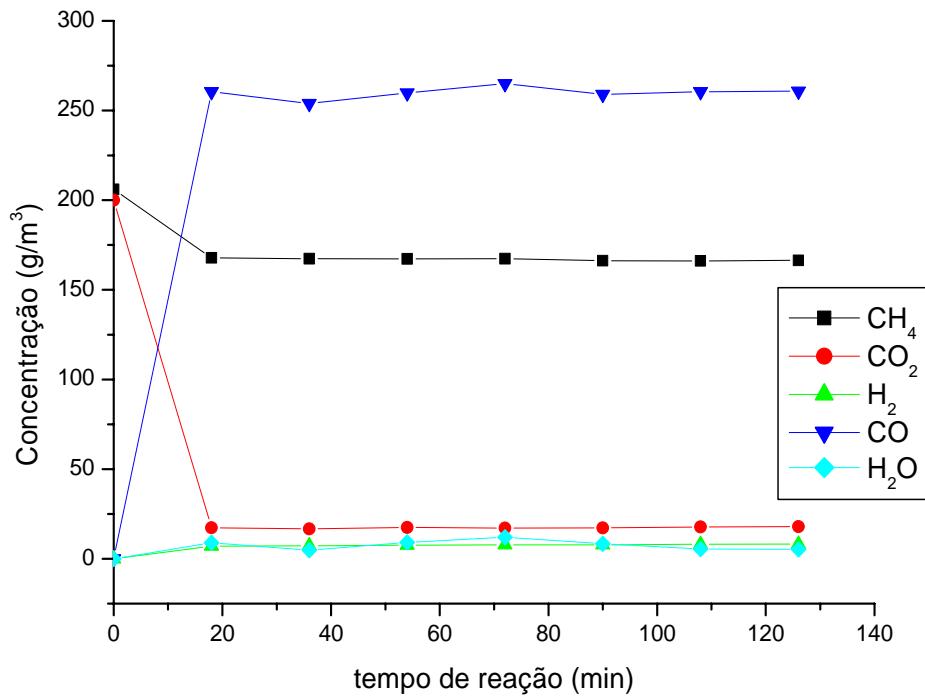


Figura 29: Avaliação cinética do processo de reforma do metano com CO_2 . Evoluções das concentrações dos reagentes e produtos em g/m^3 , da reforma do metano com CO_2 em reator de membrana, efeito do tempo de reação, leito fixo clássico. Condições: $m_{\text{cat}} = 2\text{g}$, $P = 1$ bar, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s}/\text{m}^3$, à temperatura de 873 K.

4.11 BALANÇOS DE MASSA DOS REAGENTES E PRODUTOS DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO EM REATOR DE LEITO FIXO COM MEMBRANA.

Balanços de massas foram efetuados para as operações nas três temperaturas praticadas, sem permeação de hidrogênio (Tabelas 9, 10, 11), e com permeação de hidrogênio (Tabelas 12, 13, 14), com base nas análises cromatográficas. As concentrações de carbono foram estimadas por diferença e segundo uma análise global dos teores na alimentação e na mistura efluente (ANEXO II).

Tabela 9: Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T = 773K$.

Alimentação (g/m ³)		Efluentes (g/m ³)					
CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	C
206	200	201,00	117,00	2,66	31,00	45,78	13,10
206	200	201,89	124,12	3,20	30,39	40,19	10,75
206	200	201,48	154,48	2,87	33,04	17,03	1,64
206	200	195,14	137,21	3,68	39,06	26,92	8,52
206	200	196,07	136,98	3,35	30,95	31,82	11,37
206	200	199,01	129,28	3,13	38,95	32,20	7,83
206	200	195,83	129,34	2,66	39,07	33,49	10,15
206	200	195,77	129,20	2,66	38,49	33,93	10,48

Tabela 10: Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T= 823K$.

Alimentação (g/m ³)		Efluentes (g/m ³)					
CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	C
206	200	196,00	120,63	4,17	132,74	9,24	0,28
206	200	193,72	147,37	4,71	134,13	10,96	5,89
206	200	200,58	98,96	4,49	130,41	24,87	3,75
206	200	187,16	98,48	5,62	139,14	22,45	10,20
206	200	190,17	124,69	4,25	137,34	5,04	1,57
206	200	185,90	126,45	4,28	136,55	5,25	4,63
206	200	182,69	101,60	3,86	119,52	34,27	21,11
206	200	182,88	115,86	4,87	144,58	8,53	6,34
206	200	182,88	98,99	5,51	145,81	19,45	10,42
206	200	180,80	97,98	5,58	144,43	21,43	12,84

Tabela 11: Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{bar}$, $T = 873\text{K}$.

Alimentação (g/m ³)		Efluentes (g/m ³)					
CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	C
206	200	167,83	17,34	7,05	260,46	6,54	0,52
206	200	167,42	16,63	7,23	253,92	10,72	2,78
206	200	167,32	17,49	7,6	259,88	6,34	0,06
206	200	167,42	17,13	7,82	264,99	3,44	2,09
206	200	166,23	17,24	7,81	259,01	7,08	1,32
206	200	166,20	17,80	8,12	260,50	5,52	0,55
206	200	166,40	18,00	8,14	260,80	5,14	0,22

Tabela 12: Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{bar}$, $T = 773\text{K}$.

Alimentação (g/m ³)		Efluentes (g/m ³)					
CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	C
206	200	177,85	90,55	6,14	116,09	18,70	1,20
206	200	178,80	90,61	6,39	115,74	18,37	0,63
206	200	177,00	104,78	4,74	90,03	24,86	9,13
206	200	179,00	128,00	4,08	89,79	8,26	1,40
206	200	179,41	113,86	3,90	84,90	21,42	7,04
206	200	186,20	113,33	3,31	76,11	25,72	5,86
206	200	182,91	130,79	3,23	76,37	13,78	3,46
206	200	182,47	134,32	2,68	72,97	13,81	4,28
206	200	181,39	152,53	3,09	72,92	0,46	0,15
206	200	188,87	140,58	3,00	72,86	7,40	2,17

Tabela 13: Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T = 823K$.

Alimentação (g/m ³)				Efluentes (g/m ³)			
CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	C
206	200	141,63	122,24	9,86	149,28	6,52	33,53
206	200	156,82	122,27	8,31	135,26	12,26	28,82
206	200	168,66	102,67	7,32	117,35	34,78	32,27
206	200	168,70	115,95	7,61	125,53	20,15	25,12
206	200	176,26	125,24	8,27	113,96	17,46	21,87
206	200	176,26	103,41	7,30	116,56	32,82	26,71
206	200	175,20	103,42	7,61	115,30	33,48	28,04

Tabela 14: Balanços de massa experimentais dos reagentes e produtos na operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação de hidrogênio. Condições : $m_{cat} = 2g$, $P = 1bar$, $T = 873K$.

Alimentação (g/m ³)				Efluentes (g/m ³)			
CH ₄	CO ₂	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O	C
206	200	84,15	13,09	18,09	260,91	19,26	63,20
206	200	82,26	13,12	17,93	261,30	19,64	64,44
206	200	91,27	13,02	17,60	251,90	23,17	61,74
206	200	89,80	13,70	17,48	254,80	21,50	61,41
206	200	110,00	13,50	17,24	250,42	19,34	48,19
206	200	135,83	13,50	17,13	232,70	23,12	36,42
206	200	133,77	13,63	16,26	232,65	24,44	37,95

Os quantitativos mássicos mostram que com permeação do hidrogênio pela membrana ocorre um aumento significativo da sua produção, o que está associado a uma maior conversão do metano, induzida pela sua remoção do reator. No geral, a concentração do monóxido de carbono diminui na operação com permeação do hidrogênio, o que pode ter sido ocasionado por uma menor contribuição à sua formação pela redução da interação hidrogênio com o dióxido de carbono, via reação reversa de *water gas-shift*, em consequência de sua remoção do meio reacional por permeação.

Nos resultados listados nas Tabelas 12, 13 e 14, advindos das operações com permeação do hidrogênio, observa-se uma elevada formação de carbono, na forma de coque. Isso poderia ser atribuído à excessiva decomposição do metano, gerando uma mais elevada razão de H₂/CO, acompanhada por uma maior deposição de carbono na superfície do

catalisador. Tais evidências se reforçam principalmente, para processos que ocorrem na ausência de vapor de água, impedindo a regeneração do catalisador (APARÍCIO *et al.*, 2005).

Nas Figuras 30, 31, 32, 33, 34 e 35 estão representadas em diagramas mássicos as composições típicas das misturas efluentes gasosas das operações em leito fixo, sem permeação e com permeação de hidrogênio. Comparações são feitas nas três temperaturas praticadas.

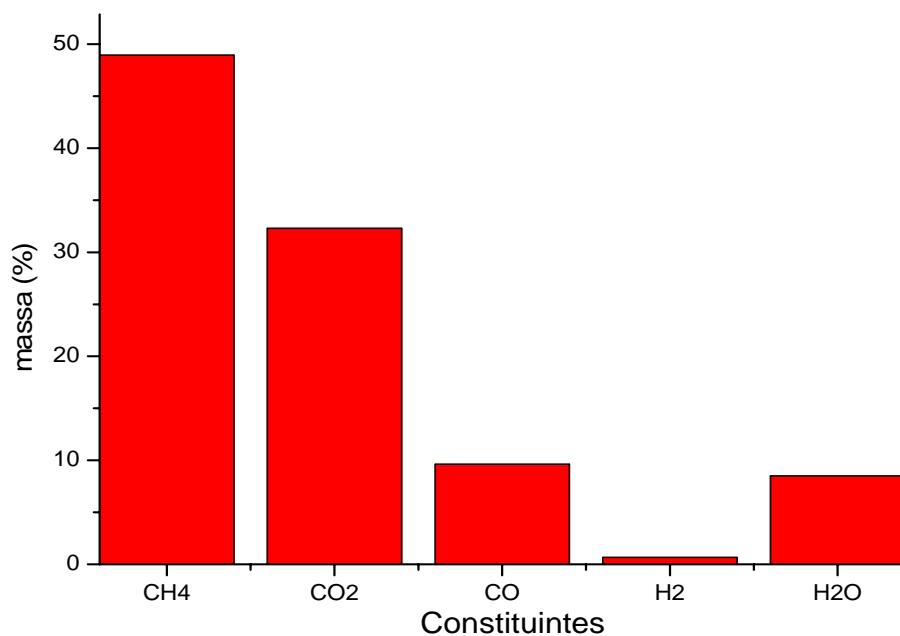


Figura 30: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/ γ Al₂O₃, T=773 K, P = 1bar, m_{cat} = 2g e razão molar CO₂/CH₄ = 0.35.

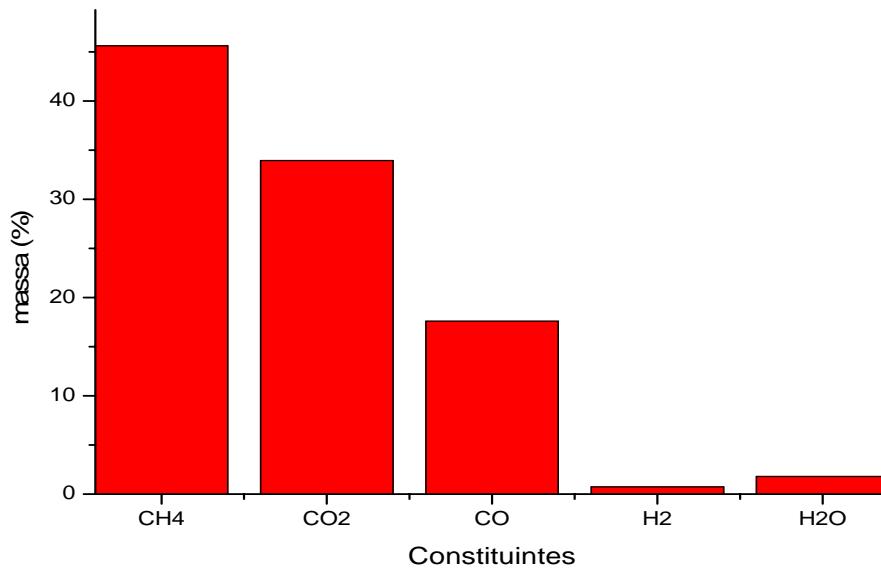


Figura 31: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/ γ Al₂O₃, T=773 K, P =1bar, m_{cat} = 2g e razão molar CO₂/CH₄ = 0.35.

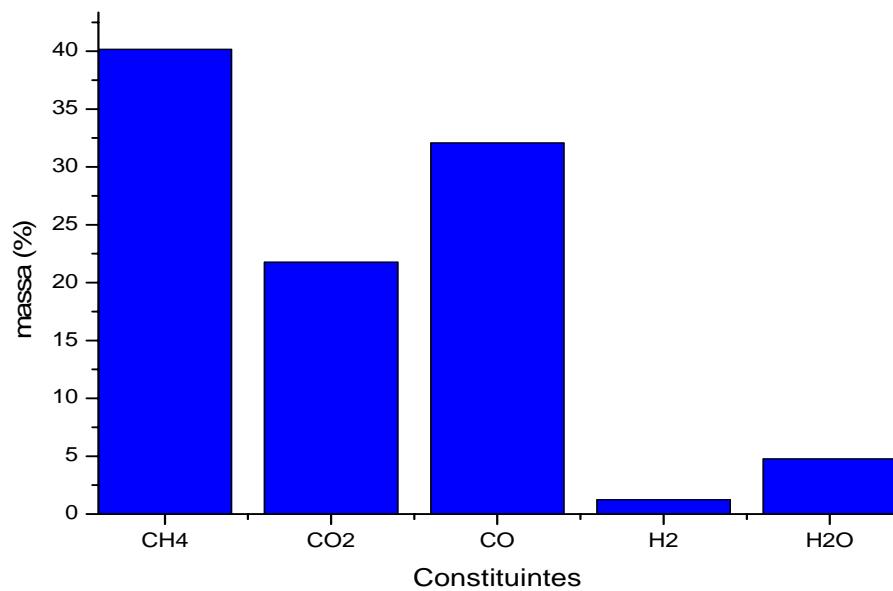


Figura 32: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/ γ Al₂O₃, T= 823 K, P = 1bar, m_{cat} = 2g e razão molar CO₂/CH₄ = 0.35.

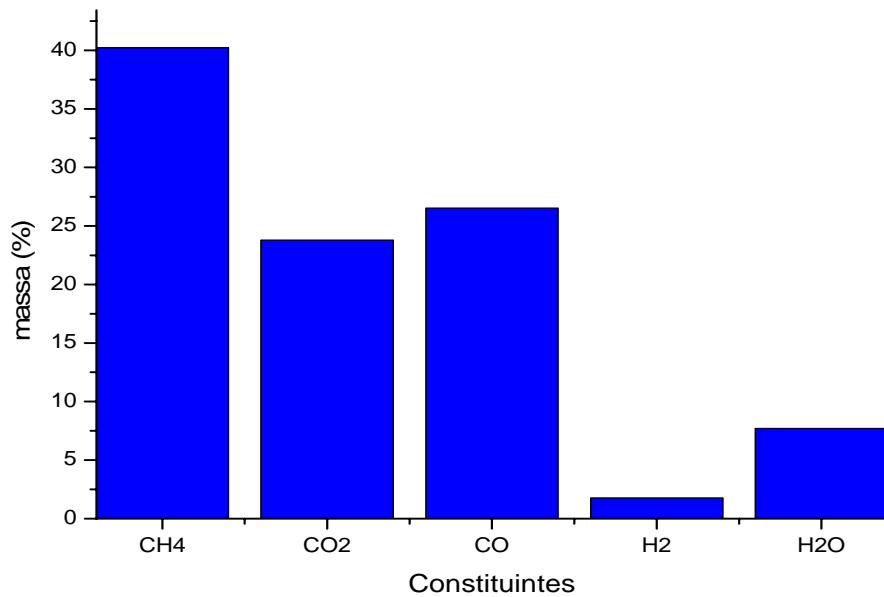


Figura 33: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/γ Al₂O₃, T=823 K, P = 1bar, m_{cat} = 2g e razão molar CO₂/CH₄ = 0.35

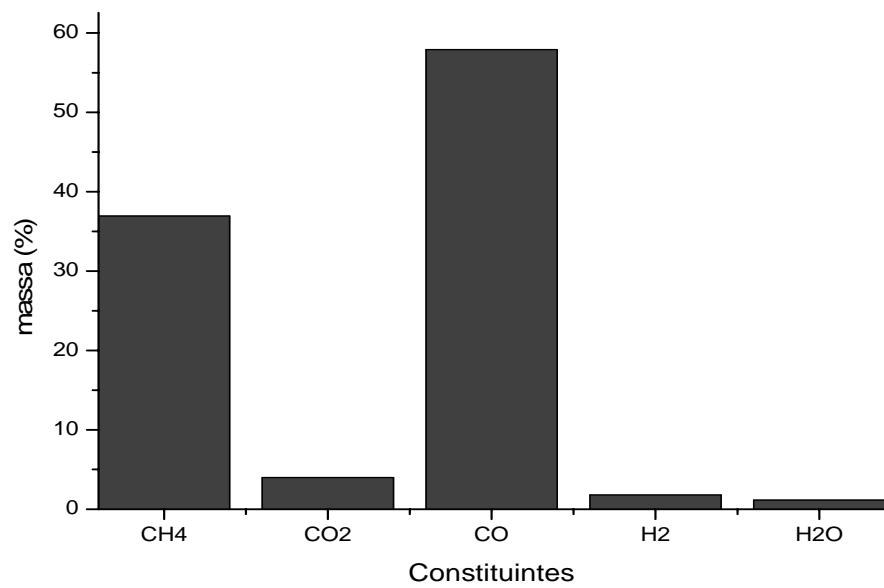


Figura 34: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/γ Al₂O₃, T = 873 K, P = 1bar, m_{cat} = 2g e razão molar CO₂/CH₄ = 0.35.

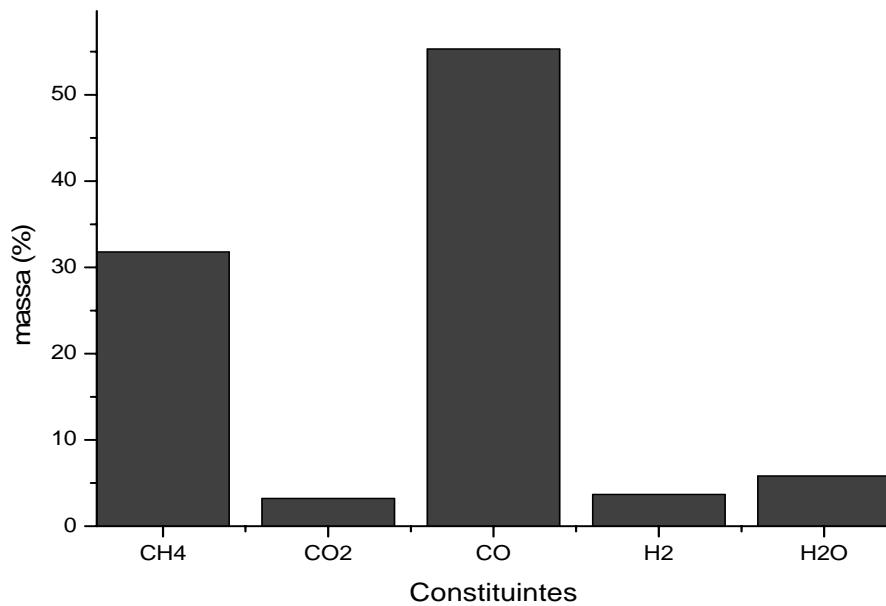


Figura 35: Composição mássica de mistura de produtos da operação do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana com permeação. Condições operacionais: Catalisador Ni(3,31% em massa)/ γ Al₂O₃, T=873 K, P = 1bar, m_{cat} = 2g e razão molar CO₂/CH₄ = 0.35.

Os resultados das operações com permeação do hidrogênio pela membrana (Figuras 31, 33, 35) denotam aumentos dos teores mássicos do hidrogênio em relação aos teores obtidos nas operações sem permeação (Figuras 30, 32, 34). Estes maiores teores estão sempre associados a aumentos de produção da água, proveniente da ocorrência em maior escala da reação reversa *water gas-shift*. Adicionalmente, ainda comparando-se as operações sem e com permeação de hidrogênio, observam-se consumos menores de dióxido de carbono associados às diminuições de produção do monóxido de carbono, com permeação. Assim, uma maior parcela do dióxido de carbono foi utilizada para promover a reação reversa de Boudouard, enquanto uma outra menor parcela, utilizou parte do maior teor de hidrogênio, servindo à produção de água via reação reversa *water gas-shift*.

4.12 AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DO PROCESSO EM REATOR DE MEMBRANA

As operações do processo de reforma seca do metano realizada em duas etapas, no reator de leito fixo com membrana associada, produziram resultados que serviram de base a uma avaliação, considerados os efeitos da permeação seletiva do hidrogênio.

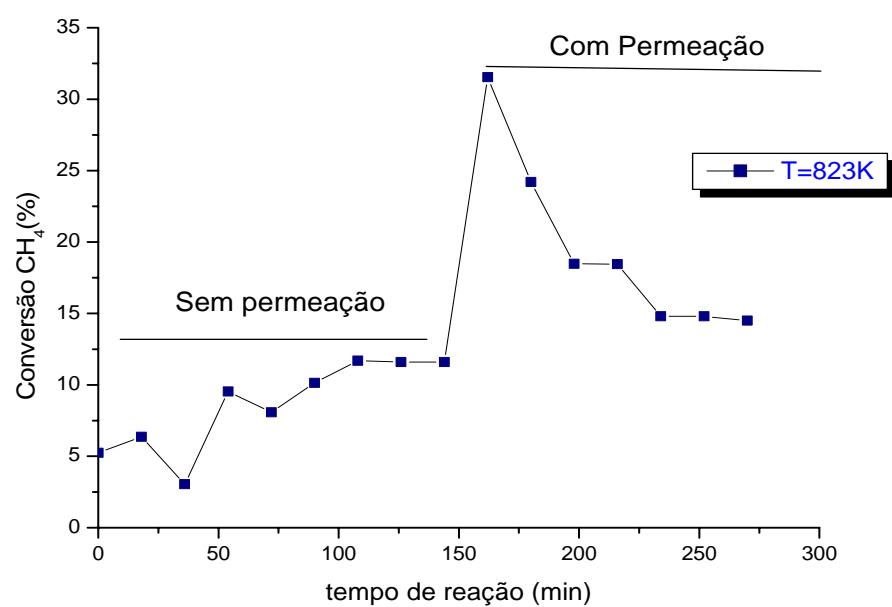
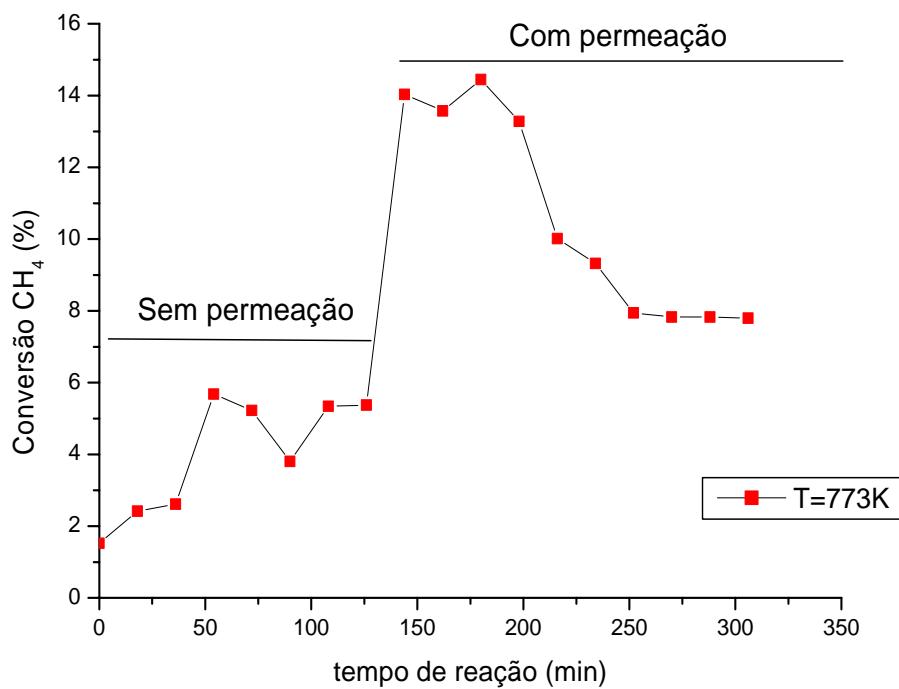
As evoluções experimentais obtidas na avaliação do processo foram expressas em termos da conversão do reagente metano (Eq. 4.26) e do rendimento do produto hidrogênio (Eq. 4.27), cujos teores foram avaliados na misturas efluentes do reator.

$$X_{CH_4} = \frac{C_{CH_4,0} - C_{CH_4}}{C_{CH_4,0}} \times 100 \quad (4.26)$$

$$R_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{CH_4,0} + C_{CO_2,0}} \times 100 \quad (4.27)$$

Nestas expressões $C_{i,0}$ ($i = CH_4, CO_2$) são as concentrações de alimentação do reator e C_i ($i = CH_4, H_2$) são as concentrações efluentes dos mesmos.

Nas Figuras de 36 a 41 estão representadas as evoluções das conversões do metano e dos correspondentes rendimentos de hidrogênio, para operações em três temperaturas, sujeitas a duas etapas: até 130-140 min sem permeação de hidrogênio, e de 140-150 min a 250-320 min com permeação do hidrogênio.



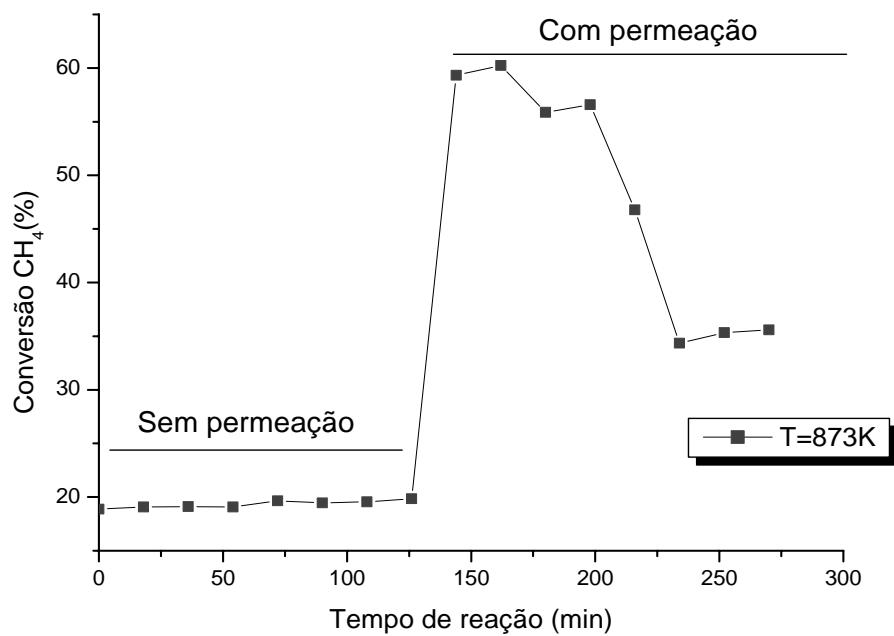


Figura 38: Evolução da conversão do metano, em reator de membrana. Condições $m_{\text{cat}} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, 873 K .

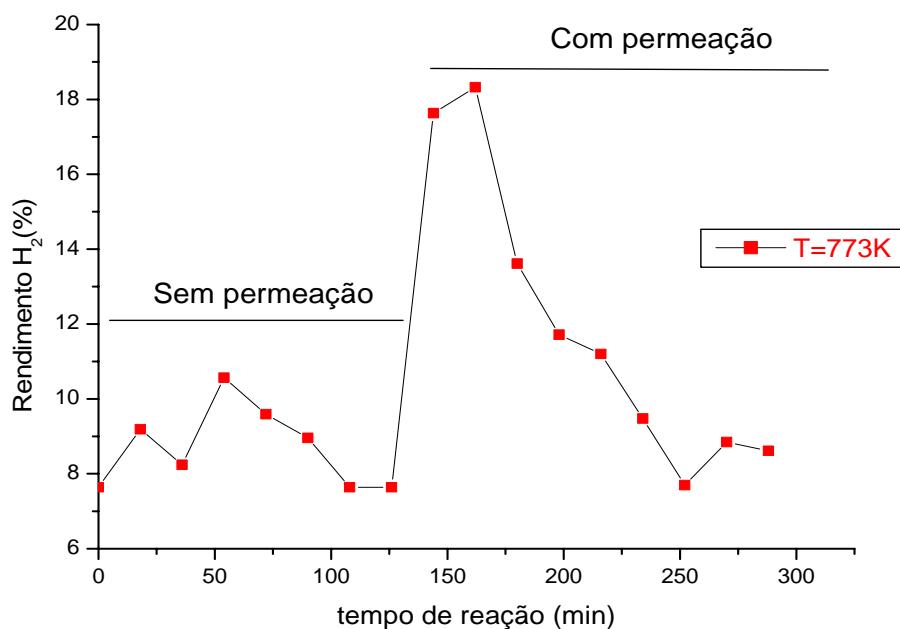


Figura 39: Evolução do rendimento do hidrogênio em reator de membrana. Condições $m_{\text{cat}} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, 773 K .

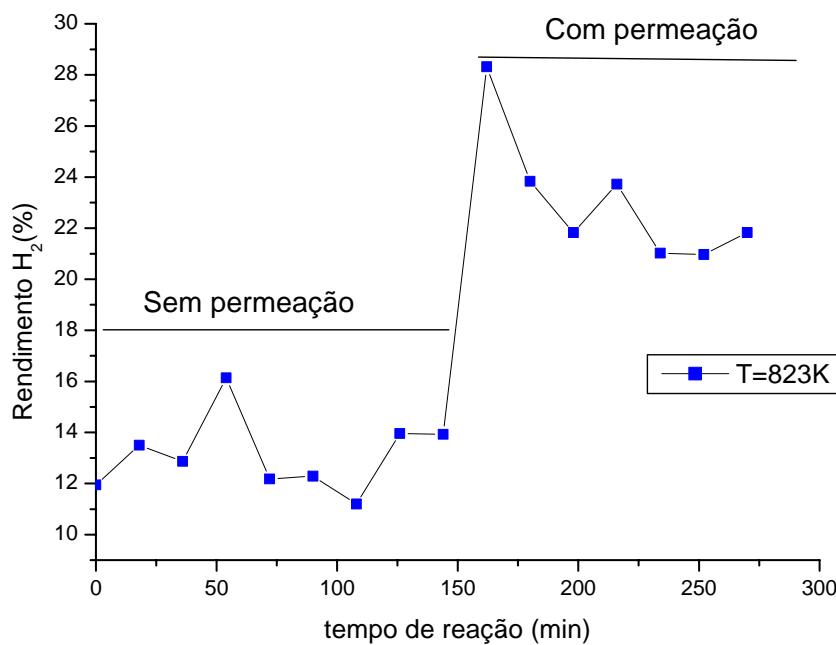


Figura 40: Evolução do rendimento do hidrogênio em reator de membrana. Condições $m_{\text{cat}} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, 823 K .

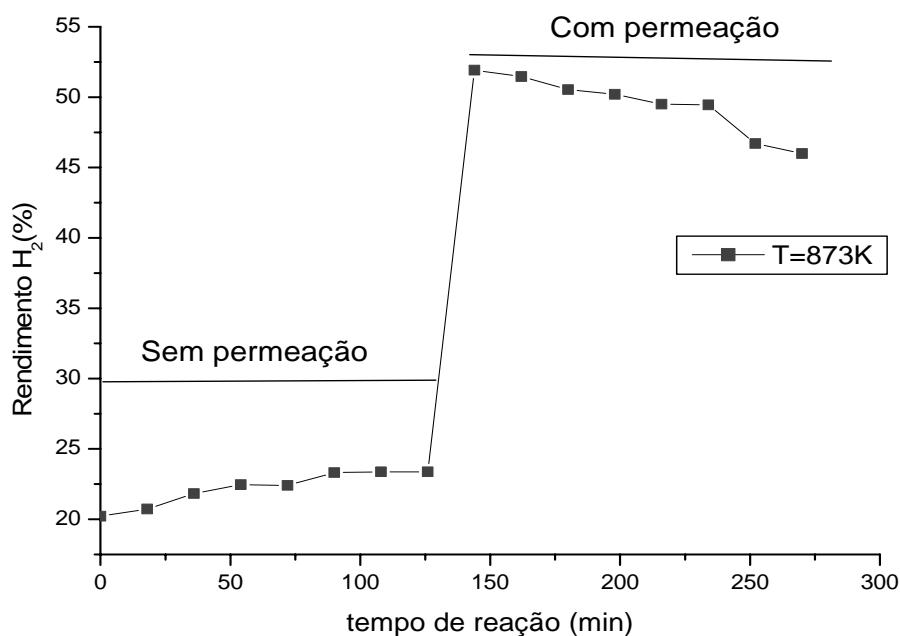


Figura 41: Evolução do rendimento do hidrogênio em reator de membrana. Condições $m_{\text{cat}} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, 873 K .

Nas Figuras de 36 á 41 as evoluções das conversões do metano e dos rendimentos em hidrogênio mostram desempenhos superiores nas operações com permeação em relação às operações sem permeação. As maiores conversões do metano obtidas e os correspondentes maiores rendimentos em hidrogênio, indicam o potencial de utilidade do reator membrana na condução do processo de reforma seca do metano em leito fixo.

As operações de avaliação com o processamento CH₄-CO₂, em presença do catalisador Ni (3,31% em massa)/ γ Al₂O₃, foram conduzidas nas duas etapas de modo a se atingir estados estacionários da composição da mistura efluente do reator. Os comportamentos representados para a conversão do metano (Figuras 36, 37, 38) e para o rendimento em hidrogênio (Figuras 39, 40, 41), indicam nas três temperaturas de operação, elevações na etapa sem permeação, e reduções na etapa com permeação de hidrogênio. Nitidamente se observou nas três temperaturas praticadas, que quando iniciada a remoção do hidrogênio por permeação, a conversões do metano se elevaram de forma significante, o que igualmente ocorreu com os rendimentos em hidrogênio. Nas seqüências, após os inícios das etapas de permeação, as conversões do metano decresceram, atingindo patamares estacionários de concentração em níveis inferiores, mas ainda superiores àqueles obtidos nas etapas de operação sem permeação. É possível os citados decrescimentos tenham ocorrido devido a desativação do catalisador, o que poderia ser atribuída à excessiva decomposição do metano, gerando maior deposição de carbono na superfície do material. Adicionalmente, deve-se considerar que em processos de reforma que operam na ausência de vapor de água pode ocorrer dificuldade de regeneração do catalisador durante a operação (APARICIO *et al.*, 2005).

As evoluções quantificadas permitem colocar as seguintes constatações:

- na etapa sem permeação à 773K, atingiu-se uma conversão do metano de cerca de 3,31%;
- na etapa seguinte, com permeação, a referida conversão elevou-se para 14%, e decaiu para 7,7 % no estado estacionário;
- na etapa à 823K, atingiu-se 11% de conversão do metano sem permeação, elevando-se para 33%, com permeação, mantendo-se em um patamar de 14,3,31% no estado estacionário;
- na etapa à 873K, em regime praticamente estacionário, chegou-se a quase 20% de conversão do metano, sem permeação; na seqüência a conversão elevou-se para quase 60%, com permeação, mantendo-se em aproximadamente 34%, em estado estacionário.

As Figuras de 39 a 41, mostram os desempenhos do processo em termos dos rendimentos do hidrogênio, nas operações com permeação e sem permeação. As evoluções quantificadas permitem colocar as seguintes constatações:

- na etapa a 773K, operando-se sem permeação, estaciona-se em quase 8% de rendimento, elevando-se para 18% e estabilizando-se em 9%, com permeação;
- na etapa a 823K, sem permeação, estaciona-se em 14 % de rendimento, elevando-se para 28% com permeação e estacionando em 21%;
- na etapa a 873K, sem permeação, estaciona-se em 23% de rendimento em hidrogênio, e com permeação atinge-se 47%.

Na Tabela 15 estão listadas as conversões do metano e rendimentos do hidrogênio em estado estacionário nas operações em reator de membrana. Destes dados, constata-se que quando sob permeação de hidrogênio, a 873 K, a conversão aumentou cerca de 83,31% e o rendimento foi o dobro maior.

Tabela 15: Conversões do metano e rendimentos do hidrogênio em estado estacionário nas operações em reator de membrana, no processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono.

Temperatura a (K)	Conversão		Conversão		Rendimento	H ₂	Rendimento	
	CH ₄ sem permeação	(%)	CH ₄ com permeação	(%)	com permeação	sem H ₂	(%)	com permeação
773	4,61		7,79		7,52		9,00	
823		11,53		14,54		15,49		21,14
873		19,23		35,33		22,8		47,00

Nas Figuras 42 e 43, representam-se as evoluções das conversões do metano e rendimentos do hidrogênio obtidas no estado estacionário, expressas em função da temperatura. Observam-se comportamentos evolutivos crescentes, em operações sem e com permeação do hidrogênio, indicando que a elevação da temperatura promoveu a reação de decomposição do metano, favorecendo o aumento da conversão desse reagente, gerando maior rendimento de hidrogênio. Assim sendo, o meio reacional analisado com menor

concentração de hidrogênio, na operação sem permeação, intensificada nas temperaturas mais elevadas, retarda a evolução da reação reversa *water gás-shift*, reduzindo o deslocamento do seu equilíbrio no sentido da formação de água e monóxido de carbono. Mais elevadas conversões do metano nas operações com permeação podem ter provocado mais deposição de carbono, o que, mesmo assim, não inviabilizou o processo em termos dos melhores rendimentos em hidrogênio.

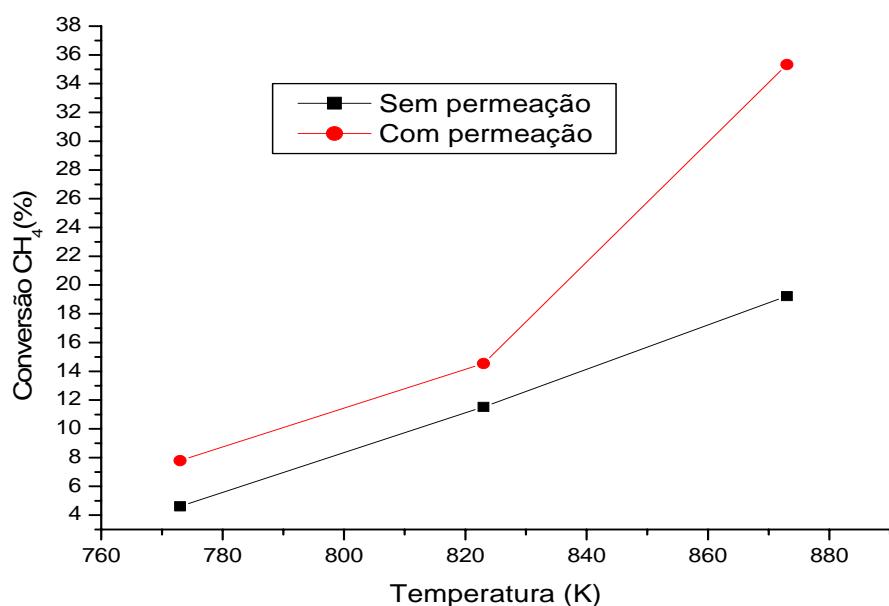


Figura 42: Evoluções da conversão do metano em função da temperatura. Processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana. Efeitos sem permeação e com permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8\text{Kg.s/m}^3$, Temperaturas 773, 823, 873 K.

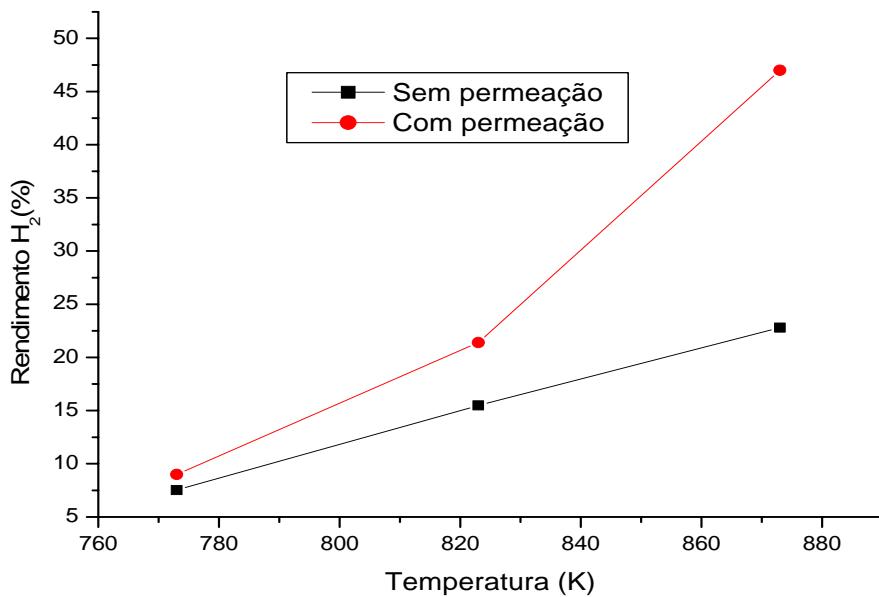


Figura 43: Evoluções do rendimento do hidrogênio em função da temperatura. Processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana. Efeitos sem permeação e com permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

4.13 SIMULAÇÕES E VALIDAÇÕES DOS RESULTADOS DAS OPERAÇÕES DO PROCESSO EM REATOR DE MEMBRANA

As soluções das equações dos modelos elaborados (Runge-Kutta/4^a Ordem, Matlab) permitiram estabelecer previsões das evoluções das concentrações dos componentes reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator membrana. Medidas *on-line* foram realizadas via cromatografia gasosa nas amostras coletadas das misturas efluentes do reator quando das operações em reator de membrana sem permeação e com permeação, servindo de base às validações do modelo. Simulações foram estabelecidas em três temperaturas para condições de operação em estados estacionários.

Nas Figuras 44, 45, 46, 47 e 48 estão representadas as evoluções das concentrações dos componentes reagentes e produtos em função da temperatura, em condições de operação do reator de leito fixo em funcionamento sem permeação de hidrogênio.

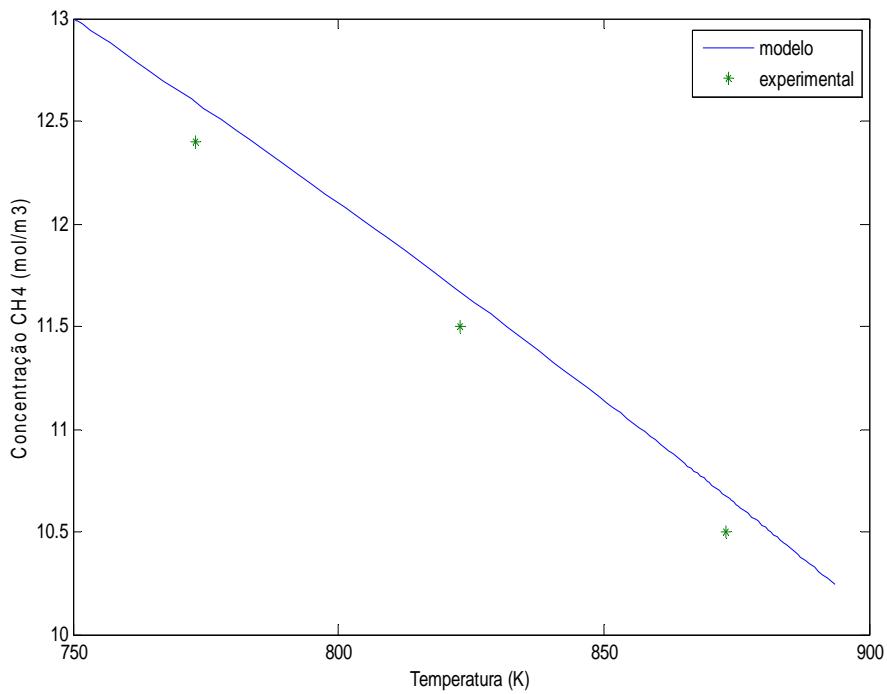


Figura 44: Simulação da evolução da concentração do metano em função da temperatura no reator de membrana sem permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

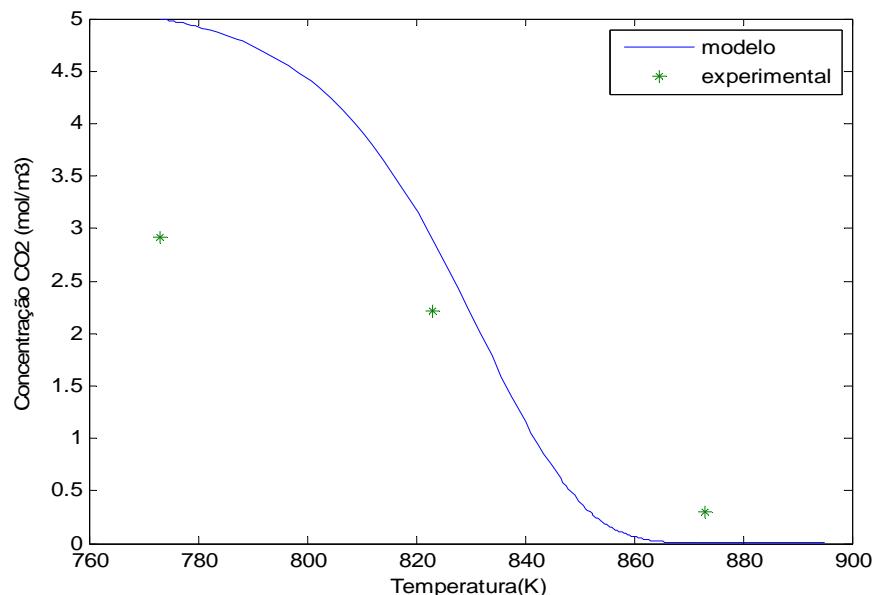


Figura 45: Simulação da evolução da concentração do dióxido de carbono em função da temperatura no reator de membrana sem permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

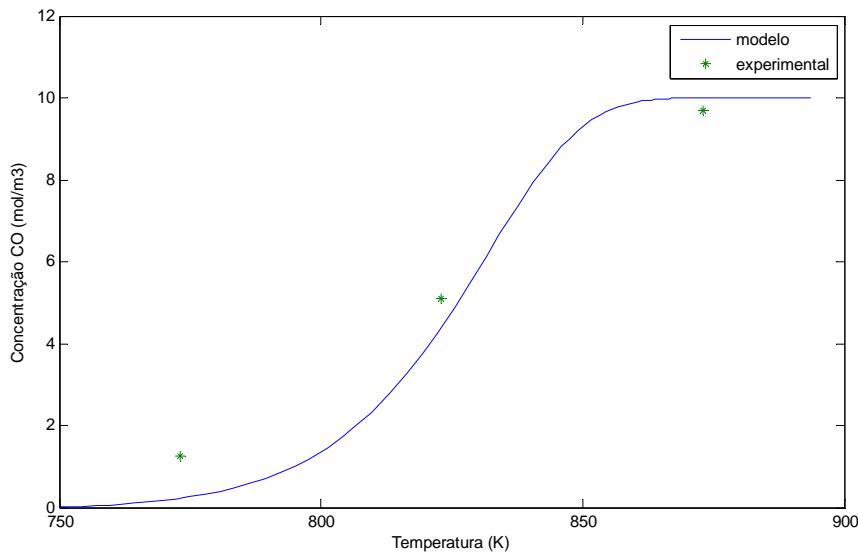


Figura 46: Simulação da evolução da concentração do monóxido de carbono em função da temperatura no reator de membrana sem permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

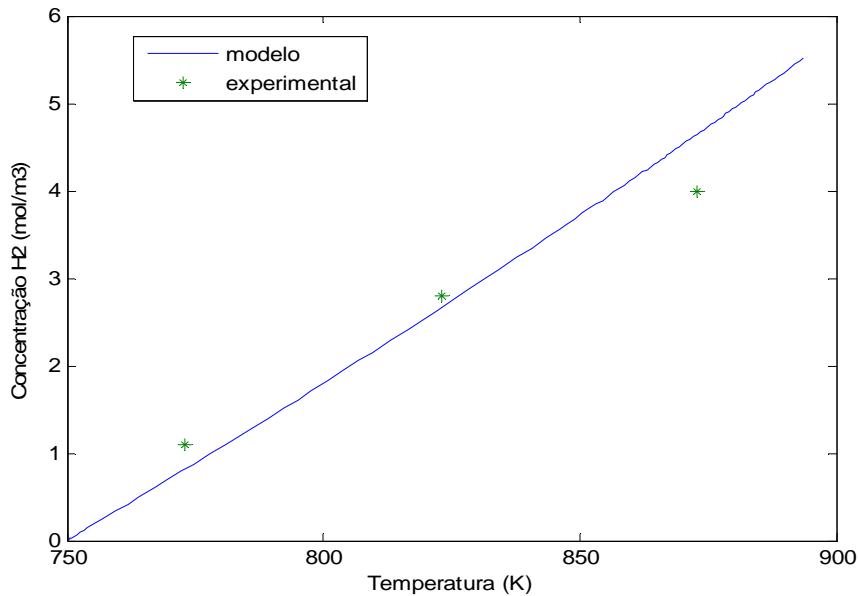


Figura 47: Simulação da evolução da concentração do hidrogênio em função da temperatura no reator de membrana sem permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

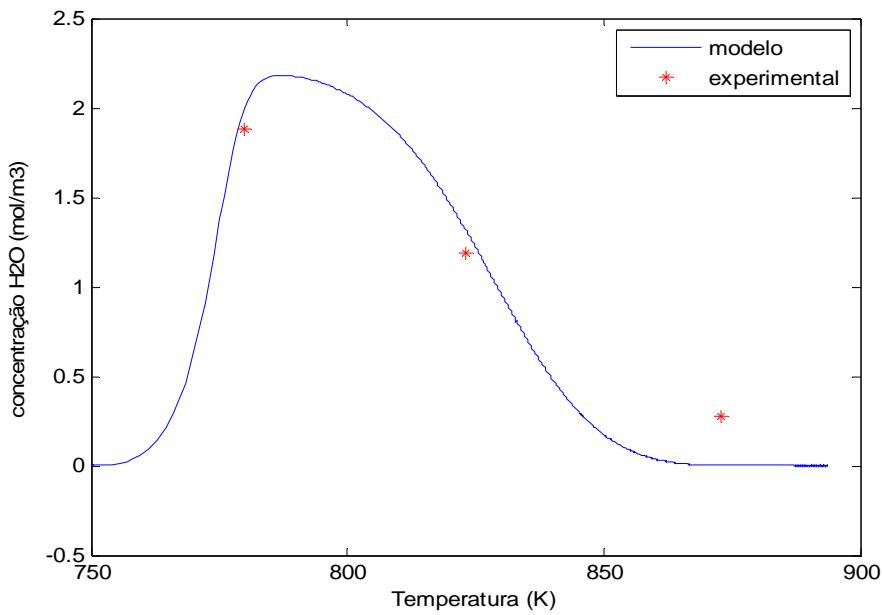


Figura 48: Simulação da evolução da concentração da água em função da temperatura no reator de membrana sem permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

Para fins de destaque do desempenho do processo de reforma, na presença do catalisador de níquel, sob operação em leito fixo sem permeação do hidrogênio, representou-se nas Figuras 49 e 50, a conversão do metano ($X_{\text{CH}_4} = (\text{C}_{\text{A}0} - \text{C}_\text{A}/\text{C}_{\text{A}0}) * 100$) e o rendimento do hidrogênio ($R_{\text{H}_2} = \text{C}_{\text{H}_2}/(\text{C}_{\text{CH}40} + \text{C}_{\text{CO}20}) * 100$), estabelecendo-se validações das previsões do modelo por comparação com os resultados experimentais.

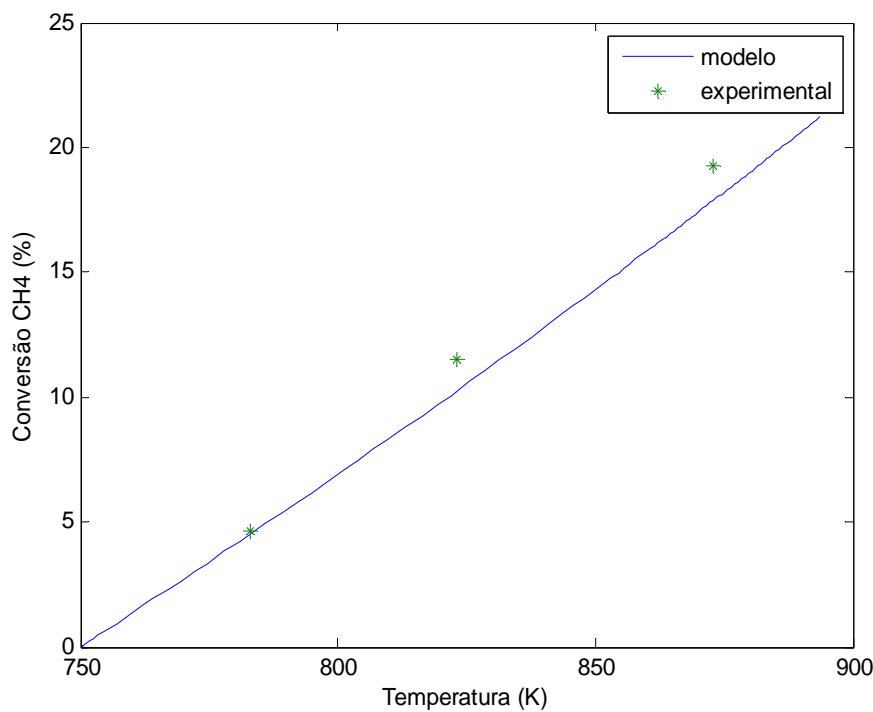


Figura 49: Simulação da evolução da conversão do metano em função da temperatura no reator de membrana sem permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de membrana sem permeação. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

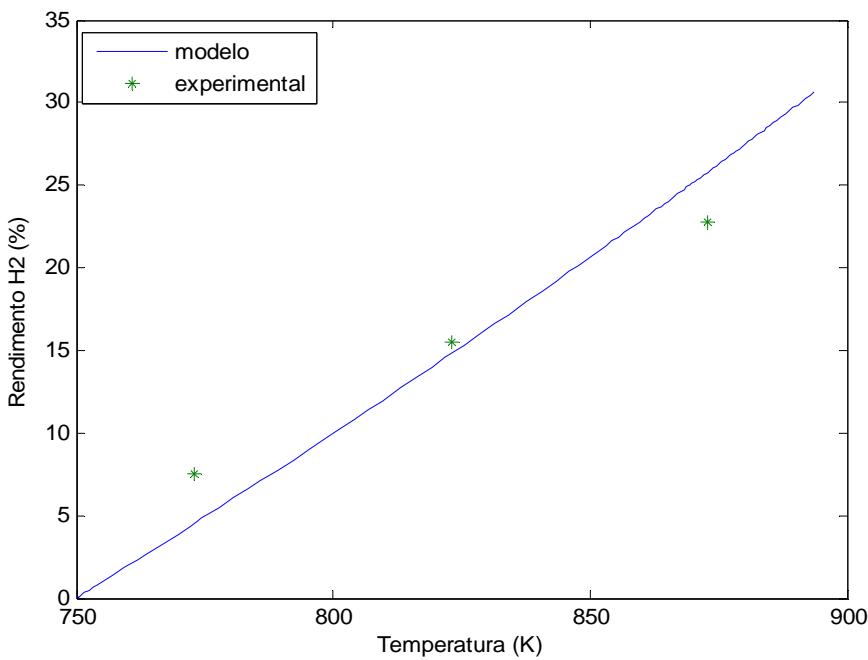


Figura 50: Simulação da evolução do rendimento do hidrogênio em função da temperatura no reator de membrana sem permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

As operações realizadas com permeação de hidrogênio foram acompanhadas segundo o mesmo método adotado nas operações sem permeação, através de análises cromatográficas *on-line*, com tomadas de amostras nas misturas efluentes do reator. Nas Figuras 51, 52 e 53 estão representadas as evoluções das concentrações dos reagentes e produtos provenientes das operações do processo de reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ com permeação do hidrogênio pela membrana seletiva. Nestas mesmas Figuras, para fins de comparação, foram representadas as evoluções das concentrações dos componentes, obtidas nas operações sem permeação.

Nas Figuras de 51 a 53, deve-se considerar que os resultados representados refletem as medidas feitas em amostras gasosas tomadas na descarga do reator. Assim, nestes meios reacionais constatou-se redução do hidrogênio, o qual foi produzido, mas submetido a remoção por permeação. Na verdade, o hidrogênio produzido totaliza a soma do analisado com o permeado. Observar ainda que a remoção do hidrogênio promove uma alteração nas

contribuições dos outros componentes, segundo as medidas nas amostras tomadas na saída do reator. Estes efeitos foram considerados nos cálculos finais.

Na Figura 54 observamos uma superioridade no rendimento do hidrogênio com permeação, em relação ao rendimento sem permeação, observado na Figura 50.

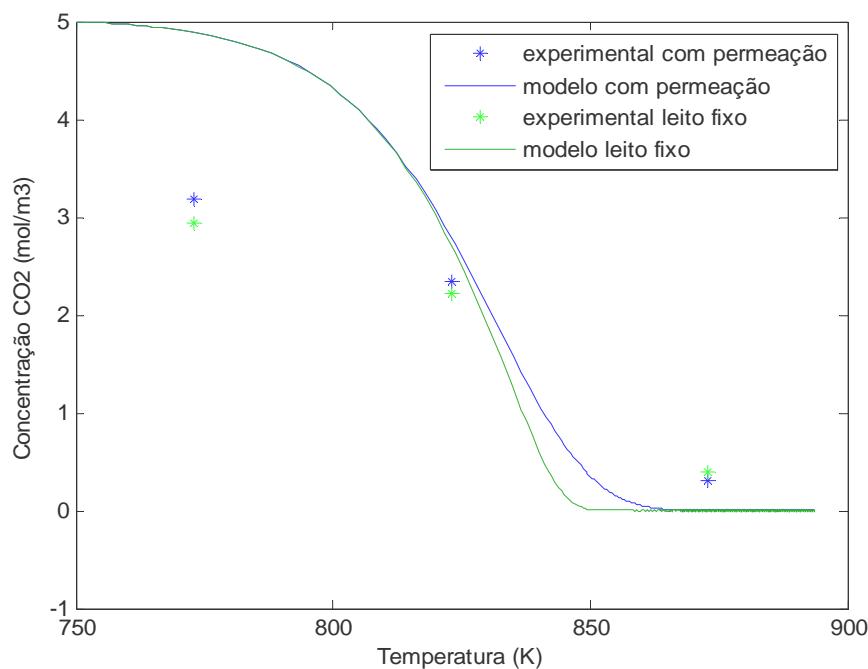


Figura 51: Evolução da concentração do dióxido de carbono em função da temperatura no reator de membrana com e sem permeação. Comparaçao das operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2\text{ g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8\text{ Kg.s/m}^3$.

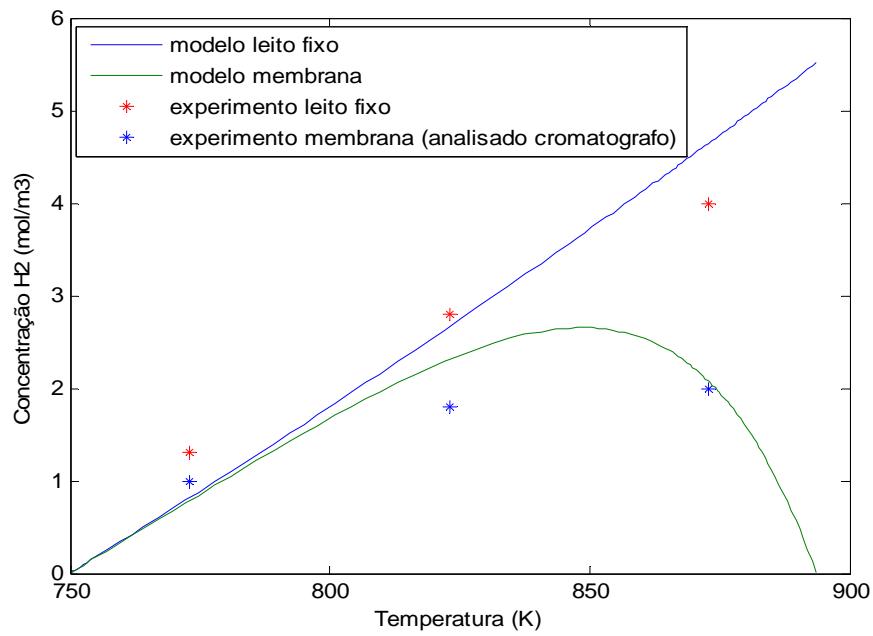


Figura 52: Evolução do rendimento do hidrogênio em função da temperatura no reator de membrana com e sem permeação. Comparação das operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

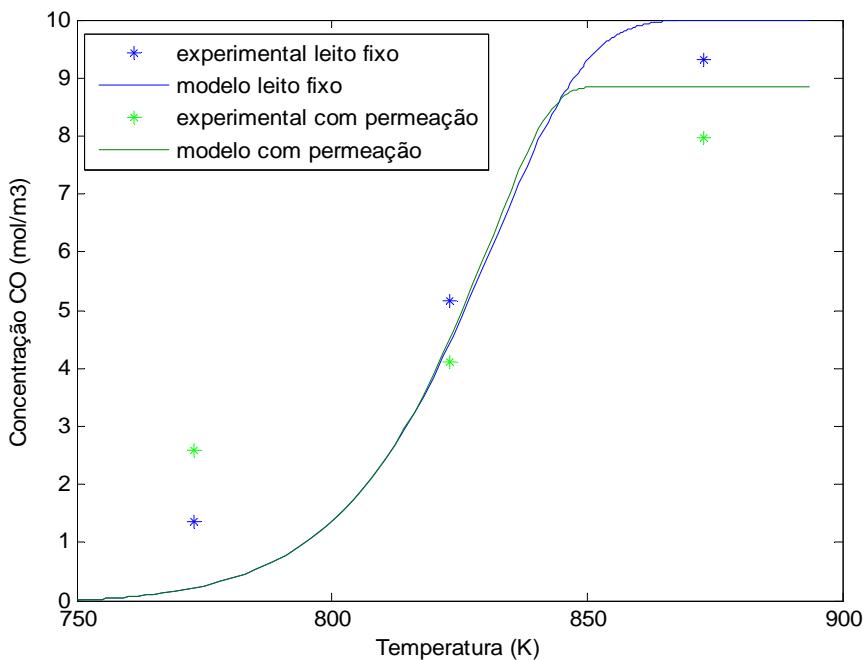


Figura 53: Evolução do rendimento do monóxido de carbono em função da temperatura no reator de membrana com e sem permeação. Comparação das operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$.

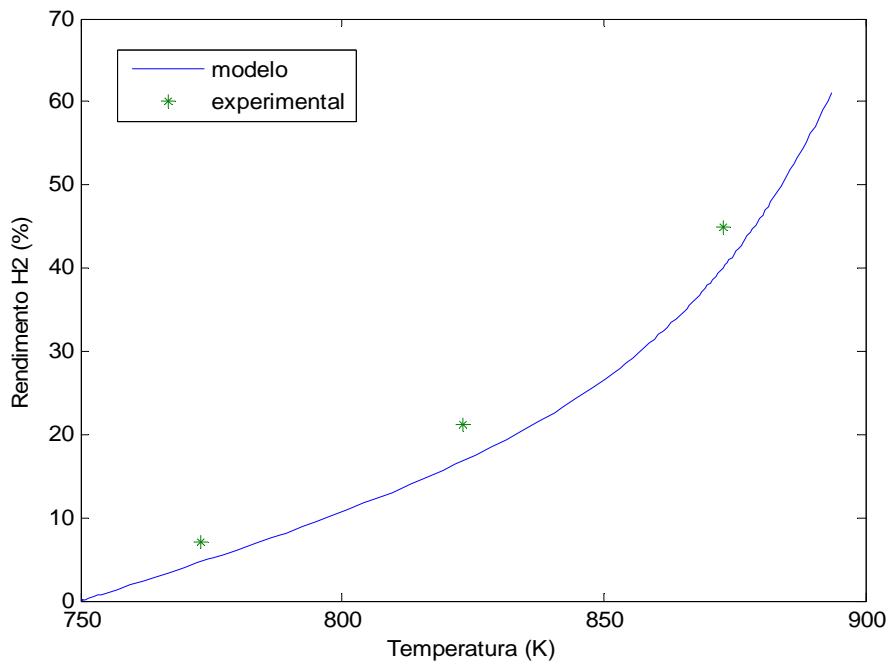
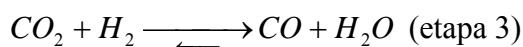
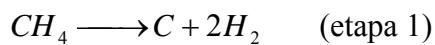


Figura 54: Simulação da evolução do rendimento do hidrogênio em função da temperatura no reator de membrana com permeação. Validação comparativa com as operações do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Condições $m_{cat} = 2\text{g}$, $P = 1\text{ bar}$, razão molar $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 0.35$, $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$

As constatações experimentais nas operações do processo de reforma metano-dióxido de carbono, sem permeação e com permeação, podem ser explicadas em termos do mecanismo proposto por PACÍFICO (2004) e ABREU *et al.* (2008), representado pelas equações seguintes:



Considerando o efeito da temperatura avaliado observaram-se nas operações sem permeação maiores níveis de consumo do metano (etapa 1) e do dióxido de carbono a 873 K (etapas 2 e 3), com maiores rendimentos em hidrogênio e monóxido de carbono, gerando, no entanto, elevadas relações H₂/CO, devido a predominância da produção do hidrogênio.

Nas operações com permeação o efeito da temperatura segue na mesma direção precedente, promovendo maiores conversões e rendimentos. Particularmente no caso do hidrogênio, o aumento mostra-se mais significativo. Explicações podem indicar que devido sua retirada do meio reacional por permeação, tão logo se forma (etapa 1), reduz-se seu consumo via reação reversa *water gas-shift* (etapa 3). Com uma menor utilização desta via o monóxido de carbono também deve ser menos produzido (Figura 53) e o dióxido de carbono menos consumido (Figura 51).

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1 Conclusões

A presente pesquisa focada sobre o desenvolvimento do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono, em reator de leito fixo com membrana associada, na presença de um catalisador de níquel suportado em gama-alumina, gerou resultados relativos aos comportamentos cinéticos e operacionais das reações envolvidas, os quais foram constatados experimentalmente e submetidos a predições segundo modelagem e simulação do referido processo.

Recorrente à metodologia da engenharia de processos catalíticos, produziu-se um catalisador de níquel com 3,31 % em massa, suportado sobre gama-alumina, o qual foi caracterizado, evidenciando as presenças da fase níquel e de outros componentes (NiAl_2O_4) em reduzidos teores.

A avaliação do sistema catalítico formulado, em micro reator, mostrou sua atividade para o processamento do metano com o dióxido de carbono, através das produções de hidrogênio e monóxido de carbono, como produtos principais.

Destacou-se para o catalisador lenta perda de atividade operacional no processo (50 horas), devido deposição de carbono sobre a superfície do catalisador, o qual mostrou capacidade de regeneração, quando submetido à ação do dióxido de carbono, através da reação de Boudouard.

Comprovou-se a atividade e a estabilidade do catalisador níquel suportado em alumina, segundo uma conversão de 96%, em regime estacionário, e uma produção de hidrogênio de 14 g/m³, significando um rendimento de 39% , a 1.073K .

O processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono foi operado em reator de leito fixo de membrana com permeação de hidrogênio, evidenciando uma importante conversão do metano com um rendimento em hidrogênio elevado. A 873 K, sob 1,0 bar de pressão, converteu-se neste sistema 35% de metano rendendo 47% de hidrogênio, significando aumentos de conversão em cerca de 83 % e de rendimento em hidrogênio de mais de 100%, em relação às operações em leito fixo sem permeação.

Predições de comportamento das operações do processo de reforma metano-dióxido de carbono em reator de leito fixo com membrana foram realizadas promovendo simulações em termos das concentrações em função das temperaturas de reação. Equações de balanços de massa e de energia, aplicados às operações no citado reator, tiveram suas soluções comparadas aos resultados experimentais, indicando a validação do modelo proposto.

5.2 Sugestões para trabalho futuro

A continuidade do presente trabalho de pesquisa, requer aprofundamento de etapas concluídas parcialmente e outras cogitadas em reflexões sobre os atuais resultados, consistindo nas seguintes sugestões:

- operar em reator de membrana com outros tipos de catalisadores, prevenindo desativações por formação de coque e utilizar dióxido de carbono em excesso;
- operar em reator de membrana, em ciclos, alternando funcionamento sem permeação e com permeação de hidrogênio, possibilitando uma contínua regeneração do catalisador coqueado;

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

<http://www.gásnet.com.br>

APARICIO, et al., **Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts.** Applied Catalysis A: General., v.148, p343-356,1997.

APARICIO,P.FERREIRA.,BENITO,M.,KOUACHI,K.,MENAD,S..**Catalysis in membrane reformers: a higt-performance catalytic system for hydrogen production from methane.**Journal of catalysis.332-336.2005

ARMORO, J.N., **The Multiple Roles for Catalysis in production of H₂.** Applied Catalysis A., General, v.176(2),p.159-176,1999.

BRADFORD,M.C.J & VANNICE, M. A- **Catalytic reforming of methane with carbon dioxide over nickel catalysts.1. Catalyst characterization and activity.** Applied Catalysis A: General,v .142(1), p.73-96,1996.

EDWARD J.H & MAITRA, A.M., **The Chemistry methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications.** Fuel Process Technol., v.42(2-3), p.269-289,1995.

FAROLDI, B., CARRARA, C., LOMBARDO, E .A., CORNAGLIA, L.M.. **Production of ultrapure hydrogen in a Pd-Ag membrane reactor using Ru/La₂O₃ catalysts.** Applied Catalysis. 39-45.2006.

FROMENT.G.F., BISCHOFF.K.B. **Chemical Reactor Analysis and Design.** John Wiley & Sons. 2 ed. p.403-45.

GADALLA,A.M; BOWWER,B **The role of catalyst supported on the activity of Nickel for reforming methane with CO₂.** Chem.Eng.Sci.v.42,p.3049-3062,1988.

GALLUCCI, F., TOSTI,S., BASILE,A..**Pd-Ag tubular membrane reactors for methane dry reforming: A reative method for CO₂ consumption and H₂ production.** Journal of Membrane Science, 1-10, 2007.

GALUSZKA.J., PANDEY.R.N.,AHMED.S. **Methane conversion to syngas in a palladium membrane reactor .** Catalysis Today, 46, 83-89,1998.

INDIO.N. **Introdução a engenharia química.** Editora Interciênciam, Petrobras, 1999.

LU,G.Q.,DINIZDACOSTA,J.C.,DUKE,M.,GIESSSLER,S.,SOCOLOW,R.,WILLIAMS, R.H.,KREUTZ,T..**Inorganic membranes for hydrogen production and purification: A critical review and perspective.** Journal of Colloid and Interface Science. 590-602.2007.

MARCANO, J.G.S. & TSOTSIDIS, T.T., **Catalytic membranes and membrane reactors.** Wiley-VCH, Weinheim, 2002.

MUSTAER,P.,&GRABKE,H., **Kinetics of the steam reforming of methane with iron, nikel and iron-nikel alloys as catalysts.** Journal of Catalysis,v.72, p.279-287,1981.

NIELSEN.J.R and HANSEN.J.H. **CO₂-Reforming of Methane over Transition Metals.** Journal of Catalysis,144-38-49,1993.

OSAKI,T. et al. **CH₄/CD4 Isotope effect the reacional adsorbed didrocarbon species in CO₂-reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst.** Catalysis Letters, v.44,p.19-21,1997.

PACIFICO.J.A. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono. Aplicação á modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado.** Dissertação de Mestrado/UFPE,2004.

PATURZO.L., GALLUCCI.F.,BASILE.A.,VITULLE.G.,PERTICI.P. **An Ru-based catalytic membrane reactor for dry reforming of methane—its catalytic performance compared with tubular packed bed reactors.** Catalysis Today, 82, 57-65, 2003.

PENÃ,M.A. et al., **New catalytic rotes for syngas and hydrogen production.** Applied Catalysis A; General, v.144(1-2),p.7-57,1996

POMPEO,F.,NICHIO,N.N.,SOUZA,M.M.V.M.,CESAR,D.V.,FERRETTI,O.A.,SCHM AL,M.. **Study of Ni and Pt catalysts supported on alfa-Al₂O₃ and ZrO₂ applied in methane reforming with CO₂.** Applied Catalysis. 176-182.2006.

PRABHU,A.K.,LIU,A.,LOVELL,L.G.,OYAMA,S.T.. **Modeling of the methane reforming reaction in hydrogen selective membrane reactors.** Journal of membrane science. 83-88. 2000.

PATEL,K.S.,SUNOL,A.K.. **Modeling and simulation of methane steam reforming in a thermally coupled membrane reactor.** International Journal of Hydrogen energy.2345-2347.2007

QUINCOCES,C.E.,BASALDELLA,E.I.,DEVARGAS,S.P.,GONZALEZ,M.G..**Ni/gam a-Al₂O₃ catalyst from kaolinite for the dry reforming of methane.** Materials Letters.273-275.2003.

RIVAL.O., GRANDJEAN.B.P.A., GUY.C.,SAYARI.A.,LARACHI.F. **Oxygen-Free Methane Aromatization in a catalytic Membrane Reactor.** Ind.Eng.Chem, 40, 2212-2219,2001.

SANTOS,D.A. **Desenvolvimento e caracterização de um sistema catalítico Ni(3,31%)/gama-alumina, aplicado a reforma seca do metano.**Dissertação de Mestrado/UFPE.2002

SAHLI,N.,PETIT,C.,ROGER,A.C.,KIENNEMANN,A.,LIBS,S.,BETTAHAR,M.M.. **Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane.** Catalysis Today.188-192.2006

TAVOLARO,A.,TAVOLARO,P.. **LTA zeolite composite membrane preparation, characterization and application in a zeolitic membrane reactor.** Catalysis communications. 790-792.2006

TOPALIDIS,A.,PETRAKIS,D.E.,LADAVOS,A.,LOUKATZIKOU,L.,POMONIS,P.J.. **A kinetic study of methane and carbon dioxide interconversion over 0.3,31%Pt/SrTiO₃ catalysts.** Catalysis today.239-241.2007

VERYKIOS, X.E., **catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen.** International Journal of Hydrogen Energy. 1046 -1062.2002.

VASCONCELOS,S.M.. **Avaliação dos processos de reforma dos componentes do gás natural com dióxido de carbono.** Dissertação de Mestrado/UFPE.2007

WANG,S & LU,G.Q. **CO₂ reforming of methane on Ni catalysts: effects of the support phase and preparation technique.** Applied Catalysis B: Environmental,v.16,p.269-277,1998.

ZHANG,Z.L., & VERYKIOS,X., **Carbon dioxide reforming of the methane to synthesis gás over supported Ni catalysts.** Catalysis Today , v.21,p598-595,1994.

XU,J & FROMENT,G.F., **AIChEJ.**, v.35(1),p.88,1989

Anexo I

O objetivo deste anexo, é apresentar os dados experimentos nos modelos propostos.

Tabela I.1- Dados experimentais no modelo proposto obtidos da reação de reforma do metano com dióxido de carbono, em reator membrana, leito fixo, em $\tau = 1204.8 \text{ Kg.s/m}^3$, sob condições barosféricas.

Temperatura	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O
750	13	5	0	0	0.0
750.001				0.000	0.0
4	13	5	0	1	
750.002	12.999			0.000	0.0
9	9	5	0	1	
750.004	12.999			0.000	0.0
3	9	5	0	2	
750.005	12.999			0.000	0.0
8	9	5	0	2	
750.013	12.999		0.000	0.000	0.0
	8	5	1	5	
750.020	12999		0.000	0.000	0.0
2	6	5	1	7	
750.027	12.999	4.999	0.000		0.0
4	5	9	1		0.001
750.034	12.999	4.999	0.000	0.001	0.0
6	4	9	1	2	
750.070	12.998	4.999	0.000	0.002	0.0
5	8	8	3	5	
750.106	12.998	4.999	0.000	0.003	0.0

5	1	8	5	7		
	750.142	12.997	4.999	0.000		0.0
3	5	7	6		0.005	
	750.178	12.996	4.999	0.000	0.006	0.0
1	9	6	8	2		
	750.356	12.993	4.999	0.001	0.012	0.0
4	8	2	5	4		
	750.533	12.990	4.998	0.002	0.018	0.0
4	7	8	3	6		
	750.709	12.987	4.998	0.003	0.024	0.0
2	6	5	1	7		
	750.883	12.984	4.998	0.003	0.030	0.0
7	6	1	9	8		
	751.738	12.969	4.996	0.007	0.060	0.0
3	7	1	8	6		
	752.564	12.955	4.994	0.011	0.089	1.0E-
5	3	1	9	5	4	
	753.364	12.941			0.117	2.0E-
	3		4.992	0.016	5	4
	754.138	12.927	4.989	0.020	0.144	4.0E-
8	7	9	2	6	4	
	757.028		4.981	0.037	0.245	7.0E-
5		12.877	1	8	9	4
	759.618	12.831	4.971	0.056	0.337	0.00
8	4	7	6	1	11	
	761.967		4.961	0.076		0.00
6		12.79	7	5		0.42
	764.118	12.751	4.951	0.097	0.496	0.00
4	9	2	5	2		22
	767.175	12.697	4.933	0.132	0.604	0.00
6	6	7	6	7		30
	769.906			0.169	0.702	0.00
4		12.649	4.915	9	1	39

	772.375	12.604	4.895	0.209	0.790	0.00	
7	8	2	5	4	55		
	774.631	12.564	4.874	0.251	0.871	0.00	
7	4	4	2	3	75		
	777.915	12.505	4.838	0.322	0.989	0.00	
9	3	7	7	5	99		
	780.834	12.452	4.800	0.398	1.094	0.01	
	5	6	9	9	27		
	783.461	12.404	4.760	0.479	1.190	0.01	
7	9	3	4	2	75		
	785.854	12.361	4.718	0.563	1.277	0.02	
7	4	1	9	3	32		
	789.275	12.298		0.705	1.402	0.02	
6	9		4.647	9	2	99	
	792.309	12.243	4.571	0.856	1.513	0.03	
7	3	9	2	4	76		
	795.037	12.193	4.493	1.013	1.613	0.05	
9	1	2	7	8	06		
	797.519	12.147	4.411	1.177	1.705	0.06	
7	3	2	5	5	59		
	801.057	12.081	4.275	1.449	1.836	0.08	
6	7	4	1	7	37		
	804.192	12.023	4.134	1.731	1.953	0.10	
3	3	1	7	4	41		
	807.008	11.970	3.988	2.022	2.058	0.13	
8	6	6	7	8	76		
	809.569	11.922	3.840	2.319	2.154	0.17	
3	6	1	8	9	64		
	813.188	11.854	3.602	2.795	2.291	0.22	
1	4	3	3	2	05		
	816.395	11.793	3.363	3.273	2.412	0.26	
3	7	3	5	7	96		
	819.277	11.738	3.125	3.748	2.522	0.34	

6	9	9		1	3	55	
	821.898		11.688	2.892	4.214	2.622	0.42
4	8	9		2	3	86	
	825.484		11.620	2.550	4.898	2.759	0.51
2	1	9		2	8	66	
	828.674		11.558	2.229	5.541	2.882	0.60
5	7	1		8	7	64	
	831.550			1.931	6.137	2.993	0.71
2		11.503	3	4	9	64	
	834.171		11.452	1.659	6.680	3.095	0.81
1	1	7		6	7	68	
	837.6		11.385	1.313	7.372	3.229	0.90
	3	8		3	4	16	
	840.673		11.325	1.023	7.952	3.349	0.96
3	1	8		4	9	61	
	843.459		11.270	0.786	8.426	3.459	0.99
9	2	7		6	6	73	
	846.011		11.219	0.596	8.807	3.560	1.01
2	8	4		1	4	78	
	847.577		11.188	0.493	9.013	3.622	1.02
1	8	2		6	4	78	
	849.066		11.159	0.405	9.188	3.681	1.02
1	2	5		9	6	84	
	850.485			0.331	9.336	3.738	1.02
6	11.131	7		6	1	09	
	851.842		11.103	0.269	9.460	3.792	1.00
1	9	9		2	2	63	
	853.140		11.077	0.218	9.563	3.844	0.98
9	9	3		5	1	54	
	854.386			0.175	9.648		0.96
9		11.053	6	8		3.894	
	855.584			0.140	9.718	3.942	0.93
4		11.029	7	7	1	18	

	856.737	11.005	0.112	9.775	3.988	0.90
1	8	1	7	4	12	
	857.756	10.985	0.090	9.818	4.029	0.86
5	3	6	7	4	87	
	858.743	10.965		9.854	4.069	0.83
4	4		0.073	1	2	55
	859.699	10.946	0.058	9.882	4.107	0.80
9	1	5	9	9	14	
	860.627	10.927	0.046	9.906	4.145	0.76
7	3	8	4	4	75	
	861.450	10.910			4.178	0.73
5	7		0.038	9.924	7	41
	862.252	10.894	0.030	9.938	4.211	0.70
1	4	7	5	2	15	
	863.033	10.878	0.024	9.950	4.242	0.67
5	5	8	4	9	24	
	863.795	10.863		9.960	4.273	0.64
9	1		0.02	1	9	43
	864.490	10.848	0.016	9.967	4.302	0.61
7	9	2	5	2	73	
	865.170	10.835	0.013	9.973	4.329	0.59
3	1	2	6	8	13	
	865.835	10.821	0.010	9.978		0.56
5	5	7	6		4.357	58
	866.486	10.808	0.008	9.982	4.383	0.54
9	2	6	7	5	15	
	867.090	10.795		9.985	4.408	0.51
2	9		9	2	86	
	867.682	10.783	0.005	9.988	44.32	0.49
1	8	7	6	4	65	
	868.263	10.771	0.004	9.990	4.456	0.47
1	9	6	7	2	62	
	868.833	10.760	0.003	9.992	4.479	0.45

6	2	8	5	5	68
	869.367	10.749	0.003	9.993	4.501 0.43
8	3	1	9	5	86
	869.893	10.738	0.002		0.42
1	5	5	9.995	4.523 11	
	870.409	10.727		9.995	4.544 0.40
9	9	0.002	9	2	54
	870.918	10.717	0.001	9.996	4.565 0.39
3	4	6	7	1	04
	871.398	10.707	0.001	9.997	4.584 0.37
3	6	3	3	9	62
	871.871	10.697	0.001	9.997	4.604 0.36
2	8	1	8	3	25
	872.337	10.688	0.000	9.998	4.623 0.34
1	2	9	2	5	98
	872.796	10.678	0.000	9.998	4.642 0.33
2	8	7	5	5	76
	873.232	10.669	0.000	9.998	4.660 0.32
4	8	6	8	5	61
	873.662	10.660	0.000		4.678 0.31
7	9	5	9.999	2	49
	874.087	10.652	0.000	9.999	4.695 0.30
3	1	4	2	8	43
	874.506	10.643	0.000	9.999	4.713 0.29
3	5	3	4	1	41
	874.932	10.634	0.000	9.999	4.730 0.28
6	6	3	5	7	45
	875.353	10.625	0.000	9.999	4.748 0.27
2	9	2	6	1	52
	875.768	10.617	0.000	9.999	4.765 0.26
4	3	2	7	3	63
	876.178	10.608	0.000	9.999	4.782 0.25
3	8	1	7	3	77

	876.637	10.599	0.000	9.999	4.801	0.24
9	3	1	8	4	96	
	877.090	10.589	0.000	9.999	4.820	0.24
9	9	1	8	2	17	
	877.537	10.580	0.000	9.999	4.838	0.23
7	6	1	9	7	42	
	877.978	10.571		9.999		0.22
3	5	0	9	4.857	69	
	878.473	10.561		9.999	4.877	0.22
2	2	0	9	6	01	
	878.960			9.999	4.897	0.21
6		10.551	0	9	9	34
	879.440				4.917	0.20
7		10.541	0	10	9	69
	879.913	10.531			4.937	0.20
8	2	0	10	7	08	
	880.458	10.519			4.960	0.19
3	8	0	10	4	49	
	880.993	10.508			4.982	0.18
8	6	0	10	7	92	
	881.520	10.497			5.004	0.18
5	6	0	10	8	37	
	882.038	10.486			5.026	0.17
8	8	0	10	4	84	
	882.651				5.052	0.17
5		10.474	0	10	1	33
	883.252	10.461			5.077	0.16
9	3	0	10	3	84	
	883.843				5.102	0.16
3		10.449	0	10	1	37
	884.423	10.436			5.126	0.15
	8	0	10	4	91	
	885.133	10.421	0	10	5.156	0.15

1	9			3	47	
	885.827	10.407			5.185	0.15
9	2	0	10	5	05	
	886.508	10.392			5.214	0.14
2	9	0	10	2	63	
	887.174	10.378			5.242	0.14
4	9	0	10	3	23	
	888.018				5.277	0.13
6		10.361	0	10	9	86
	888.841	10.343			5.312	0.13
5	6	0	10	7	49	
	889.644	10.326			5.346	0.13
1	6	0	10	7	12	
	890.427				5.379	0.12
4		10.31	0	10	9	78
	891.244	10.292			5.414	0.12
9	7	0	10	6	45	
	892.042	10.275			5.448	0.12
5	7	0	10	6	12	
	892.821	10.259			5.481	0.11
2	1	0	10	7	81	
	893.581	10.242			5.514	0.11
7	9	0	10	1	5	

Tabela II.2- Dados experimentais no modelo proposto obtidos da reação de reforma do metano com dióxido de carbono, em reator membrana, com permeação, em $\tau = 1204.8$ Kg.s/m³, sob condições barosféricas.

Tempe ratura	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O
750	13	5	0	0	0.0
750	13	5	0	0.0001	0.0
750	13	5	0	0.0001	0.0

750	13	5	0	0.0002	0.0
750	13	5	0	0.0002	0.0
750	13	5	0	0.0005	0.0
750	13	5	0	0.0007	0.0
750	13	5	0	0.001	0.0
750	13	5	0	0.0012	0.0
750	13	5	0	0.0025	0.0
750	13	5	0	0.0037	0.0
750.00	13	5	0	0.005	0.0
01					
750.00	13	5	0	0.0062	0.0
01					
750.00	13	5	0	0.0124	0.0
01					
750.00	13	5	0	0.0186	0.0
02					
750.00	13	5	0	0.0247	0.0
02					
750.00	13	5	0	0.0308	0.0
03					
750.00	13	5	0	0.0605	0.0
04					
750.00	13	5	0	0.0893	1.0E-4
05					
750.00	13	5	0	0.1171	2.0E-4
06					
750.00	13	5	0	0.1441	4.0E-4
09					
750.00	13	5	0	0.243	7.0E-4
12					
750.00	13	5	0	0.3317	0.0011
15					
750.00	13	5	0	0.4121	0.0016

18						
	750.00	13	5	0	0.4857	0.0022
27						
	750.00	13	5	0	0.59	0.0030
35						
	750.00	12.999	5	0	0.683	0.0039
43	9					
	750.00	12.999	5	0	0.767	0.0055
51	9					
	750.00	12.999	5	0	0.8435	0.0075
7	9					
	750.00	12.999	5	0	0.9544	0.0099
89	9					
	750.01	12.999	5	0	1.0524	0.0127
07	8					
	750.01	12.999	5	0	1.1402	0.0175
26	8					
	750.01	12.999	5	0.0001	1.2196	0.0232
56	8					
	750.01	12.999	5	0.0001	1.3322	0.0299
86	7					
	750.02	12.999	5	0.0001	1.4309	0.0376
16	7					
	750.02	12.999	5	0.0001	1.5186	0.0506
46	6					
	750.02	12.999	4.9999	0.0001	1.5974	0.0659
93	6					
	750.03	12.999	4.9999	0.0001	1.7078	0.0837
4	5					
	750.03	12.999	4.9999	0.0001	1.8034	0.1041
87	4					
	750.04	12.999	4.9999	0.0002	1.8874	0.1376
34	3					

	750.04	12.999	4.9999	0.0002	1.9618	0.1764
97	2					
	750.05	12.999	4.9999	0.0002	2.0635	0.2205
61	1					
	750.06	12.999	4.9999	0.0002	2.1497	0.2696
24						
	750.06	12.998	4.9999	0.0003	2.2235	0.3455
88	9					
	750.08	12.998	4.9999	0.0003	2.2874	0.4286
2	8					
	750.09	12.998	4.9998	0.0004	2.369	0.5166
53	6					
	750.10	12.998	4.9998	0.0004	2.4351	0.6064
86	3					

	893.52	10.244	0	8.8503	2.5809	0.7164
08	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	2.6147	0.8168
2	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	2.6367	0.9016
31	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	2.6489	0.9661
42	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	2.6522	0.9973
53	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	2.6523	1.0178

63	1					
	893.52	10.244	0	8.8503	2.6494	1.0278
74	1					
	893.52	10.244	0	8.8503	2.6438	1.0284
87	1					
	893.52	10.244	0	8.8503	2.6357	1.0209
99	1					
	893.53	10.244	0	8.8503	2.6253	1.0063
12						
	893.53	10.244	0	8.8503	2.6127	0.9854
24						
	893.53	10.244	0	8.8503	2.5981	0.96
39						
	893.53	10.243	0	8.8503	2.5831	0.9318
55	9					
	893.53	10.243	0	8.8503	2.5667	0.9012
7	9					
	893.53	10.243	0	8.8503	2.5488	0.8687
85	9					
	893.54	10.243	0	8.8503	2.5297	0.8355
01	8					
	893.54	10.243	0	8.8503	2.5111	0.8014
16	8					
	893.54	10.243	0	8.8503	2.4916	0.7675
31	8					
	893.54	10.243	0	8.8503	2.4711	0.7341
47	7					
	893.54	10.243	0	8.8503	2.4497	0.7015
6	7					
	893.54	10.243	0	8.8503	2.429	0.6724
72	7					
	893.54	10.243	0	8.8503	2.4076	0.6443
85	7					

	893.54	10.243	0	8.8503	2.3854	0.6173
98	6					
	893.55	10.243	0	8.8503	2.3627	0.5913
09	6					
	893.55	10.243	0	8.8503	2.3405	0.5658
19	6					
	893.55	10.243	0	8.8503	2.3179	0.5415
3	6					
	893.55	10.243	0	8.8503	2.2946	0.5186
41	5					
	893.55	10.243	0	8.8503	2.2709	0.4965
52	5					
	893.55	10.243	0	8.8503	2.2478	0.4762
63	5					
	893.55	10.243	0	8.8503	2.2243	0.4568
74	5					
	893.55	10.243	0	8.8503	2.2004	0.4386
86	4					
	893.56	10.243	0	8.8503	2.176	0.4211
	4					
	893.56	10.243	0	8.8503	2.1523	0.4054
13	4					
	893.56	10.243	0	8.8503	2.1282	0.3904
27	4					
	893.56	10.243	0	8.8503	2.1037	0.3762
41	3					
	893.56	10.243	0	8.8503	2.0789	0.3625
57	3					
	893.56	10.243	0	8.8503	2.0547	0.3498
73	3					
	893.56	10.243	0	8.8503	2.0302	0.3376
89	2					
	893.57	10.243	0	8.8503	2.0054	0.3261

05	2					
	893.57	10.243	0	8.8503	1.9803	0.3149
16	2					
	893.57	10.243	0	8.8503	1.954	0.3043
27	1					
	893.57	10.243	0	8.8503	1.9275	0.2941
39	1					
	893.57	10.243	0	8.8503	1.9007	0.2845
5	1					
	893.57	10.243	0	8.8503	1.8736	0.2752
61	1					
	893.57	10.243	0	8.8503	1.8424	0.2663
73						
	893.57	10.243	0	8.8503	1.8109	0.2577
84						
	893.57	10.243	0	8.8503	1.7791	0.2496
95						
	893.58	10.243	0	8.8503	1.747	0.2417
02						
	893.58	10.243	0	8.8503	1.7099	0.2342
09						
	893.58	10.242	0	8.8503	1.6724	0.2269
16	9					
	893.58	10.242	0	8.8503	1.6346	0.2201
23	9					
	893.52	10.244	0	8.8503	1.5963	0.2134
08	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	1.5511	0.2069
2	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	1.5053	0.2008
31	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	1.4591	0.1949
42	2					

	893.52	10.244	0	8.8503	1.4124	0.1892
53	2					
	893.52	10.244	0	8.8503	1.3556	0.1837
63	1					
	893.52	10.244	0	8.8503	1.2981	0.1784
74	1					
	893.52	10.244	0	8.8503	1.24	0.1733
87	1					
	893.52	10.244	0	8.8503	1.1813	0.1684
99	1					
	893.53	10.244	0	8.8503	1.107	0.1637
12						
	893.53	10.244	0	8.8503	1.0319	0.1591
24						
	893.53	10.244	0	8.8503	0.9559	0.1547
39						
	893.53	10.243	0	8.8503	0.8791	0.1505
55	9					
	893.53	10.243	0	8.8503	0.7782	0.1463
7	9					
	893.53	10.243	0	8.8503	0.6761	0.1423
85	9					
	893.54	10.243	0	8.8503	0.5727	0.1386
01	8					
	893.54	10.243	0	8.8503	0.4681	0.1349
16	8					
	893.54	10.243	0	8.8503	0.3571	0.1312
31	8					
	893.54	10.243	0	8.8503	0.2449	0.1278
47	7					
	893.54	10.243	0	8.8503	0.1315	0.1245
6	7					
	893.54	10.243	0	8.8503	0.017	0.1212

72	7					
	893.54	10.243	0	8.8503	0.016	0.1181
85	7					
	893.54	10.243	0	8.8503	0.016	0.115
98	6					
	893.55	10.243	0	8.8503	0.015	0.114
09	6					
	893.55	10.243	0	8.8503	0.013	0.110
19	6					
	893.55	10.243	0	8.8503	0.013	0.100
3	6					
	893.55	10.243	0	8.8503	0.012	0.984
41	5					
	893.55	10.243	0	8.8503	0.012	0.980
52	5					
	893.55	10.243	0	8.8503	0.012	0.980
63	5					
	893.55	10.243	0	8.8503	0.010	0.970
74	5					
	893.55	10.243	0	8.8503	0.005	0.969
86	4					
	893.56	10.243	0	8.8503	0.005	0.950
	4					
	893.56	10.243	0	8.8503	0.004	0.940
13	4					
	893.56	10.243	0	8.8503	0.003	0.938
27	4					
	893.56	10.243	0	8.8503	0.003	0.938
41	3					
	893.56	10.243	0	8.8503	0.002	0.930
57	3					

ANEXO II

1. INTRODUÇÃO

Neste anexo II, são mostrados, os cálculos referentes ao processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono, tanto em reator de leito fixo de quartzo diferencial e em

reator membrana sem e com reação, em presença do catalisador Ni(3,31% em massa)/gama-alumina, em escala laboratorial, montado e instalado, segundo os critérios abordados neste trabalho.

2. PREPARAÇÃO DO CATALISADOR DE NÍQUEL

2.1 Impregnação Metálica do suporte catalítico

Os cálculos para a determinação da massa de níquel e da gama alumina foram as seguintes:

$$\text{Massa de níquel: } \text{Ni} = 40 \times 3,31\% = 2\text{g}$$

$$\text{Massa de } (\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 2,00\text{g} \frac{290,81 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{58,70 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} + 12\% = 11,09\text{g}$$

$$\text{Massa de alumina} = (40,00\text{g} - \text{Massa(Ni)}) = 38,00\text{g}$$

3. CALCULOS RELATIVOS AS CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO PROCESSO.

3.1 Calculo dos tempos de residência do reator de leito fixo quartzo e do reator de membrana.

Para os testes catalíticos de reforma seca do metano com dióxido de carbono, em reator de leito fixo clássico, foram utilizados para este fim, as seguintes condições operacionais:

$$\text{Vazão total dos reagentes} = 100 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$\text{Massa do catalisador} = 50 \text{ mg}$$

$$\text{Massa específica da alumina} = 429,05 \text{ g/m}^3$$

No qual o tempo de residência em segundos pode ser definido como:

$$\tau = \frac{m}{Q \cdot \rho} \quad (\text{II.1})$$

$$\tau = \frac{0,05 \text{ g}}{1,66 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s} \times 429,05 \text{ g/m}^3} \Rightarrow 70,22 \text{ s}$$

Para os testes catalíticos de reforma seca do metano com dióxido de carbono, em reator de membrana, foram utilizados para este fim, as seguintes condições operacionais:

$$\text{Vazão total dos reagentes} = 110 \text{ cm}^3/\text{min}$$

$$\text{Massa do catalisador} = 2 \text{ g}$$

$$\text{Massa específica da alumina} = 429,05 \text{ g/m}^3$$

O tempo de residência foi calculado segundo a expressão abaixo.

$$\tau = \frac{m}{Q} \quad (\text{II.2})$$

$$\tau = \frac{2g}{1,833 \times 10^{-3} \frac{m^3}{kg.s}} \Rightarrow 1204,8 \frac{kg.s}{m^3}$$

4. PROJETO DO REATOR

4.1 PROJETO DO REATOR DE MEMBRANA E PARÂMETROS OPERACIONAIS

Tendo em vista, a otimização do processo de reforma catalítica do metano, condições favoráveis de transferência de massa e calor, testes preliminares dos equipamentos, para a inicialização dos experimentos.

4.2 PROPRIEDADES FÍSICAS DO REATOR DE MEMBRANA

Para o reator de membrana, $D_{ext} = 10,66 \text{ mm}$, $H_{reator} = 457,2 \text{ mm}$.

Para a membrana $L_{membrana} = 190,5 \text{ mm}$ e $D_{int} = 3,18 \text{ mm}$.

O cálculo da área da membrana foi medida, a partir da fórmula seguinte:

$$\begin{aligned}
 A &= \pi D L + \frac{\pi D^2}{4} \\
 A &= 3,14 \cdot 0,00318 \cdot 0,1905 + \frac{3,14 \cdot 0,00318^2}{4} \\
 A &= 0,00191011 m^2
 \end{aligned} \tag{II.3}$$

Sendo: D o diâmetro da membrana e L o comprimento da membrana.

4.3 PROPRIEDADES DAS SUBSTANCIAS DA MISTURA GASOSA

Para o cálculo da massa específica da mistura gasosa, na temperatura de 773K, pode-se ser feito a partir da teoria dos gases perfeitos.

$$PV = ZnRT \quad (\text{II.4})$$

Onde: P é a pressão, V o volume do reator, z o fator de compressibilidade, n o nº de mols do componente da mistura, R constante universal dos gases e t a temperatura de operação.

Foi verificado por (PACIFICO et al.,2004), que a partir da equação de Peng-Ronbinson, pode-se encontrar o fator de compressibilidade ‘z’ , que resultou em $z = 1$, dessa forma, a massa especifica da substancia, pode ser calculada por:

$$\rho = \frac{P_M P}{RT} \quad (\text{II.5})$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

$$T = 773\text{K}$$

$$R = 82,06 \text{ cm}^3 \cdot \text{bar/mol.K}$$

$$P_{\text{Mar}} = 39,94 \text{ g/mol}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 44 \text{ g/mol}$$

$$P_{\text{CH}_4} = 16 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{Ar} = \frac{1atm \times 39,94 \text{ g/mol}}{82,06 \text{ atm.cm}^3 / \text{mol.K} \times 773K} = 630 \text{ g/m}^3 = 15,75 \text{ mol/m}^3$$

$$\rho_{CO_2} = \frac{1atm \times 44 \text{ g/mol}}{82,06 \text{ atm.cm}^3 / \text{mol.K} \times 773K} = 693,65 \text{ g/m}^3 = 15,76 \text{ mol/m}^3$$

$$\rho_{CH_4} = \frac{1atm \times 16g/mol}{82,06atm.cm^3/mol.K \times 773K} = 252,23g/m^3 = 15,76mol/m^3$$

$$\rho_{mist} = x_{Ar} \cdot \rho_{Ar} + x_{CO_2} \cdot \rho_{CO_2} + x_{CH_4} \cdot \rho_{CH_4} \quad (\text{II.6})$$

Sendo: x a fração do gás na mistura.

$$x_{Ar} = 0,45$$

$$x_{CO_2} = 0,27$$

$$x_{CH_4} = 0,27$$

$$\rho_{mist} = 15.28 \text{ mol/m}^3$$

4.3.1 Entalpia

Quando não é disponível a entalpia das espécies envolvidas na reação química, pode-se calcular a entalpia através das capacidades caloríficas, assim fica:

$$\Delta H = \Delta H^\circ + \sum_{efluente} \left(\int_{25}^T c_{pm} dT \right) - \sum_{afluente} \left(\int_{25}^T c_{pm} dT \right) \quad \text{J/mol} \quad (\text{II.7})$$

Na equação acima, está se considerando que não ocorre mudança de fase, tanto dos reagentes como dos produtos entre a temperatura padrão de 25°C e a temperatura em que eles se encontram. Quando ocorrer mudança de fase, a entalpia de mudança de fase da espécie molecular deverá ser incluída na equação correspondente INDIO.N (1999).

Para a reação gás-shift:

$$\Delta H_I = 41000 + [28,95 + \frac{0,411x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} - \frac{0,35x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} - \frac{2,22x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}] \\ + [33,46 + \frac{0,688x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} + \frac{0,76x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} - \frac{3,593x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}] \\ - [36,11 + \frac{4,233x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,88x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} + \frac{7,464x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}] \\ - [28,84 + \frac{0,00765x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} + \frac{0,328x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} - \frac{0,869x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}]$$

Para a reação de decomposição do metano:

$$\Delta H_{II} = 75000 + [11,18 + \frac{1,09x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} - \frac{4,89x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} - \frac{0x(T^4 - 25^4)}{4}] \\ + [28,84 + \frac{0,00765x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} + \frac{0,328x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} - \frac{0,869x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}] \\ - [36,11 + \frac{4,233x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,88x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} + \frac{7,464x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}] \\ - [19,87 + \frac{5,02x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} + \frac{1,268x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} - \frac{11,00x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}]$$

Para a reação de Boudouard:

$$\Delta H_{III} = 172000 + [28,95 + \frac{0,411x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} - \frac{0,35x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} - \frac{2,22x(T^4 - 25^4)}{4}] \\ - [36,11 + \frac{4,233x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,88x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} + \frac{7,46x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}] \\ - [36,11 + \frac{4,233x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} - \frac{2,88x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} + \frac{7,464x10^{-9}(T^4 - 25^4)}{4}] \\ - [11,18 + \frac{1,09x10^{-2}(T^2 - 25^2)}{2} - \frac{4,89x10^{-5}(T^3 - 25^3)}{3} + \frac{0x(T^4 - 25^4)}{4}]$$

4.3.2 Calculo da capacidade calorífica da mistura

Para dar continuidade a modelagem do balanço energético do reator de membrana, para a reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono, faz-se necessário o calculo da capacidade calorífica da mistura gasosa de alimentação dos reagentes CH₄, CO₂ e Argônio, podendo ser expresso pelo seguinte polinômio matemático INDIO.N (1999).

$$cp_{mist} = \bar{a} + \bar{b} T + \bar{c} T^2 + \bar{d} T^3 \quad \text{J/mol.K} \quad (\text{II.8})$$

Onde: a, b , c , e d são os coeficientes médio da mistura do reagente em função da temperatura.

$\bar{a} = a_{CH_4}x_{CH_4} + a_{CO_2}x_{CO_2} + a_{Ar}x_{Ar}$, seguindo esta expressão para os outros coeficientes, b, c e d.

$$x_{CH_4} = 0,2727$$

$$x_{CO_2} = 0,2727$$

$$x_{Ar} = 0,4545$$

CH₄:

$$a = 19,87, b = 5,02 \times 10^{-2}, c = 1,268 \times 10^{-5} \text{ e } d = -11 \times 10^{-9}$$

CO₂:

$$a = 36,11, b = 4,233 \times 10^{-2}, c = -2,88 \times 10^{-5}, d = 7,46 \times 10^{-9}$$

Argônio:

$$a = 29, b = 0,219 \times 10^{-2}, c = -0,573 \times 10^{-5}, \text{ e } d = -2,87 \times 10^{-9}$$

$$Cp_M = 29,3 + 0,023T - 8,96 \times 10^{-6}T^2 - 1,40 \times 10^{-9}T^3$$

4.4 PARA O CALCULO DO FLUXO DE PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO, SEM REAÇÃO, EM REATOR MEMBRANA, FOI UTILIZADO, A SEGUINTE FORMULAÇÃO:

$$F_{TE}y_{H_2E} - F_{H_2P} = F_{TS}y_{H_2S} = (F_{TE} - F_{H_2P})y_{H_2S}$$

$$F_{TS} = F_{TE} - F_{H_2P} \Rightarrow F_{TE}y_{H_2E} - F_{H_2P} \Rightarrow F_{TE}y_{H_2S} - F_{H_2P}y_{H_2S}$$

$$F_{TE}(y_{H_2E} - y_{H_2S}) = F_{TE}y_{H_2E} - F_{TE}y_{H_2S} \Rightarrow F_{H_2P} - F_{H_2P}y_{H_2S} = F_{H_2P}(1 - y_{H_2S})$$

$$F_{H_2P} = \frac{F_{TE}(y_{H_2E} - y_{H_2S})}{1 - y_{H_2S}} \quad (\text{II.9})$$

No qual y_{H_2E} , y_{H_2S} , F_{TE} e F_{H_2P} , são respectivamente a fração de hidrogênio sem permeação, fração de hidrogênio com permeação, fluxo molar de hidrogênio de entrada e fluxo molar de hidrogênio permeado.

4.5 . PARÂMETROS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO

Foram ajustados as constantes cinéticas e de equilíbrio, para as soluções das simulações e modelagem da reforma seca do metano com dióxido de carbono, nas seguintes

temperaturas 773K, 823K e 873K, cujas temperaturas foram testadas em reator de membrana, utilizando como catalisador Ni(3,31% em massa)/gama-alumina.

Tabela II.1: Parâmetros cinéticos e de equilíbrio. Etapas de reação de reforma seca do metano com dióxido de carbono. Catalisador Ni(3,31% em amassa)/gama-alumina, T = 773, 823, e 873K; P = 1 bar.

Parâmetros	Temperatura (K)		
	773	823	873
$k_1(\text{mol}/\text{kgcat.s})$	$5,6419 \times 10^{-8}$	$5,9081 \times 10^{-7}$	$4,7277 \times 10^{-6}$
$k_2((\text{m}^3)^2/\text{mol} \cdot \text{kg}$ cat.s)	$2,3814 \times 10^{-11}$	$6,5095 \times 10^{-10}$	$1,218 \times 10^{-8}$
$k_3(\text{m}^3/\text{kgcat.s})$	0,001724	0,005153	0,01358
$K_{\text{CH}_4}(\text{m}^3/\text{mol})$	2,8034	0,5768	0,1422
K_{eqrwgs}	1,1065	1,1181	2,1299

4.6. CALCULOS DE MODELAGEM LEITO FIXO CLÁSSICO

Um balanço mássico é necessário para a modelagem e simulação do processo de reforma, abaixo é demonstrado o desdobramento deste balanço.

$$\begin{aligned}
& - (N_{AS} - N_{AE})St - \Delta m \cdot r'{}_A = 0 \\
& - \frac{\Delta N_A}{\Delta m} St - r'{}_A = 0 \\
& - u \frac{dc_A}{dm} St - r'{}_A = 0 \\
& - \frac{Q}{d} \frac{dc_A}{dm} - r'{}_A = 0 \\
& - \frac{1}{d} \frac{dc_A}{m} - r'{}_A = 0 \\
& - \frac{1}{d\tau} \frac{dc_A}{d\tau} - r'{}_A = 0 \\
& \frac{dc_A}{d\tau} = -r'{}_A
\end{aligned} \tag{II.10}$$

4.7 CALCULOS AUXILIARES DE BALANÇOS PARA ENCONTRAR AS CONCENTRAÇÕES DA AGUA E CARBONO.

Para a água:

$$C_{H_2O} = \frac{C_{CH4,o}}{4} - \left(\frac{C_{CH4}}{4} + C_{H_2} \right) + \frac{32}{44} \cdot C_{CO2,o} - \left(\frac{32}{44} \cdot C_{CO2} + \frac{16}{28} \cdot C_{CO} \right) \tag{II.11}$$

Para o carbono:

$$C_C = \frac{12}{16} \cdot C_{CH4,o} + \frac{12}{44} \cdot C_{CO2,o} - \left(\frac{12}{16} \cdot C_{CH4} + \frac{12}{44} \cdot C_{CO2} + \frac{12}{28} \cdot C_{CO} \right) \tag{II.12}$$

Sendo : $C_{CH4,o}$ e $C_{CO2,o}$ as concentrações de alimentação do metano e dióxido de carbono respectivamente, e C_{CH4} , C_{CO2} , C_{CO} e C_{H_2} , as concentrações do metano, dióxido de carbono , monóxido de carbono e hidrogênio, respectivamente.

4.8 CALCULOS DOS FLUXOS MOLARES DE ALIMENTAÇÃO NO CROMATÓGRAFO

A fração de hidrogênio produzido no processo de reforma seca do metano, neste trabalho, evidenciou uma constância a uma dada temperatura, na etapa sem permeação. Gerando uma diferença de uma análise para outra de menos de 2%. Por isso, será considerado neste trabalho, constante a fração de hidrogênio sem permeação em uma dada temperatura e pressão.

4.8.1 Balanço do hidrogênio:

$$\begin{aligned} F_{H_2}^P &= F_{H_2}^{S,p} - F_{H_2}^{C,p} \\ F_{H_2}^{S,p} &= y_{H_2,s,p} \cdot F_0 \\ F_{H_2}^{C,p} &= y_{H_2,c,p} \cdot F_0 \\ F_{H_2}^P &= F(\text{mol/min}) \cdot PM_{H_2}(\text{g/mol}) = \text{g/min} \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Sendo: $F_{H_2}^{S,p}$ o fluxo de saída do hidrogênio, sem permeação, $F_{H_2}^{C,p}$ o fluxo de saída do hidrogênio com permeação, F_0 o fluxo total de alimentação, e y_{H_2} fração do hidrogênio.

4.8.2 Balanço geral dos componentes:

$$F_s = F_0 - F_{H_2}^P \quad (\text{II.14})$$

$$\begin{aligned} F_s &= F_0(\text{g/min}) - F_{H_2}^P(\text{g/min}) \\ F_{i,s} &= y_{i,s} \cdot F_s(\text{g/min}) \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

$$F_{i,s} = F_{s,i} / PM_i \quad (\text{II.16})$$

Sendo: F_s o fluxo total de alimentação no cromatografo, PM_i = peso molecular da molecular, $y_{i,s}$ fração de alimentação no cromatografo,e i = componentes (CH_4 , CO_2 , CO e H_2).

4.9 PADRÃO PARA COMPARAÇÃO DE DIFRATOGRAMA DE RAIO-X.

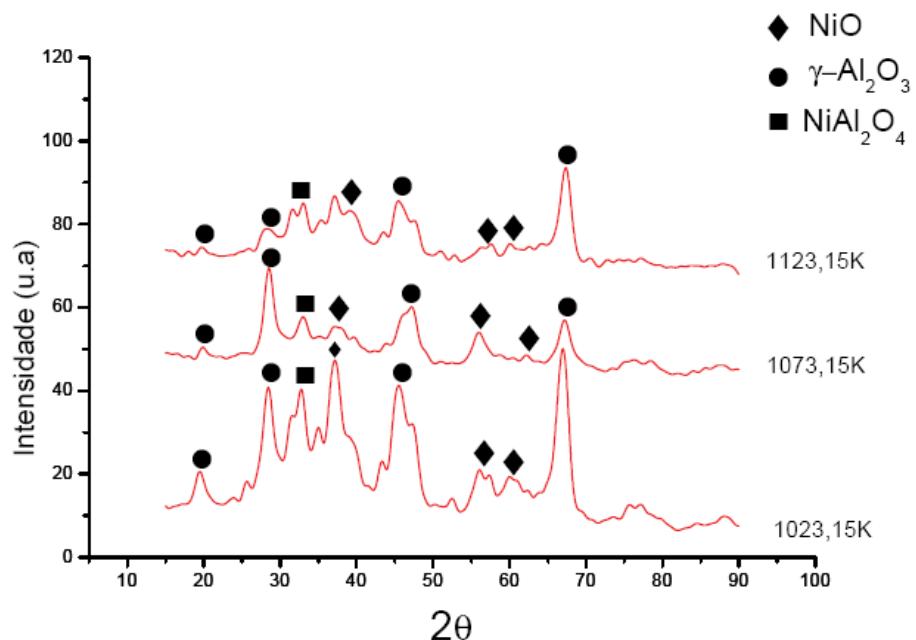


Figura II.1: Difratograma de Raio-X do catalisador de Ni(4.82%/gama-alumina) (PACIFICO et al.,2007).