



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS – CTG
ESCOLA DE ENGENHARIA DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA - PPEQ

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**CINÉTICA DO PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO COM
DIÓXIDO DE CARBONO. APLICAÇÃO À MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA
OPERAÇÃO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

Recife-PE

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE
Outubro, 2004**



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO – UFPE
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS – CTG
ESCOLA DE ENGENHARIA DE PERNAMBUCO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA – PPEQ

José Adair Pacífico dos Santos

**CINÉTICA DO PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO COM
DIÓXIDO DE CARBONO. APLICAÇÃO À MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA
OPERAÇÃO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO**

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

Área de concentração: Desenvolvimento de processos

Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos

Orientadores: Profº. Dr. César Augusto Moraes de Abreu

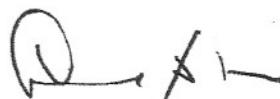
Profº. Dr. Nelson Medeiros de Lima

Recife-PE

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE

Outubro, 2004

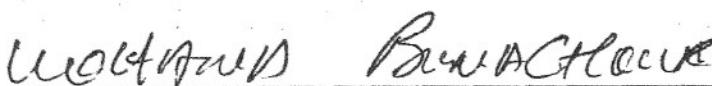
**Tese defendida publicamente e aprovada em 15 de Outubro de 2004 pela banca
examinadora constituída pelos seguintes Professores:**



Profº. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Orientador – UFPE



Profº. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Co-Orientador – UFPE



Profº. Dr. Mohand Benachour
Examinador Interno – UFPE



Profº. Dr. Carlos Costa Dantas
Examinador Externo – DEN, UFPE

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...

Ao meu Pai Jesus Cristo, Salvador e Redentor de minha vida, à minha esposa Dulce de Sena, aos meus três filhos, Ana Paula, Thiago Luiz e Lucas de Sena Pacífico e aos meus tres irmãos, Ivan Pacífico, Alda Pacífico e Benalva Pacífico. Às minhas queridas irmã e mãe (in memorian), dedico...

“Bendito seja o nome do Senhor para todo o sempre, porque dEle é a sabedoria e a força...Ele dá sabedoria aos sábios e ciência aos entendidos” Daniel 2: 20 e 21.

AGRADECIMENTOS

Os meus agradecimentos são para aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para que eu pudesse concluir com êxito mais essa etapa de minha vida. Logicamente que não dá para agradecer nominalmente a cada pessoa que esteve ao nosso lado participando desta batalha, pois, é certo que, por trás de cada vencedor há um grande exército lutando.

Não poderia deixar de agradecer as instituições que nos apoiou desde o início do nosso curso, e assim, o nosso agradecimento vai para a Universidade Federal de Pernambuco, para o Laboratório de Processos Catalíticos, para a FINEP/CTPETRO pelo financiamento do projeto, para o CNPq pela Bolsa concedida e finalmente para a DEGUSSA pela cortesia do suporte catalítico que nos forneceu.

O nosso agradecimento vai também para os colegas de turma, para os técnicos do LPC, para os alunos de iniciação científica, Adriana Lacerda e Ana Cássia, aos amigos Renato Teles e Natã Cruz e então, a amiga Laísse Maranhão. A Profª. Celmy Barbosa vão os nossos sinceros agradecimentos pela amizade.

Aos meus orientadores, meu agradecimento e gratidão pela ajuda sempre presente. Ao Profº. Nelson Medeiros, ao Profº. Mohand Benachour, e como não fazer um agradecimento honroso ao maestro da catálise, Profº. César Moraes de Abreu.

E por fim, agradecer a minha família, sobre tudo à minha esposa pela compreensão da ausência constante, e por cuidar tão bem de nossos filhos..., a você um beijo de gratidão, de amor e de amizade...

Ao Senhor Jesus minha gratidão pela vida, pela saúde e pela salvação!

RESUMO

O processo de reforma do gás natural (GN) com dióxido de carbono apresenta grande potencial para a indústria química e o meio ambiente, podendo ser utilizada como sistema de transformação e armazenamento de energia limpa, devido a sua reversibilidade e endotermicidade. Além de fornecer a melhor matéria-prima para a indústria de síntese, por sua alta seletividade em hidrogênio e monóxido de carbono (H_2+CO), na razão de 1:1, esta proporção do gás de síntese conduz à mais recomendada fração de alimentação para a produção de oxo-álcoois, e combustíveis isentos de enxofre e nitrogênio. A presente pesquisa coloca enfoque sobre a transformação do metano com dióxido de carbono em presença de catalisador de níquel. O catalisador utilizado foi preparado através da metodologia de impregnação por via úmida, tendo como sal precursor, o nitrato de níquel hexa-hidratado. Os testes e análises de atividade catalítica foram realizados em micro reator de leito fixo, com massa de catalisador de 0,13g, mistura reacional de $CH_4:CO_2:Ar$ (1:1,5:7,5), variando sua vazão volumétrica de $200cm^3/min$ a $900cm^3/min$, sob condições atmosféricas, nas temperaturas de 1023,15K, 1073,15K e 1123,15K. Os produtos da reação de reforma (CO, H_2 , H_2O) conduziram à conversão do metano em torno de 98,12%, e de 84,21% em relação ao dióxido de carbono. As avaliações cinéticas experimentais foram interpretadas por um modelo cinético com base no mecanismo composto pelas etapas de decomposição catalítica heterogênea do metano (I), reação reversa de gás shift homogênea (II) e reação reversa de Boudouard heterogênea não catalítica (III). Os ajustes destes modelos às evoluções cinéticas dos reagentes e produtos do processo, fornecem valores das constantes cinéticas e de adsorção nas etapas de reações nas três temperaturas praticadas, permitindo a quantificação das energias de ativação ($E_{al} = 242,66\text{ kJ/mol}$, $E_{all} = 350,08\text{ kJ/mol}$, $E_{alll} = 115,86\text{ kJ/mol}$, e $K_{adl(2023,15K)} = 6,46 \times 10^{-3}\text{ m}^3/mol$, $K_{adl(1073,15K)} = 2,42 \times 10^{-3}\text{ m}^3/mol$, $K_{adl(1123,15K)} = 1,12 \times 10^{-3}\text{ m}^3/mol$). As avaliações cinéticas permitiram o estabelecimento de previsão de operação do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fluidizado projetado e instalado. A utilização de um modelo heterogêneo unidimensional, do tipo Kunii-Levespiel (1969); Van

Deemter (1961) para um reator de leito fluidizado borbulhante, permitiram simulações retratando perfis de concentração dos reagentes (CH_4+CO_2) e dos produtos ($\text{CO}+\text{H}_2$), destacando-se os efeitos da temperatura.

Palavras-chave: Reforma catalítica, gás natural, metano, cinética, leito fluidizado.

ABSTRACT

The carbon dioxide reforming process of natural gas (NG) presents a great potential for the chemical industry and the environment. It may be used as a transformation and a clean energy storage system due to its reversibility and endothermicity. The reaction converts these gases into valuable raw materials for the synthesis industries and due to its high selectivity in hydrogen and carbon monoxide ($H_2 + CO$), at a ratio of 1:1, it is the recommended syngas proportion feedstock for oxo-alcohols, sulphur and nitrogen free fuels production. This research focuses its attention on the methane reaction with carbon dioxide in the presence of nickel catalyst. The catalyst was prepared via the humid impregnation method being the precursor salt hexa-hydrated nickel. The test and the analysis of the catalytic activity were realized in a differential fixed bed micro reactor with 0,13 g of catalyst, the gas mixture was $CH_4:CO_2:Ar$ (1 : 1,5 : 7,5). The volumetric flow varied in a range of 100 cm³/min to 900 cm³/min under atmospheric pressure and at 1023,15 K, 1073,15 K and 1123,15 K. The reform reaction products were CO , H_2 and H_2O . The methane conversion of the reform reaction was 98,12 % and 84,21% in relation to carbon dioxide. The experimental kinetic evaluations were analyzed by a kinetic model based on a composed mechanism where the steps were : (I) methane heterogeneous catalytic decomposition, (II) gas shift reaction, (III) non catalytic heterogeneous Boudouard reaction. The models were fitted to the kinetic behaviour of the reagents and products of the process and presented kinetic and adsorption constants for the reaction steps at the three temperatures mentioned above allowing the quantification of the activation energies ($E_{aI} = 242,66 \text{ kJ/mol}$, $E_{aII} = 350,08 \text{ kJ/mol}$, $E_{aIII} = 115,86 \text{ kJ/mol}$, $K_{adI} = 6,46 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$, $K_{adII} = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$, $K_{adIII} = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$). The kinetic evaluations allowed to forecast the behaviour of the reform process in the fluidized bed reactors. To simulate the concentration profiles of the reagents (CH_4 and CO_2) and the products (CO and H_2), an unidimensional heterogeneous model, of the Kunii-Levenspiel (1969) and Van Deemter (1961) type was employed where the temperature effects were considered.

Key words: catalytic reforming, natural gas, methane, kinetic, fluidized bed.

ÍNDICE

	Pág.
Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	iii
Lista de Símbolos	ix
1.0. Introdução	1
2. Revisão Bibliográfica	3
2.1. GÁS NATURAL (GN)	3
2.2. Disponibilidade e uso do gás natural	6
2.3. Principais fontes do dióxido de carbono	7
2.4. Uso do dióxido de carbono	8
2.5. Produtos do gás natural geração e aplicação	9
2.5.1. Aplicação do gás de síntese	9
2.5.2. Geração do gás de síntese	10
2.5.2.1. Oxidação parcial não catalítica	10
2.5.2.2. Oxidação parcial catalítica do metano	11
2.5.2.3. Reforma convencional a vapor do metano	11
2.5.2.4. Reações da reforma a vapor	14
2.5.2.5. Reforma auto-térmica do metano	14
2.5.2.6. Reforma combinada do metano	15
2.6. Reações e considerações termodinâmicas do processo de reforma	15
2.6.1 Reações do processo de reforma seca do metano pelo dióxido de carbono	16
2.7. Catalisadores da reforma do metano	18
2.7.1. Desenvolvimento de catalisadores de níquel	19
2.7.2. Suportes Catalíticos	21
2.8. Cinética e termodinâmica da reforma do metano	23
2.9. Mecanismo reacional	29
2.10. Avaliação da constante de equilíbrio químico e efeito da temperatura	35
3. Metodologia Experimental	39

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...	
3.1. Pré-Tratamento do Suporte Catalítico	39
3.2. Impregnação Metálica do Suporte Catalítico	41
3.2.1. Metodologia de Impregnação Metálica	42
3.3. Avaliação do Catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃	46
3.4. Metodologia	46
3.4.1. Carga do Reator	47
3.4.2. Metodologia de Redução “in situ”	47
3.4.3. Avaliação Química Reacional	47
4. Modelagem Cinética do Processo de Reforma do Metano com Dióxido de Carbono	50
4.1. Mecanismo Reacional do Processo de Reforma	50
4.2. Modelagem Cinética do Processo de Reforma	52
4.3. Modelagem e Simulação em Reator de Leito Fluidizado	58
5.0. Avaliação Cinética Experimental e Modelagem do Processo de Reforma Catalítica do Metano com Dióxido de Carbono	63
5.1. Caracterização do catalisador de Reforma do Metano	63
5.2. Avaliação do Catalisador de Reforma do Metano com CO ₂	65
5.3. mecanismo do Processo de Reforma do Metano com Dióxido de Carbono	69
5.4. Avaliação Experimental e Modelagem do comportamento Cinético do Processo de Reforma do Metano com Dióxido de Carbono	71
5.5. Estimação dos rendimentos e Seletividade em Gás de Síntese e Hidrogênio no Processo de Reforma do CH ₄ -CO ₂	81
6. Modelagem e Simulação do Processo de Reforma Catalítica do Metano com dióxido de Carbono em Reator de leito Fluidizado	86
6.1. Instalação Experimental e Condições Operacionais do Reator de Leito Fluidizado	86
6.2. Cinética do processo de reforma Aplicada à Simulação do Reator de Leito Fluidizado	92
6.3. Modelagem e Simulação em Reator de leito Fluidizado Aplicado ao Processo de Reforma do metano com Dióxido de Carbono.....	95
6.4. Simulação da Operação do Processo em Reator de Leito Fluidizado	97
7.0. Conclusões e Perspectivas	102

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...

8.0. Referências Bibliográficas	106
9.0. Anexo A	111
10. Anexo B	150
11. Apêndice	

Desenvolvimento e Simulação do Processo de Reforma do Gás Natural em Reator de Leito Fluidizado Borbulhante.

Modelagem e Simulação de um Reator Catalítico de Leito Fluidizado para a Reforma Seca do Gás Natural com Dióxido de Carbono.

2º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo & Gás

Modelagem e Simulação do Processo de Reforma do Gás Natural com CO₂ em Reator de Leito Fluidizado

LISTA DE TABELAS

	Pág.
Tabela 1 - Composição típica do gás natural	6
Tabela 2 – Fontes antropogênicas mundiais de produção de CO ₂ (Edqards, 1995)	7
Tabela 3 - Aplicações do gás de síntese	9
Tabela 4 – Características termodinâmicas das etapas do processo de reforma	17
Tabela 5 - Razão de H ₂ :CO para a síntese de produtos. Aparício et al., 2000.	28
Tabela 6 - Modelo microcinético da reforma do CH ₄ com CO ₂ .Aparício et al., 1997)	30
Tabela 7 – Pré-tratamento da gama alumina	40
Tabela 8 – Condições operacionais de passivação do catalisador de Ni/γ-Al ₂ O ₃	45
Tabela 9 – Condições reacionais de reação de reforma do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de Ni(4,82%)/γ- Al ₂ O ₃ T=1023, 15K, 1073, 15K e 1123, 15K, M _{cat} =0,13g, tempo de contato =1800s.	64
Tabela 10 – Parâmetros cinéticos e de Equilíbrio otimizados. Etapas de reação de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador Ni(4,82%)/γ-Al ₂ O ₃ ; T=1023, 15K - 1123, 15K; P=1 atm	74
Tabela 11 – Ordem de grandeza das funções objetivas definidas no processo de otimização	74
Tabela 12 – Parâmetros cinéticos da literatura	77
Tabela 13 – Energia de Ativação aparente e fator de frequência. Etapas de reação de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador Ni(4,82%)/γ- Al ₂ O ₃ ; T=1023, 15K - 1123, 15K; P=1 atm	80
Tabela 14 – Características do reator de leito fluidizado, catalisador e fluido gasoso	89
Tabela 15 – Características do escoamento sob condições de fluidização	90
ções de fluidização	91
Tabela17 – Valores do módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa	95

LISTA DE TABELAS ANEXO A

	Pág.
Tabela 1 – Parâmetros da Viscosidade da Mistura Gasosa	122
Tabela 2 – Dados da Esfericidade da Partícula	127

LISTA DE TABELAS ANEXO B

Tabela 1– Balanço de massa experimental dos reagentes de produtos da reforma do metano com dióxido de carbono.. Condições : $M_{cat}= 0,13g$, $P= 1atm$, $T= 1.023, 15K$.	150
Tabela 2 - Dados experimentais no modelo obtido a partir da reação de reforma do metano com dióxido de carbono em $T=1023, 15K$ sob condições atmosféricas.	151
Tabela 3 - Balanço de massa experimental dos reagentes de produtos da reforma do metano com dióxido de carbono.. Condições : $M_{cat}= 0,13g$, $P= 1atm$, $T= 1.073, 15K$.	152
Tabela 4- Dados experimentais no modelo obtido a partir da reação de reforma do metano com dióxido de carbono em $T=1073, 15K$ sob condições atmosféricas.	153
Tabela 05 - Balanço de massa experimental dos reagentes de produtos da reforma do metano com dióxido de carbono.. Condições : $M_{cat}= 0,13g$, $P= 1atm$, $T= 1123, 15K$.	155
Tabela 06- Dados experimentais no modelo obtido a partir da reação de reforma do metano com dióxido de carbono em $T=1123, 15K$ sob condições atmosféricas.	156

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 - Exploração de Gás Natural no Brasil, - Reservas 1965-2002.	4
Figura 2 - Distribuição da produção de Gás Natural por estado brasileiro.	4
Figura 3- Unidade de Processamento de Gás Natural – (UPGN).	5
Figura 4 - Diagrama esquemático de fluxo do reator.	13
Figura 5 - Perfil de redução da formação de coque do Ni/Al ₂ O ₃ diante do promotor de óxido de césio em função da temperatura.	20
Figura 6 - Perfil da redução da deposição de carbono sobre o (Ni/γ-Al ₂ O ₃), (Ni/α-Al ₂ O ₃), (Ni/SiO ₂), (Ni/MgO), para a reação do CH ₄ e CO ₂ a 700°C a 1atm de pressão durante 20 horas.	20
Figura 7 – Suporte do tipo alumina (Ni/γ-Al ₂ O ₃) em forma de pellets.	21
Figura 8 – Suporte do tipo alumina (Ni/γ-Al ₂ O ₃) em forma de anel de rashing.	22
Figura 9 - Diagrama esquemático para os sistemas de transmissão de energia química (Chemical energy transmission systems - CETS) .	24
Figura 10 – Composição de equilíbrio dos componentes da reforma do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de níquel suportado em SiO ₂ . Condições: GHSV=3300/h, P=1 atm, CH ₄ :CO ₂ =1:1, T=400°C-1000°C.	27
Figura 11 – Composição de equilíbrio dos componentes da reforma do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de níquel suportado em SiO ₂ . Condições: GHSV=3300/h, P=10 atm, CH ₄ :CO ₂ =1:1, T=400°C-1000°C. Edwards & Maitra, 1995	28
Figura 12 - Produtos gerados pela reforma do metano e pelo gás de síntese. Aparício et al., 2000	29
Figura 13 – Esquema representativo do mecanismo passo a passo de reforma do metano com dióxido de carbono suportado em sílica. Aparício et al., 2000.	33

Figura 14 – Esquema representativo do mecanismo passo a passo de reforma do metano com dióxido de carbono suportado em gama alumina. Aparício et al., 2000.	35
Figura 15 – Esquema simplificado das rampas de temperatura aplicadas ao pré-tratamento térmico da alumina.	40
Figura 16 – Sistema formado por micro reator de quartzo, do tipo leito fixo, forno elétrico marca Lindberg Blue-M equipado com programador linear de temperatura, conjunto de controladores de fluxo mássico de gás (Coleparmer).	41
Figura 17 – Vista do micro-reator do tipo leito fixo no forno elétrico aberto marca Lindberg Blue-M.	41
Figura 18 – Pellets de alumina, na solução de níquel.	43
Figura 19 – Conjunto que compõe o rota evaporador.	44
Figura 20 – Esquema representativo das etapas térmicas de preparação do catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃ .	45
Figura 21 – Conjunto composto do sistema de análise dos resultados, cromatográficos de condutividade térmica e saída de dados <i>on-line</i> .	48
Figura 22 – Conjunto representativo do sistema de análise dos resultados composto de cromatógrafo de condutividade térmica, saída de dados e impressora.	49
Figura 23 – Micro reator de quartzo inserido no forno elétrico marca Lindemberg Blue-M.	49
Figura 24 – Sistema representativo do reator de leito fluidizado borbulhante (RLFB).	59
Figura 25 – Análises em difratograma de raio-X (DRX) do sistema Ni (4,82)/ γ -Al ₂ O ₃ , para o catalisador pós-reação e suporte γ -Al ₂ O ₃ nas temperaturas de 1023, 15K a 112, 15K, $M_{cat}=0,13g$ e pressão atmosférica.	64

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...

Figura 26 – Cromatograma típico da mistura gasosa composta por produtos de processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Cat.=Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023, 15K; P= 1atm. Coluna Poropak-Q; T_{col}=70°C. 65

Figura 27 - Cromatograma típico da mistura gasosa padrão composta pelos principais gases de reforma do metano com dióxido de carbono; T= 1023, 15K; P= 1atm. Coluna Poropak-Q; T_{col}=70°C. 66

Figura 28A. – Composição mássica da mistura de reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023, 15K; P= 1atm; τ =1800s. 68

Figura 28B. – Composição mássica da mistura de reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1073, 15K; P= 1atm; τ =1800s. 68

Figura 28C – Composição mássica da mistura de reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1123, 15K; P= 1atm; τ =1800s. 69

Figura 29 – Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração dos reagentes CH₄ e CO₂, e dos produtos CO, H₂ e H₂O sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023, 15K; P= 1atm; m_{cat}=0,13g e razão molar de CO₂/CH₄=1,5. 75

Figura 30 - Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração dos reagentes CH₄ e CO₂, e dos produtos CO, H₂ e H₂O sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1073, 15K; P= 1atm; m_{cat}=0,13g e razão molar de CO₂/CH₄=1,5. 75

Figura 31 - Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração dos reagentes CH₄ e CO₂, e dos

produtos CO, H₂ e H₂O sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1123, 15K; P= 1atm; m_{cat}=0,13g e razão molar de CO₂/CH₄=1,5. 76

Figura 32 – Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração do CH₄ e CO₂ sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023, 15K; 1073, 15K; 1123, 15K, P= 1atm; m_{cat}=0,13g e razão molar de CH₄/CO₂=1,5. 78

Figura 33 – Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração do CO sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023, 15K; 1073, 15K; 1123, 15K, P= 1atm; m_{cat}=0,13g e razão molar de CH₄/CO₂=1,5. 78

Figura 34 - Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração do H₂ sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023, 15K; 1073, 15K; 1123, 15K, P= 1atm; m_{cat}=0,13g e razão molar de CH₄/CO₂=1,5. 79

Figura 35 – Correlações de Arrhenius e Vant'Hoff para as etapas das reações da reforma do metano com CO₂. Catalisador Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023, 15K; 1073, 15K; 1123, 15K, P= 1atm. 80

Figura 36 – Rendimento molar de produção em gás de síntese no processo de reforma. Catalisador Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023. 15K - 1123, 15K; P= 1atm. 83

Figura 37 – Rendimento molar da produção de hidrogênio no processo de reforma. Catalisador Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023. 15K - 1123, 15K; P= 1atm. 83

Figura 38 – Seletividade molar em gás de síntese no processo de reforma. Catalisador Ni (4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023. 15K - 1123, 15K; P= 1atm. 84

Figura 39 - Seletividade molar em hidrogênio no processo de reforma. Catalisador Ni (4,82%)/ γ -Al ₂ O ₃ ; T=1023. 15K - 1123, 15K; P= 1atm.	84
Figura 40 – Reator de leito fluidizado.	87
Figura 41 - Reator de leito fluidizado.	88
Figura 42 – Montagem e instalação o reator de leito fluidizado.	88
Figura 43 – Acessórios do reator de leito fluidizado, composto do módulo de fluxo mássico, misturador e desumidificador de gases.	89
Figura 44 – Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO ₂ em reator de leito fluidizado, fase bolha. Condições: m _{cat} = 224.74g; P= 1atm, CH ₄ :CO ₂ = 1:1,5; Temperatura= 1023, 15.15K.	98
Figura 45 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO ₂ em reator de leito fluidizado, fase bolha. Condições: m _{cat} = 224.74g; P= 1atm, CH ₄ :CO ₂ = 1:1,5; Temperatura= 1073, 15.15K.	98
Figura 46 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO ₂ em reator de leito fluidizado, fase bolha. Condições: m _{cat} = 224.74g; P= 1atm, CH ₄ :CO ₂ = 1:1,5; Temperatura= 1123, 15.15K.	99
Figura 47 – Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO ₂ em reator de leito fluidizado. Condições: m _{cat} = 224.74g; P= 1atm, CH ₄ :CO ₂ = 1:1,5; Temperatura= 1023, 15.15K.	99
Figura 48 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO ₂ em reator de leito fluidizado. Condições: m _{cat} = 224.74g; P= 1atm, CH ₄ :CO ₂ = 1:1,5; Temperatura= 1073, 15.15K.	100
Figura 49 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO ₂ em reator de leito fluidizado. Condições:	

$m_{cat} = 224.74\text{g}$; $P = 1\text{atm}$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1,5$; Temperatura= 1.123, 15.15K.	100
--	-----

LISTA DE FIGURAS ANEXO A

Figura 1 - a,b,c,d,e,f. - Esquema representativo de um leito fluidizado.	113
Figura 2 - Esquema representativo do equilíbrio de forças, num leito fluidizado.	
	114
Figura 3 - Queda de pressão contra velocidade do fluido para os leitos empacotado e fluidizado.	116
Figura 4 – Valor da esfericidade da partícula.	128
Figura 5(a): Tipos de leitos e alturas do leito Fluidizado.	131
Figura 5(b): Modelo da distribuição de vazio no leito.	132
Figura 6 – Características e comportamento da fluidização.	134
Figura 7- Relação entre U_t/U_m .	136
Figura 8 – Influência do tipo de distribuidor na fluidização.	139
Figura 9 – Determinação do coeficiente de orifício C_d ‘ para abertura do distribuidor < 10.	140
Figura 10 – Correlação para determinação do diâmetro da bolha.	142
Figura 11 – Aspecto do movimento dos sólidos e do gás vistos no interior do leito fluidizado.	145
Fig.12. – Determinação de α através do diâmetro da partícula.	146
Figura 13- O tipo de distribuidor e a velocidade superficial de fluidização determinam o tamanho da bolha.	148
Figura 14- Relação entre as velocidades da bolha e mínima de fluidização U_b e U_{mf}	149

LISTA DE SÍMBOLOS

GN	Gás Natural
BFB	Reator de leito fluidizado (Bubbling Fluidized Bed)
H_t	Altura do leito do reator fluidizado (mm)
D_{int}	Diâmetro interno do reator (mm)
U_o	Velocidade superficial do leito fluidizado (m/s)
U_{mf}	Velocidade mínima de fluidização do leito fluidizado (m/s)
Q_{max}	Vazão máxima volumétrica (m^3/s)
d_p	Diâmetro da partícula (m)
μ	Micra, equivalente a 10^{-6} m, ou viscosidade (cP)
m_{cat}	Massa de catalisador (g)
atm	Atmosfera (atm)
TCD	Cormatógrafo de condutividade térmica (Thermal Conductivity Detector)
ΔL	Variação de comprimento (m)
FE	Força de empuxo (N/m^2)
M_f	Massa de fluido (g)
ρ_f	Massa específica do fluido (g/cm^3)
V_L	Volume do leito (cm^3)
ε_L	Fração de vazio do leito
g	Aceleração da gravidade (m/s^2)
ΔP	Perda de pressão (atm)
S_L ou A	Área da secção transversal do leito (m^2)
ρ_p	Massa específica da partícula (g/cm^3)
H_L	Altura do leito na região de leito empacotado (m)
U	Velocidade (m/s)
\emptyset_s	Esfericidade da partícula
ρ_g	Massa específica do gás (g/cm^3)
ε_{mf}	Fração de vazio à fluidização incipiente
Ar	Número adimensional de Arquimedes
R_{ep}	Número de Reynolds da partícula
R_{emf}	Número de Reynolds da partícula à altura mínima de fluidização
D_p	Diâmetro da peneira (m)
D_v	Diâmetro volumétrico da peneira
M_j	Fração de massa de partícula coletada numa peneira
X_i	Média aritmética de peneiras adjacentes
Fr	Número de Froud
U_{mb}	Velocidade mínima de bolhamento (m/s)
F	Fração de pós
H_{mf}	Altura mínima de fluidização (m)
U_{ms}	Velocidade de saída do gás (m/s)
D_L	Diâmetro do leito (m)
Q_{mf}	Vazão do gás através da fase da emulsão (m^3/s)
Q_b	Vazão do gás através da fase da bolha (m^3/s)
Q	Vazão volumétrica (m^3/s)
ε_b	Fração de leito ocupado pela bolha

x

U_b	Velocidade média de subida de uma bolha (m/s)
Q_b	Taxa de fluxo da bolha visível (nº bolhas /s)
d_b	Diâmetro da bolha (m)
N	Densidade de orifícios no distribuidor (nº de orifício /área)
$d_{b\max}$	Diâmetro máximo da bolha (m)
U_t	Velocidade terminal (m/s)
TDH	Zona de desprendimento
d_{bvs}	Diâmetro volumétrico equivalente de uma bolha na superfície
M_b	Massa de sólidos total no leito (g)
M_{ib}	Fração de massa do leito com tamanho x_i
R_i	Taxa instantânea de perda de sólidos
K_{ih}	Taxa de elutriação constante
K_i	Constante de equilíbrio de uma reação i
K_{pi}	Constante de pressão de uma reação i
v_i	Somatório dos coeficientes estequiométricos de uma reação i
P_j	Pressão de um reação j (atm)
P_M	Peso molecular (g/mol)
pH	Potencial Hidrogeniônico
P_f	Ponto de fusão
\emptyset	Diâmetro de um pélet de alumina (m)
s	Segundo (s)
h	Hora (h)
L	Litro (L)

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.0 – INTRODUÇÃO

A possibilidade de valorização catalítica do gás natural (GN) recebe contribuição através do desenvolvimento da reforma do metano pelo dióxido de carbono, tendo em vista a produção do gás de síntese ($\text{CO}+\text{H}_2$). Nos últimos anos, o gás natural tem recebido crescente atenção como matéria-prima-para a indústria química e petroquímica. O gás de síntese, pode ser usado para a produção de metanol, em oxo-sínteses, e na síntese de Fischer-Tropsch.

Após a remoção do monóxido de carbono, o gás de síntese também provê hidrogênio para a síntese da amônia, e hidrogenações (De Groote & Froment, 1996).

A disponibilidade crescente do gás natural, bem como a necessidade de aproveitamento do dióxido de carbono efluente industrial, principalmente das indústrias sucro-alcooleiras e termelétricas, pressionam no sentido da operacionalização de processos de transformação destas espécies química. Produtos químicos de interesse comercial e energético compõem resultados potenciais envolvidos nas etapas do processo de reforma do metano com dióxido de carbono.

Catalisadores de níquel têm sido empregados em testes experimentais de aplicação dos processos de reforma, com suportes do tipo: alumina, sílica, zircônio, óxido de titânio, óxido de magnésio, zeólicas e *perovskitas* (Wang & (Max) Lu, 1996; Edwards & Maitra, 1995; Nakamura & Uchijima, 1993; Gadalla & Bower, 1988; Zahng & Verykios, 1995; e Santos, 2002).

Efeitos de desativação destes catalisadores têm constituído desafios, estimulando iniciativas para a realização de seus efetivos funcionamentos, buscando-se reduzir formações de coque, sinterizações ou presenças de espinélios (Zhang & Verykios, 1994; Seshan et al., 1994). Exemplos típicos de formação de carbono ocorrem com diferentes catalisadores, os quais estão apresentados em ordem crescente, relativo as suas capacidades de formação de coque: $\text{Ni} >> \text{Pt} > \text{Ru}$. Isto sugere que os metais nobres apresentam menos probabilidades de formação de carbono. O rutênio e o ródio são em particular,

catalisadores altamente efetivos para a reforma do metano com dióxido de carbono com reduzida formação de coque (Rostrup & Nielsen, 1974).

Operações de processos industriais de reforma recorrem ao uso de reatores de leito fixo, submetidos a inconveniências inerentes às condições de elevadas temperaturas de reação, as quais acentuam os efeitos de desativação do catalisador. Nestas condições, estes reatores estão sujeitos a funcionamentos em regimes difusivos, os quais se tornam mais severos sob os citados efeitos. Situações decorrentes destas constatações podem ser testadas através de operações com reatores de leito fluidizado, no sentido de se aplicar procedimentos que garantam uniformidades de temperatura e transferência de massa em processo e funcionamentos mais próximos do regime cinético-químico.

No presente trabalho é dada seqüência à aplicação de um catalisador de níquel preparado e avaliado previamente. As avaliações experimentais permitem a proposição de mecanismos para o processo, servindo de base à formação de leis cinéticas, as quais, ajustadas, garantem as estimativas dos parâmetros cinéticos relativos às etapas de reação de reforma. Prevendo-se a reforma do gás natural com este catalisador, simula-se a operação do processo em um reator de leito fluidizado projetado, modelado e instalado. Aplicam-se condições operacionais pertinentes ao catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃, procedendo-se à quantificação de perfis de concentração dos reagentes e dos produtos e seletividades do (H₂) e da mistura (CO/H₂) sob a dependência da temperatura.

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...

CAPÍTULO 2
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.0 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - GÁS NATURAL (GN)

O gás natural (GN) é uma mistura de hidrocarbonetos, formada basicamente pelo metano, etano e propano. 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 tetraédrica e apolar, sendo encontrado em jazidas de petróleo ou em bolsões de gás, mesmo em regiões não-petrolíferas. Durante o processo de formação das jazidas de carvão na natureza, ocorre, simultaneamente, a formação do metano, o qual fica retido nos interstícios do carvão. Na fase de exploração do carvão nas minas, o metano é liberado e mistura-se com o ar, formando uma combinação muito explosiva conhecida pelo nome de grisu (A energia do gás natural, 2004).

O gás natural é definido como um combustível gasoso, composto por uma mistura de hidrocarbonetos leves que à temperatura ambiente e pressão atmosférica permanece no estado gasoso. Na natureza, ele é encontrado acumulado em rochas porosas no subsolo, freqüentemente acompanhado por petróleo, constituindo assim, o que se chama de reservatório.

No Brasil, a produção do gás natural começou a despontar na década de 1970, período em que se agravou a crise do petróleo no Oriente Médio, e consequentemente, gerou um despertar mundial para a crise energética. A Figura 1 mostra que a partir de 1965, já se pensava na exploração de gás natural no Brasil, mas de forma ainda muito incipiente, tendo esse processo começado pelo Estado da Bahia. O grande incremento nas explorações de gás natural só ocorreu, com a descoberta da bacia de Campos no Estado do Rio de Janeiro.

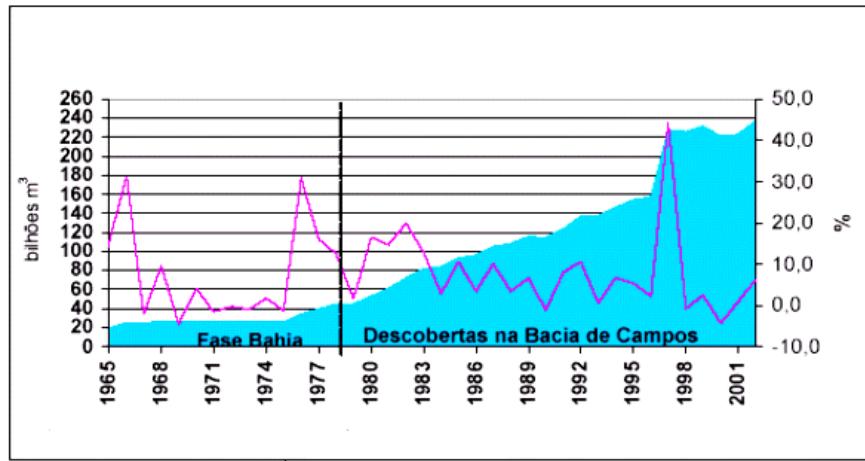


Figura 1 - Exploração de Gás Natural no Brasil - Reservas 1965-2002 – ANP, 2002.

O gráfico da Figura 2 mostra a participação dos estados brasileiros na produção de gás natural, onde o destaque fica para o Estado do Amazonas, que aparece com uma fatia de aproximadamente 20% da produção nacional, seguido do Nordeste brasileiro, tendo a Bahia, empatada tecnicamente com o Estado do Rio Grande do Norte.

Os difíceis acessos às regiões amazônicas fazem com que todo gás natural produzido naquela região, seja reinjetado em poços, ou simplesmente queimado.

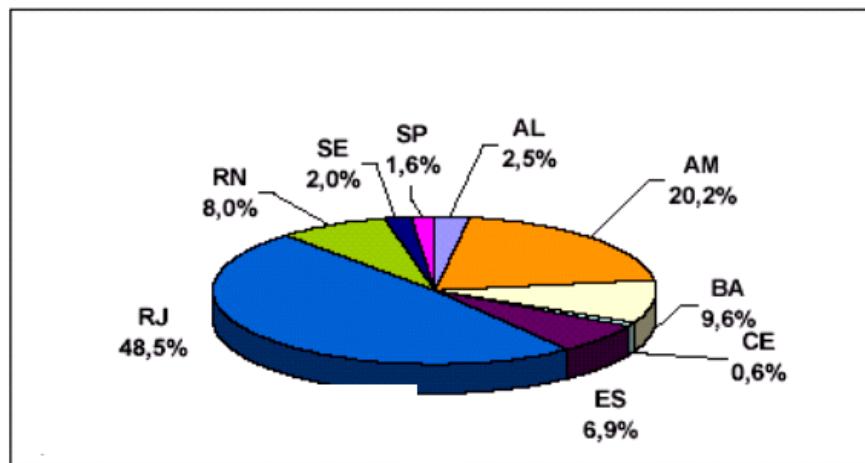


Figura 2 - Distribuição de gás natural por estado brasileiro – ANP, 2002.

O gás natural contém entre 70% a 98% de metano, com altos teores de hidrocarbonetos, que variam de etano a hexano, que estão presentes em quantidades de no máximo 16% todos juntos, também pode ter nitrogênio e dióxido de carbono, como diluentes, estimados em no máximo 15%. Dependendo da localização da jazida, algumas reservas também contêm moléculas de enxofre presentes como ácido sulfídrico (H_2S). Acredita-se que o gás natural venha ser o mais precioso combustível fóssil, superando o próprio petróleo no presente século, (Ross et al., 1996).

O gás natural é classificado em duas categorias: gás associado e gás não-associado. O gás associado é aquele que no reservatório está dissolvido no óleo ou sob a forma de uma camada de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada basicamente pela produção de óleo. Gás não-associado é aquele que no reservatório está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. Neste caso, só se justifica comercialmente produzir gás. A Figura.3 mostra uma unidade de processamento de gás natural (UPGN). O gás natural bruto que chega à unidade de processamento entra na coluna de processamento, onde o gás natural puro sai pelo topo da mesma, e pela base saem as frações pesadas que serão comprimidas, e enviadas para a coluna de fracionamento, ou destilação gasosa, onde pelo topo sai o gás GLP, gás liquefeito do petróleo, onde pela base descarregase a gasolina natural.

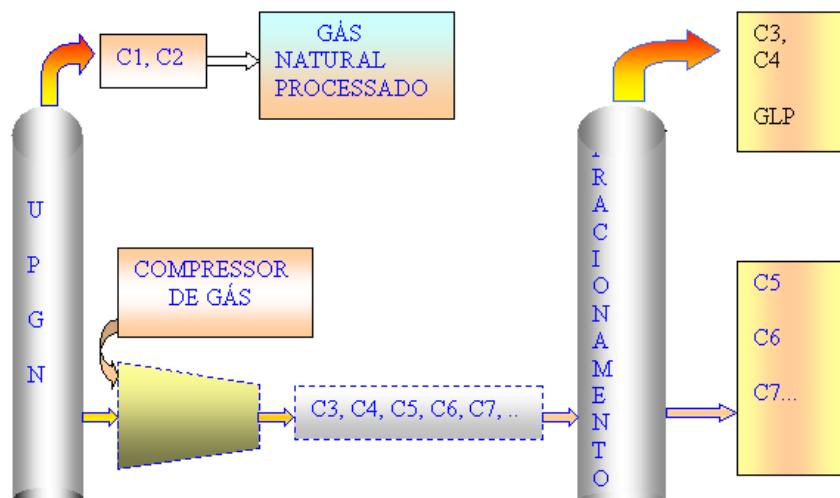


Figura 3- Unidade de Processamento de Gás Natural – (UPGN)

2.2- Disponibilidade e uso do gás natural

O metano é o principal componente da maioria das reservas de gás natural do mundo, atualmente vem sendo usado para aquecimento tanto domiciliar, como industrial, e mais recentemente para a geração de energia elétrica. Em muitos aspectos, o metano é um combustível ideal para estes propósitos, devido primeiramente, a sua disponibilidade na maioria dos centros de distribuição de derivados de petróleo, e em segundo, devido a sua fácil purificação a partir da remoção de compostos de enxofre, nitrogênio e dióxido de carbono. Entre os hidrocarbonetos, o metano é o mais utilizado para combustão, gerando em relação a outros combustíveis uma quantidade de dióxido de carbono menor. A Tabela 1 fornece a composição média dos diferentes tipos de gás natural.

Tabela 1 - Composição típica do gás natural – ANP, 2002

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

2.3 - Principais fontes do dióxido de carbono

A maior fonte de emissão de CO₂ no planeta, é sem dúvida alguma, a exaustão automobilística. Devido a sua grande dispersão e mobilidade, a produção de CO₂ é de difícil controle, prejudicando iniciativas de reciclagem a partir deste tipo de fonte. Existem várias fontes que contribuem de forma muito significativa para a emissão de CO₂ na atmosfera terrestre. Entre as principais categorias geradoras de CO₂, estão as seguintes fontes:

- geração de eletricidade e geração de calor para a indústria;
- exaustão automobilística;
- combustão;
- processos metalúrgico e siderúrgico na produção de ferro e aço;
- processos fermentativos;
- produção de cimento e síntese da amônia.

Edwards & Maitra (1995) avaliaram que a atmosfera contém uma quantidade estimada de 2.750 Gton de CO₂, estimando em 1990 a produção mundial de CO₂ a partir de fontes antropogênicas. Estas fontes situam-se nas ordens de grandeza expressas na Tabela 2. (Edwards et al., 1995).

Tabela 2 – Fontes antropogênicas mundiais de produção de CO₂ (Edwards, 1995).

Fontes	Quantidades (Gton)
Carvão	9,00
Petróleo	9,40
Gás Natural	3,60
Combustíveis Fósseis totais	22,00
Manufatura de Cimento	0,60
Desflorestamento e exploração da terra	7,40
Total	30,00

2.4 - Uso do dióxido de carbono

As formas de uso do dióxido de carbono não se comparam com os seus tipos de emissão. As principais formas de uso do CO₂ são as do manufaturamento de produtos químicos fertilizantes, preservação de alimentos, recuperação secundária do petróleo e outros usos de menor significância, como gás inerte e gás anti-incêndio (Edwards & Maitra, 1995). Adicionalmente, o dióxido de carbono pode ser reciclado e consumido, em novas rotas, para a produção de um número expressivo de produtos químicos, mas estas aplicações são consideradas insignificantes perante a magnitude da produção mundial de dióxido de carbono.

O principal problema na utilização do CO₂ em alguns processos químicos é que sua aplicação requer uma grande quantidade de energia. Considerando-se que a maioria destes processos lançam mão de combustíveis fósseis para a obtenção de seus produtos, e que essas fontes de combustíveis fósseis normalmente requerem muito menos energia do que o CO₂, fica portanto, difícil de equalizar o balanço de consumo do CO₂, frente à sua produção.

O CO₂ como matéria-prima para a produção de muitos produtos orgânicos, tem suscitado novas opções, tais como (Aresta, 1993):

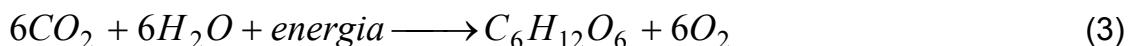
- gaseificação do carvão,



- reforma do metano,



- intensificação da fotossíntese,



No caso da reforma, a reação produz um gás de síntese com razão de 1:1 de H₂/CO, adequado para o processo de oxo-síntese, como é o caso da produção de metanol, produzindo-se 0,67mol, por cada mol de CO₂ consumido.

2.5 - Produtos do gás natural geração e aplicação

O gás de síntese, também chamado de *syngas*, é o principal produto da reforma do gás natural com o dióxido de carbono, constituído de uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, apresenta-se como uma das mais ricas fontes de matérias-primas da indústria química de síntese.

2.5.1 - Aplicação do gás de síntese

A partir de diferentes razões da mistura de H₂/CO, pode-se obter uma grande variedade de produtos (Kirk & Othmer, 1993). O gás de síntese produzido a partir de três diferentes reações, tendo o metano como reagente principal, pode servir às aplicações relacionadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Aplicações do gás de síntese. Kirk & Othmer, 1993.

Reação	Razão H ₂ /CO	Aplicação
CH ₄ + CO ₂ ↔ 2CO + 2 H ₂	1:1	Oxo-Álcoois, Policarbonetos, e Formaldeídos
CH ₄ + CO ₂ ↔2CO + 2H ₂	2:1	Metanol
CH ₄ + 1/2O ₂ ↔CO + 2H ₂	2:1	Metanol
CH ₄ + H ₂ O ↔CO + 3H ₂	3:1	Hidrogênio e Amônia

No final da década de 1990, Armoro (1999), levantou previsões de que o hidrogênio iria se tornar a maior fonte de energia do futuro. De fato, o hidrogênio

revela-se cada vez mais importante na formação de derivados do gás de síntese, e para fins energéticos.

Além do hidrogênio molecular ser um combustível de queima limpa, pode oferecer importante significativa redução das emissões de NOx, CO e CO₂, produtos efluentes da queima de combustíveis fósseis.

O hidrogênio é largamente utilizado na produção de intermediários químicos nas indústrias de alimento, indústria química e principalmente em refinarias de petróleo. No caso das refinarias de petróleo, é extremamente necessário nos processos de dessulfurização, hidrotratamento e hidrocraqueamento. Na produção de compostos químicos o hidrogênio é especialmente utilizado na síntese da toluenoidina, síntese da amônia, e síntese do metanol, em aplicações correntes em indústrias farmacêuticas e em hidrogenação de um modo geral (Armoro, 1999).

2.5.2 - Geração do gás de síntese

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

- oxidação parcial catalítica e não catalítica do metano;
- reforma a vapor de água;
- reforma catalítica auto térmica;
- reforma seca.

2.5.2.1 – Oxidação parcial não catalítica

Produções industriais de hidrogênio por oxidação parcial não catalítica do metano, utilizam uma mistura de oxigênio e gás natural, pré-aquecida, misturada e queimada em fornos de elevadas temperaturas.

Na ausência de algum tipo de catalisador, as temperaturas de operação do reator são muito elevadas ($\approx 1100^{\circ}\text{C}$), de modo a alcançar a conversão completa do

metano. Assim, para converter o metano nestas condições de temperatura, o custo energético se torna muito elevado, além do que, o oxigênio de alimentação deverá estar puro, o que também onera o processo.

2.5.2.2 - Oxidação parcial catalítica do metano

A produção de hidrogênio sempre recorreu à reforma convencional do gás natural com vapor de água. Por se tratar de um processo com alto custo energético, exaustivos trabalhos têm sido desenvolvidos no sentido da operação de processos menos onerosos e de opções mais atrativas (Peña, 1996). Atualmente, o processo da reforma catalítica do gás natural tem seguido as tendências tecnológicas adotadas pela via de reforma seca e da oxidação parcial catalítica para a obtenção do gás de síntese.

A oxidação parcial catalítica do gás natural situa-se como um processo mais econômico. Justifica-se pela aplicação de quantidades mínimas de vapor, quando se obtém os rendimentos necessários de H_2/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, visto que, pode operar a temperaturas mais baixas do que aquele processo ($T < 980^\circ C$) e sob pressões que variam entre 10 atm e 80 atm, em condições catalíticas e sob excesso estequiométrico de oxigênio.

2.5.2.3 - 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. A matéria-prima do processo da reforma é usualmente o gás natural, ou

destilados voláteis das refinarias de petróleo. Misturam-se estes reagentes com vapor de água, dentro do reator, em contato com o catalisador de níquel suportado em α -alumina. A temperaturas suficientemente altas (800°C-980°C), os hidrocarbonetos e vapor produzem uma mistura de hidrocarbonetos parcialmente reagidos, monóxido de carbono e hidrogênio. O dióxido de carbono também está presente nesta mistura gasosa como produto, assim como ocorre a reação água-gás *shift* simultaneamente.

Em escala industrial, a reforma é realizada em reator de leito fixo catalítico. Uma grande quantidade de calor é necessária para a reação da reforma, provida geralmente, através de operação em fornos. As condições operacionais dependem dos fins a que se destina o gás de síntese, de forma que a temperatura de operação varia entre 700°C e 980°C, dependendo da finalidade, e a pressão situa-se em torno de 2MPa-3Mpa, com composições variando nas proporções de 3:1-5:1 vapor/metano.

Existe atualmente, um novo conceito de reator multifuncional para a reforma a vapor, chamado de CATFORMING que combina membrana permeável de hidrogênio e leito fluidizado circulante operando em altas temperaturas, objeto de estudo da Chemical Reactor Center-CREC da Universidade de Western Ontario (El Sol et al., 2002).

Na Figura 4 (reator-catforming), percebe-se que a membrana seletiva de hidrogênio está disposta na região secundária do reator que é dividido em duas regiões. A região primária é composta de um tubo concêntrico, por onde entram as correntes de alimentação de metano e vapor, a parte externa do tubo servindo de caldeira. Na região secundária, tem-se a saída de hidrogênio continuamente por difusão através da membrana seletiva. Pela base do reator, ocorre a saída do gás de síntese, que é separada do coque por meio de um ciclone.

Simultaneamente, tem-se a alimentação de gás com o catalisador em suspensão, com a reação de gás *shift* ocorrendo na base do reator. A remoção do hidrogênio promove a conversão do metano a valores muito acima do normal, favorecendo a seletividade do catalisador.

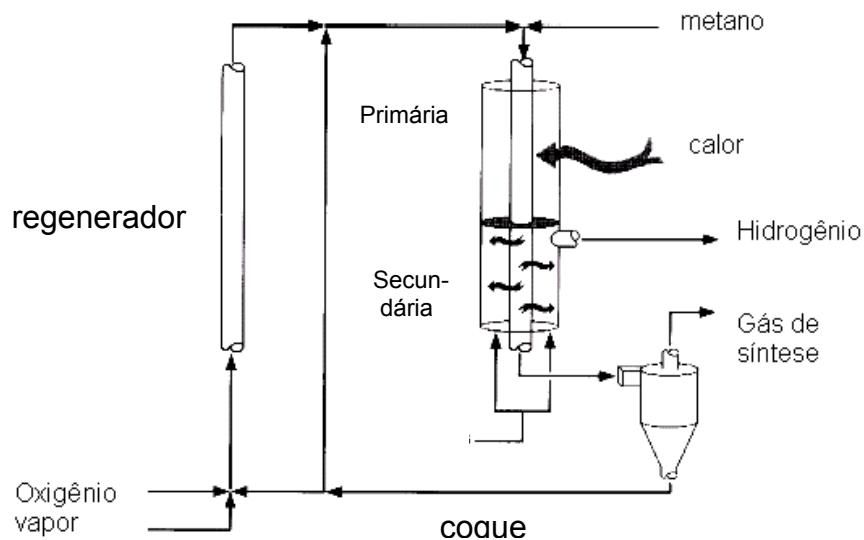


Figura 4 - Diagrama esquemático de fluxo do reator. - El Sol et al., 2002.

Durante o processo da reforma a vapor, o coque pode ser formado por dois mecanismos. Quando os reagentes gasosos estão longe de atingir o equilíbrio químico, o coque irá ser formado via coqueificação química. Quando os reagentes gasosos estão perto de atingir o equilíbrio químico, o coque irá ser formado por um processo tipo grafite, coqueificação física, e estará atingindo o predito equilíbrio químico.

Na reforma a vapor convencional em reator tubular, a formação de coque por outros mecanismos são evitados. Neste processo, a formação de coque é induzida a ocorrer por processo cinético, de modo que uma fração de coque possa ser regenerada. Após a regeneração, o catalisador é pré-aquecido e re-injetado na seção secundária do reator.

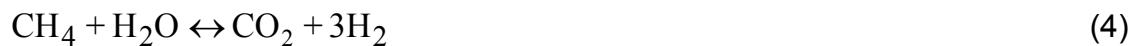
Vários estudos têm sido realizados sobre os aspectos deste processo, incluindo:

- desenvolvimento de catalisadores adequados (EL Solh et al., 2002);
- desenvolvimento de membranas adequadas (Jarosch & De Lasa, 201);
- coleção de dados sobre a coqueificação catalítica;
- estudo do efeito do tempo na efetividade do catalisador na reforma;
- coleção de dados sobre a taxa de reação e de modelagem cinética da reforma (Jarosch, 2000).

2.5.2.4 - 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, componente que terá sempre destaque em todo o processo de reforma.

As etapas reacionais do processo têm como principais reações a reforma a vapor de água, e a reação gás shift, assim quantificadas:



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). O conceito de que a reação de reforma a vapor é de primeira ordem, tomando o metano como referência, é normalmente aceita, exceto por AL-Ubaid & WOLF (1987, 1988), que afirmam que a ordem da reforma a vapor é de segunda ordem com relação ao metano e a água.

2.5.2.5 - 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, e foi desenvolvida inicialmente por Topsoe (1950). 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 $\text{CH}_4 + \text{O}_2$ e $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Primeiro passam por uma zona de queima e posteriormente por uma zona catalítica. O processo opera em temperatura elevada,

em torno de 2000°C na zona de combustão, e variam entre 1000°C e 1200°C, na zona catalítica.

2.5.2.6 - 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 primário, onde ocorrem as reações de reforma a vapor e seca, e outro secundário, onde ocorre a oxidação parcial do metano não reagido. As condições de operação deste processo são de aproximadamente 40atm de pressão e 700°C de temperatura.

2.6 - Reações e considerações termodinâmicas do processo de reforma

Os aspectos termodinâmicos relativos às reações envolvidas na reforma do gás natural são de grande relevância, tendo em vista a grande termicidade do processo como um todo.

Edwards & Maitra (1995) observaram que a reforma do metano com dióxido de carbono envolvem reações altamente endotérmicas, as quais apresentam características termodinâmicas e de equilíbrio similares à reação de reforma mais empregada industrialmente, isto é, a reforma do metano com vapor de água. No processo industrial, opera-se com um produto que possui uma mistura de H₂/CO, numa relação maior do que aquela praticada na reforma do CH₄ com CO₂ (Wang & Lu, 1996).

2.6.1 – Reações do processo de reforma seca do metano pelo dióxido de carbono

A reação global da reforma do metano é altamente endotérmica e é igualmente favorecida por baixas pressões, mas requer altas temperaturas. Na seqüência estão equacionadas as principais etapas envolvidas no processo, destacam-se seus calores de reação e suas energias livres sob dependência da temperatura.

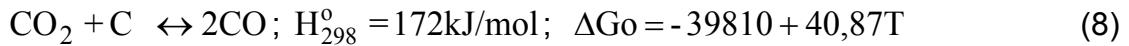
A reação global de reforma seca, assim se apresenta:



A reação reversa de gás shift ocorre no processo como uma reação paralela, em meio homogêneo gasoso e é descrita da seguinte forma:



Sob condições estequiométricas próprias da reforma do CO_2 , o consumo do carbono depositado ocorre segundo a reação de Boudouard, assim descrita:



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



A variação da energia livre padrão de Gibbs é empregada para calcular a temperatura mínima de operação da reforma do CO_2 e do craqueamento do metano, nas condições normais de pressão e temperatura (CNTP), igualmente estima-se a

temperatura máxima limite das reações reversas de gás *shift* e de Boudouard. A Tabela 4 abaixo apresenta os valores destas temperaturas e características das reações quanto às suas termicidades. Assumindo $\Delta G^\circ = 0$, encontram-se a máxima ou a mínima temperatura nas quais cada uma das reações acima corre espontaneamente, sob condições estabelecidas de equilíbrio.

Tabela 4 – Características termodinâmica das etapas do processo de reforma. Wang & Lu, 1996

Reação	ΔG°	Tmin (°C)	Tmáx.(°C)
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	$\Delta G^\circ = 61770 - 67,32T$	644,45	∞
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$	$\Delta G^\circ = -8545 + 7,84T$	-----	816,77
$\text{CO}_2 + \text{C} \leftrightarrow 2\text{CO}$	$\Delta G^\circ = -39810 + 40,87T$	-----	700,91
$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$	$\Delta G^\circ = 21960 - 26,45T$	557,09	∞

Wang & Lu (1996), basearam-se nestes cálculos termodinâmicos para demonstrar que a reação CH_4/CO_2 pode ocorrer acima de 644,4079°C, acompanhada da reação de decomposição do metano por craqueamento ($T > 557,09^\circ\text{C}$). Por outro lado, observa-se que acima de 816,77°C, a reação reversa de gás *shift*, reação 07, não pode ocorrer espontaneamente. O mesmo ocorre com a reação reversa de Boudouard (reação 08), para temperaturas acima de 700,91°C, o que significa dizer que o CO_2 como reagente consumiu o carbono reativo presente, isto é, o carbono que adsorveu por natureza física na superfície do catalisador. A deposição de carbono dependerá da temperatura do processo, bem como da natureza do suporte envolvido na reação. É de importância capital para a operacionalização de reação da reforma seca, observar que, no momento em que o reator está sendo aquecido não se deve ter nenhuma molécula de metano fluindo através do mesmo, haja vista que a coqueificação do metano ocorrerá primeiro do que a reação de reforma.

Observações pertinentes à reação do CH₄/CO₂, também foram feitas por Edward & Maitra (1995), sugerindo que a reação de reforma do metano com dióxido de carbono, seja composta pelas etapas elementares principais correspondentes à reação de decomposição do metano por craqueamento, a reação reversa de gás shift e à reação reversa de Boudouard. Propõe-se que o carbono formado por craqueamento, na (reação 09), deva ser rapidamente consumido segundo à reação reversa de Boudouard etapa 08. Estas duas reações (etapas 08 e 09) têm comportamentos cinéticos antagônicos. Se a reação de craqueamento for mais rápida do que a reação reversa de Boudouard, haverá a formação de uma rede de depósito de carbono crescente sobre o catalisador, podendo conduzir à sua desativação.

O consumo de hidrogênio através da ocorrência da reação reversa de gás shift (etapa 07), ocorrendo paralela à reforma e representa uma desvantagem para a operação em alguns processos, sobre tudo quando se quer altas razões de H₂/CO, no entanto, é vantajosa em processos em que se desejam baixas razões de hidrogênio presente no gás de síntese.

2.7 - Catalisadores da reforma do metano

Os catalisadores de níquel encontram aplicações em um número muito grande de importantes processos industriais e laboratoriais, tais como: hidrogenação de compostos orgânicos insaturados, metanação, reforma do metano com dióxido de carbono e reforma a vapor.

A atividade catalítica de um catalisador depende de vários fatores inerentes a sua formulação, dentre eles, destacam-se as condições de preparação, do pré-tratamento térmico do suporte e do sal precursor. O catalisador de níquel suportado pela gama alumina é influenciado pela temperatura de calcinação, taxas de aquecimento, tempo e temperatura de redução, vazão de hidrogênio utilizado na redução, e ainda pela carga de níquel metálico e pelo pH da solução do sal

impregnante, principalmente, quando preparado pelo nitrato de níquel hexahidratado recorrendo a metodologia de impregnação úmida.

2.7.1 - Desenvolvimento de catalisadores de níquel

O comportamento de um catalisador depende de suas condições de preparação, e das condições de reação. O catalisador de níquel suportado é sensível a temperatura de impregnação e de calcinação, à taxa de aquecimento, temperatura de redução e velocidade espacial de hidrogênio usado na redução. Todos esses parâmetros devem ser bem controlados, pois cada um deles tem efeitos na atividade do catalisador. Os efeitos da carga metálica do níquel, e do pH da solução do sal precursor devem ser controlados no momento da adição deste último, adicionando-se ácido nítrico, e solução de hidróxido de amônio, ambas com concentração de 1,5 molar (1,5M), de forma a atingir um pH próximo da neutralidade. Outro fator que afeta o catalisador de níquel além do tipo de suporte empregado, é o tipo de promotor aplicado ao catalisador, o qual pode ter efeito sobre a redução de formação de coque durante o processo. Os óxidos de metais alcalinos terrosos são bons promotores para a reação de reforma catalítica do metano pelo CO₂, catalisada pelo níquel suportado em gama alumina.

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 lantanídeos, como é o caso dos La₂O₃ e CeO₂. Os melhores tipos de óxidos promotores são os metais de níquel suportados, que obedecem a seguinte ordem de promoção de atividade: Ni-La, Mg-Ni > Ce-Ni > Ca-Ni, La-Ni, Ni+La > Ni+Ce > Ni-Ce > Ni+Mg > Ni-Mg > Ni, Pt (Zhang & Verykios, 1996; Wang & Lu, 1998). Os gráficos das Figuras 5 e 6 abaixo dão uma idéia de como o catalisador de níquel suportado em gama alumina torna-se menos vulnerável à formação de coque quando adiciona-se o óxido de cério como promotor. Curiosamente a menor formação de coque dá-se para a proporção de Ni/5%-CeO₂/Al₂O₃, não na proporção de mistura de 10%, como se poderia esperar.

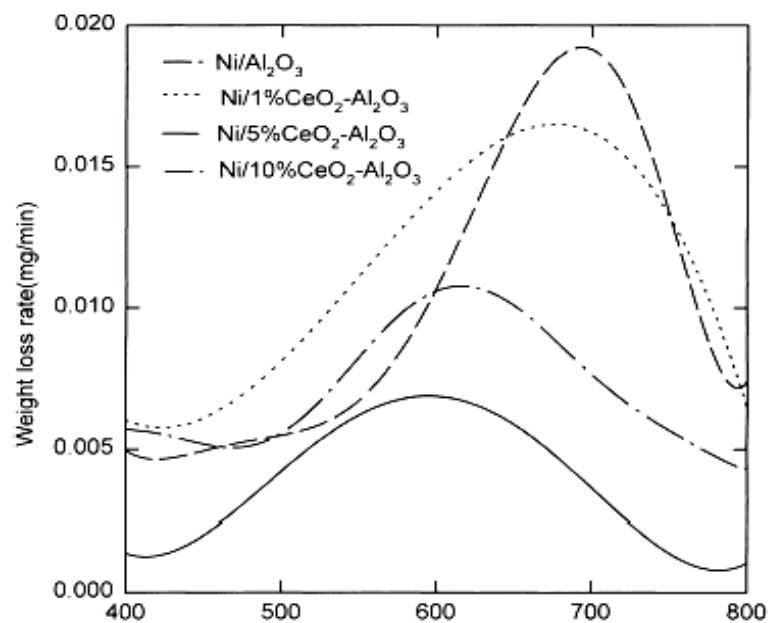


Figura 5 - Perfil de redução da formação de coque do Ni/Al₂O₃ diante do promotor de óxido de césio em função da temperatura (°C). Wang & Lu, 1998

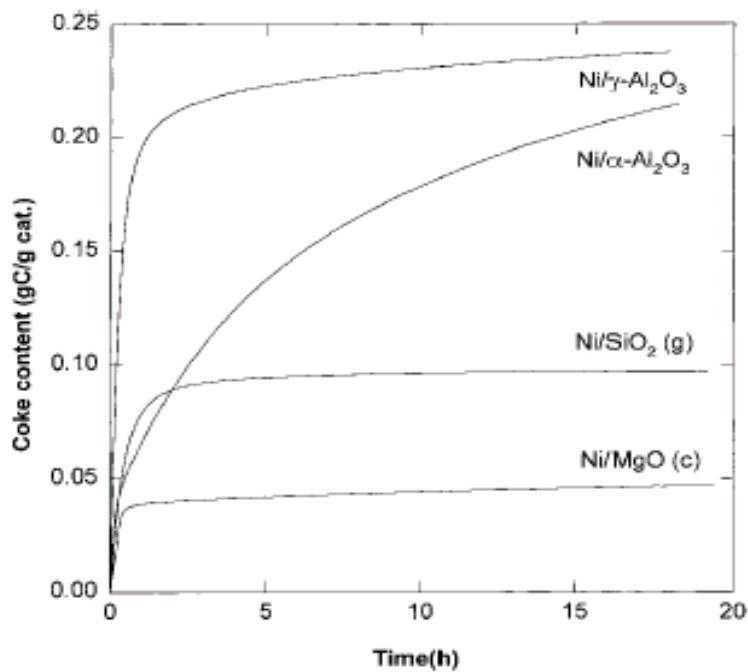


Figura 6 - Perfil da redução da deposição de carbono sobre o (Ni/γ-Al₂O₃), (Ni/α-Al₂O₃), (Ni/SiO₂), (Ni/MgO), para a reação do CH₄ e CO₂ a 700°C a 1atm de pressão durante 20 horas. Wang & Lu, 1998.

2.7.2 – Suportes Catalíticos

A natureza dos suportes do tipo óxidos, afeta diretamente as atividades dos catalisadores da reforma do metano, devido à variações principalmente nas áreas superficial ativa e a presença de sítios ácidos. O suporte à base de óxidos de alumina apresentam-se na forma de *pellets* ou anéis de Rashig. As Figuras 7 e 8 apresentam os referidos tipos de suportes, que são, em geral, sólidos brancos, com massas específicas elevadas, insolúveis em água.



Figura 7 – Suporte do tipo alumina ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) em forma de *pellets*

A reforma do metano com dióxido de carbono envolve a adsorção e dissociação do CO_2 na superfície do catalisador, uma vez que o CO_2 é conhecidamente um gás ácido, sua adsorção e dissociação podem ser melhoradas através da adição de promotores básicos, tais como: óxidos alcalinos, ou alcalinos terrosos.



Figura 8 – Suporte do tipo alumina ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) em forma de anel de Rashig

A atividade catalítica, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores de níquel variam显著mente de acordo com a natureza do suporte. Altas conversões foram obtidas para os seguintes tipos de suportes: Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$, La_2O_3 e CeO_2 (Gadala & Bower, 1988; Wang & Lu, 1998). Os suportes que contêm MgO e CaO , sendo os mais eficazes e estáveis com relação à formação de coque, apesar da dificuldade na hora da preparação dos óxidos de magnésio e cálcio. Observam-se que os efeitos do suporte na atividade catalítica, para a reforma do metano pelo dióxido de carbono, obedecem a seguinte ordem: $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$ (Nakamura et al., 1994). Acredita-se que os significativos efeitos destes suportes sobre a atividade catalítica de alguns tipos de catalisadores, podem estar ligados à ativação direta do metano e do dióxido de carbono, por óxidos metálicos e a diferença de tamanho das partículas.

A gama alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) é o tipo de suporte óxido mais empregado em processos a altas temperaturas, devido a sua grande área superficial e estabilidade térmica. No caso da reforma do metano, o catalisador de níquel suportado em gama alumina ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), tem demonstrado ser muito suscetível à deposição de carbono e à formação do espinélio $\text{Ni-Al}_2\text{O}_4$ (Xu et al, 201).

As aluminas sintéticas são preparadas com base na reação de nitrato de alumínio e hidróxido de amônio, em condições do potencial hidrogeniônico (pH) constante e à temperatura ambiente. Deste processo, resulta a formação de uma pseudoboemita com porosidade típica. A substituição do hidróxido de amônio pelo bicarbonato de amônio nas mesmas condições reacionais, resulta na formação da dawsonita amoniacial ($\text{NH}_4 \text{ Al}(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$). Durante a calcinação da dawsonita, uma grande quantidade de gases provenientes de sua decomposição é liberada, gerando uma textura muito particular para a gama alumina assim obtida, com maiores volumes e diâmetro dos poros maiores.

As porosidades das aluminas estão classificadas como mesoporos para as partículas do tipo gama alumina e apresentam diâmetro dos poros entre: 30Å-1.000Å, e derivam-se de espaços entre cristais do hidróxido precursor, partículas primárias da pseudoboehmita. Ao longo da etapa de precipitação, esses cristais se aglomeram dando origem às partículas secundárias que conteriam então esses poros. Assim, o diâmetro desses poros é função do tamanho dos cristais do hidróxido precursor. A conversão da pseudoboehmita em gama alumina, por calcinação, não altera significativamente a estrutura porosa daquele sal, isto é, não modifica o formato externo dos cristais da pseudoboehmita, que são mantidos durante a sua conversão a cristais de gama alumina.

As aluminas do tipo macroporos, possuem um diâmetro dos cristais entre: 1.000Å –10.000Å. São formadas pelos espaços entre as partículas secundárias, aglomerados de cristais, originados pelos processos de envelhecimento. Estes são tratamentos hidrotérmicos realizados após a precipitação do hidróxido precursor.

2.8 - Cinética e termodinâmica da reforma do metano

Os sistemas de transmissão de energia química (Chemical Energy Transmission Systems - CETs), apresentam-se como idéias para estocagem e transmissão de energia limpa, através das reações reversíveis e endotérmicas, que são impulsionadas ao equilíbrio, quando têm como reagentes combustíveis fósseis,

nuclear e energia solar. A Figura 9 mostra como essas reações se processam. Os produtos destas reações são verdadeiros armazéns de energia estocada, que podem ser transportadas posteriormente através de gasodutos ou embarcações a localidades, onde as reações reversas, agora exotérmicas, liberam essas energias. Viabilidades teóricas e práticas têm sido apresentadas na literatura. As mais vantajosas reação termoquímica para este projeto é a reforma do metano pelo CO₂, através da reforma a vapor, reforma seca e a oxidação parcial (Richardson & Paripat�adar, 1990).

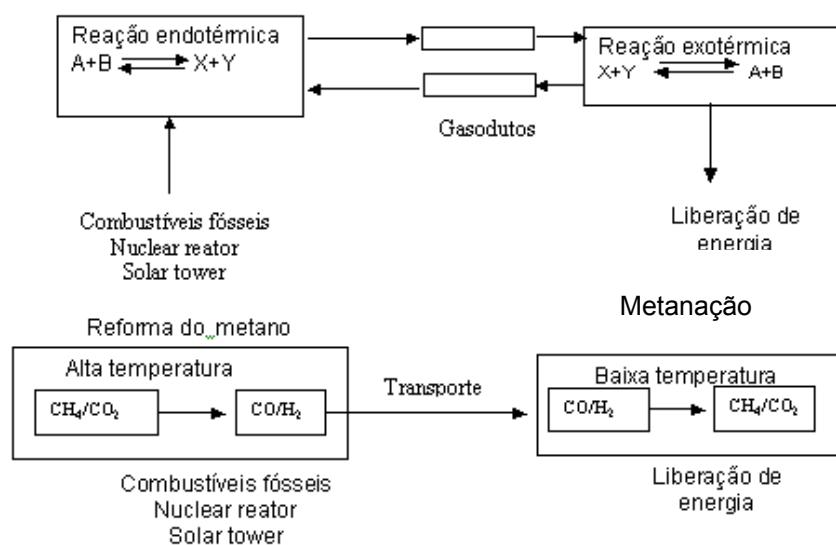
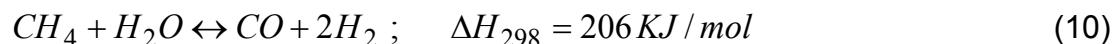


Figura 9 - Diagrama esquemático para os sistemas de transmissão de energia química (Chemical Energy Transmission Systems - CETS). Richardson & Paripat�adar, 1990.

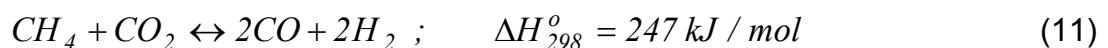
Nesta linha de raciocínio são detalhadas as principais reações que compõem os processos de reforma, tomando-se como base o reagente metano.

As reações da reforma do metano podem ser assim representadas:

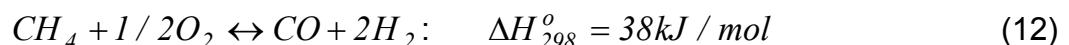
- reforma a vapor de água ou reforma convencional, mais antiga forma de reforma do metano, e também a mais empregada em processos industriais em larga escala;



- reforma seca, consiste da reforma do metano com CO₂, possui grande potencial para a formação do gás de síntese, sendo um processo que se apresenta como grande atrativo de investimentos econômicos, devido a sua contribuição na remoção de CO₂ do meio ambiente, podendo auxiliar na diminuição do fenômeno denominado efeito estufa; tem como desvantagem a rápida desativação catalítica, principalmente com catalisadores comerciais, como é o caso do níquel suportado em gama alumina.

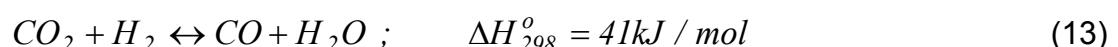


- reforma do metano por oxidação parcial, é um processo de reforma utilizado em substituição à reforma a vapor. Devido a sua alta exotermicidade, torna-se uma das mais vantajosas reações da reforma do metano, fornecendo uma das mais desejadas razões de H₂/CO; no entanto, esta reação necessita de altas temperaturas e pressões para ser processada sem catalisador; outro problema enfrentado é a busca desativação catalítica quando essa reação é realizada em presença de catalisador;

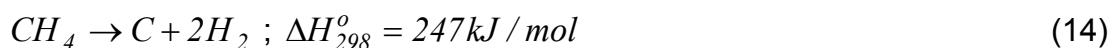


A reação de reforma seca do metano é acompanhada de mais três reações paralelas, com algumas delas sendo benéficas, e outras maléficas ao processo da reforma do metano com CO₂, as quais são:

- reação reversa de gás shift – esta reação acompanha sempre a reação da reforma seca do metano com CO₂; de uma forma geral, esta reação não contribui muito com o processo devido a sua alta reversibilidade, sendo a única rota de formação de vapor de água;



- reação de decomposição do metano - apesar do estabilizado processo da reforma do metano com CO₂, reação 11, de haver tecnologia consolidada, e do grande número de aplicações deste processo, ainda não existe operação industrial deste tipo de reforma no mundo; a maior dificuldade para aplicação deste processo além do alto custo energético, ainda é a rápida desativação dos catalisadores comerciais através da reação de craqueamento do metano; que apresenta-se como a etapa mais prejudicial ao processo da reforma seca do metano com CO₂;



A formação de coque pode ser solucionada com um excesso de vapor que contribui para a remoção de coque, (reação 15); no entanto, esta reação só ocorre em temperaturas acima de 980°C, tornando o processo muito oneroso, e sem garantias da remoção total do coque formado;



- reação de equilíbrio de Boudouard - uma solução para a remoção de coque na reforma seca do metano com CO₂ é a reação de equilíbrio de Boudouard, que é exotérmica, e em altas temperaturas é deslocada no sentido do consumo de coque, já que o CO₂ é instável em altas temperaturas, ao contrário do CO que é muito estável; esta reação de Boudouard tanto pode ser aliada do processo da reforma seca do CH₄ com CO₂, como pode ser mais uma reação de deposição de carbono, tal qual a reação de decomposição do metano; um excesso de CO₂ da ordem de 1:1,5 em relação ao metano, baixas pressões e altas temperaturas de operação, favorecem a remoção de coque, e tornam a reação de Boudouard uma etapa vantajosa no processo da reforma seca do metano com CO₂;



As Figuras 10 e 11 mostram a composição de equilíbrio dos componentes de reforma do metano com dióxido de carbono suportado em SiO_2 em temperaturas variando de 400°C a 1.000°C com razão de alimentação de $\text{CH}_4:\text{CO}_2=1:1$ em pressões variando de 1 atm a 5 atm.

Os níveis de reagentes e produtos apresentados nas referidas figuras referem-se às etapas de reações (13, 14 e 16), onde é destacado que a água formada praticamente desaparece com a elevação da temperatura, em aproximadamente 980°C na pressão de 0,5 atm (a), enquanto que sua formação é mais acentuada na pressão de 5 atm (b), desaparecendo em 1.000°C aproximadamente. A água formada é proveniente da reação reversa de gás *shift*, e deve-se à baixa concentração de H_2 frente ao CO presente na mistura reacional (Edwards & Maitra, 1995).

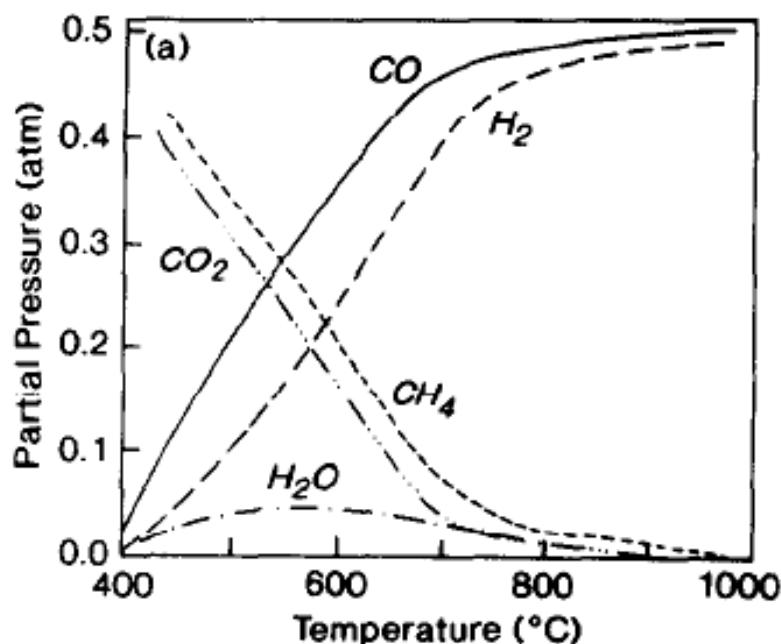


Figura 10 – Composição de equilíbrio dos componentes de reforma do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de níquel suportado em SiO_2 . Condições: GHSV=3300/h, $P = 0,5$ atm, $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$, $T = 400^\circ\text{C}$ a 1.000°C .

Edwards & Maitra, 1995

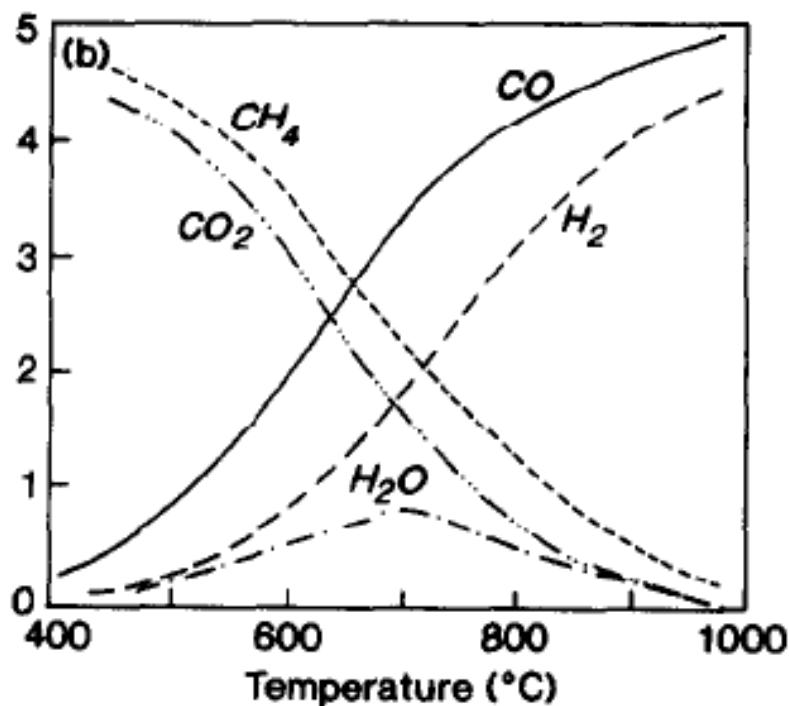


Figura 11 – Composição de equilíbrio dos componentes de reforma do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de níquel suportado em SiO₂. Condições: GHSV=3300/h, P = 5 atm, CH₄:CO₂ = 1:1, T = 400°C a 1.000°C. Edwards & Maitra, 1995

A importância da reforma do metano nos dias atuais é um fato consolidado, onde diversos produtos podem ser formados através deste processo via gás de síntese, matéria-prima indispensável na indústria química e petroquímica, para se ter uma idéia do potencial desse processo, uma relação de inúmeros produtos e suas proporções de H₂/CO serão apresentados, a seguir na Tabela 5 e Figura 12 mostrados (Aparicio et al., 2000).

Tabela 5 - Razão de H₂:CO para a síntese de produtos. Aparicio et al., 2000

Hidrogenação:	H ₂ :CO = 1.0
Amônia:	H ₂ :CO:N ₂ = 3:0:1
Metanol:	(H ₂ -O ₂)/(CO+CO ₂) = 2.04
Fisher Tropsch:	H ₂ :CO = 2.0
Oxo síntesis:	H ₂ :CO = 1.0
Carbonilação:	H ₂ :CO = 0:1

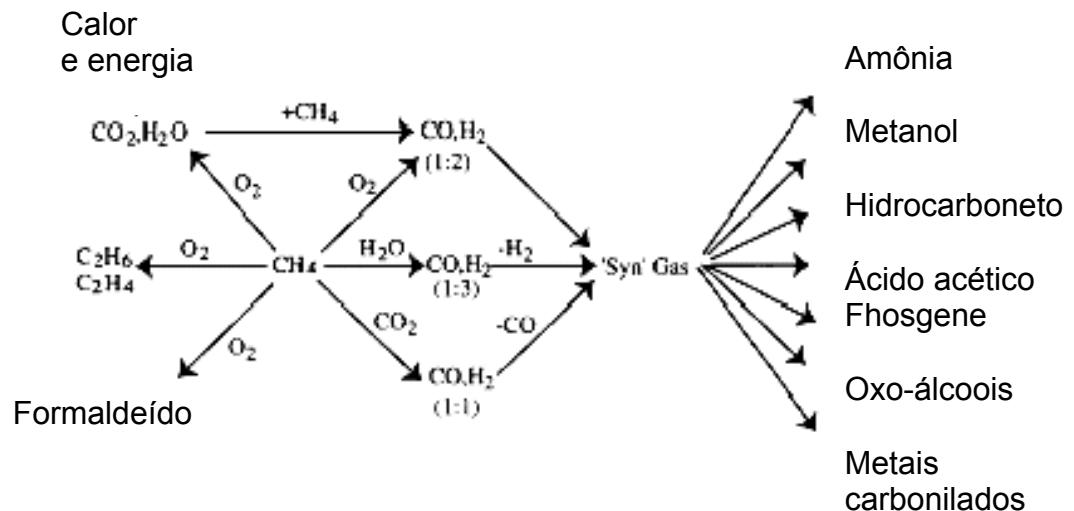


Figura 12 - Produtos gerados pela reforma do metano via gás de síntese.

Aparicio et al., 2000

2.9 – Mecanismo reacional

Os mecanismos para as reações da reforma são muitos complexos, e muitos modelos de mecanismos têm sido propostos por vários autores. Para o desenvolvimento de um mecanismo proposto para a reforma, alguns etapas devem ser tomados, tais como:

- desenvolvimento da desidrogenação do metano passo a passo para a formação carbono atômico
- dissociação e adsorção do CO₂ na reação da reforma e formação de O* ou OH*
- reação na superfície do catalisador entre o O* /OH* e C*

Esse mecanismo é similar para os três diferentes tipos de reforma, reforma a vapor, oxidação parcial e reforma seca do metano pelo CO₂ (Aparício et al., 1997).

Mecanismo semelhante é desenvolvido na Tabela 6 pelo mesmo autor.

Tabela 6 - Modelo microcinético da reforma do CH₄ com CO₂ (Aparicio et al., 1997).

Modelo microcinético da reforma do CH ₄ com CO ₂			
No.	Reação passo a passo	k (mol/gs)	E (kJ/mol)
1	CH ₄ + 2* → *CH ₃ + *H	1,55 × 10 ⁷	53,9
2	*CH ₃ + *H → CH ₄ + 2*	2,50 × 10 ⁰	95,9
3	*CH ₃ + * → *CH ₂ + *H	1 × 10 ³	115,4
4	*CH ₂ + *H → *CH ₃ + *	2 × 10 ²	75,4
5	*CH ₂ + * → *CH + *H	1 × 10 ³	102,9
6	*CH + *H → *CH ₂ + *	2 × 10 ²	75,4
7	*CH + * → *C + *H	1 × 10 ³	0,0
8	*C + *H → *CH + *	2 × 10 ²	64,4
9	H ₂ O + * → *H ₂ O	1.78 × 10 ⁶	0,0
10	*H ₂ O → H ₂ O + *	1 × 10 ³	64,4
11	*H ₂ O → *OH + *H	4.15 × 10 ⁷	0,0
12	*OH + *H → *H ₂ O	3.08 × 10 ¹	32,2
13	*C + *OH → **CHO	1 × 10 ³	65,5
14	**CHO → *C + *OH	2.12 × 10 ⁹ (1/T) ^{3.03}	90,3
15	O ₂ + 2*H + * → **CHO + *OH	4400x (1/T) ^{0.968}	-50,0
16	**CHO + *OH + * → CO ₂ + 2*H + 2*	1 × 10 ³	0,0
17	**CHO + 3* → **CO + *H + 2*	5.14 × 10 ⁹	0,0
18	**CO + *H + 2* → **CHO + 3*	1 × 10 ⁷	23,0
19	**CO → CO + 2*	5 × 10 ²	115,0
20	CO + 2* → **CO	1 × 10 ⁸	0,0
21	2*H → H ₂ + 2*	1 × 10 ³	95,0
22	H ₂ + 2* → 2*H	3 × 10 ⁸	0,0

A ativação do metano é o passo limitante para o início da reação de reforma do metano com CO₂. Quando se forma carbono suficiente na superfície do

catalisador, há o bloqueio dos sítios ativos, impedindo a dissociação da molécula de metano (Edwards & Maitra, 1995; Santos, 2002).

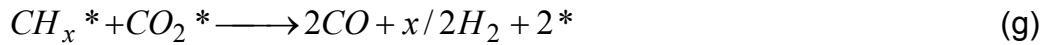
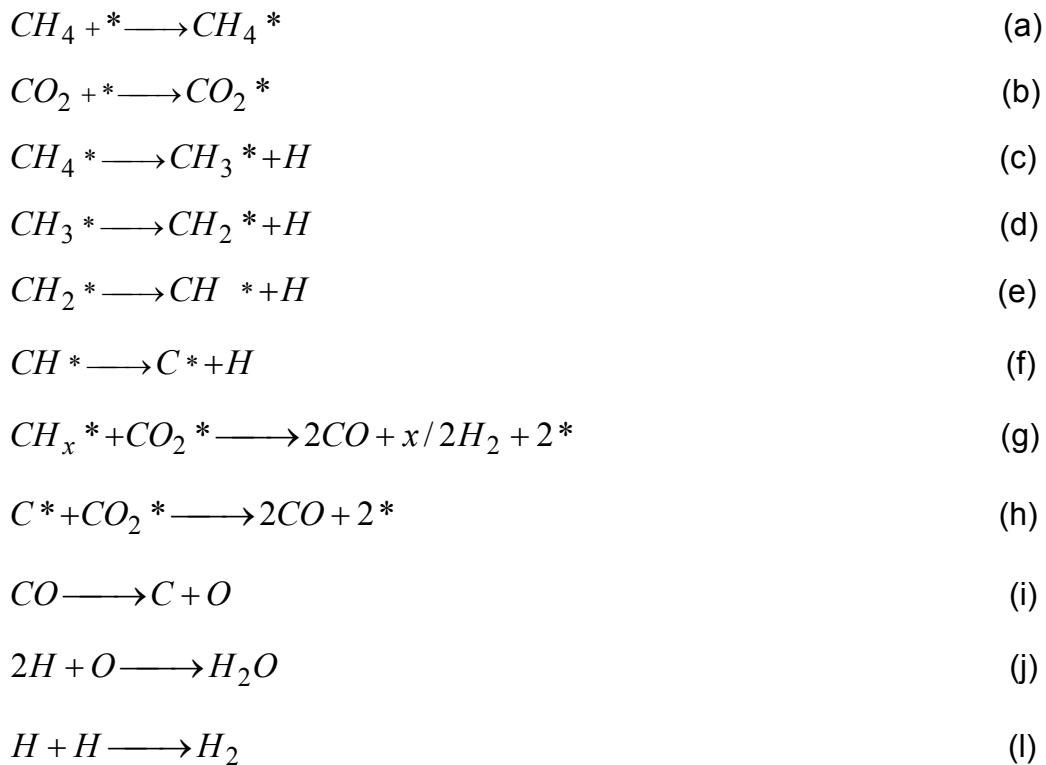
Geralmente, os depósitos de coque compreendem várias formas de carbono. Estes são diferentes em termos de reatividade que assim, se apresentam: carbono atômico adsorvido, carbono amorfo, carbono vermicular (*Whisker*), carbeto de níquel e carbono grafitado.

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

Em geral, acredita-se que os passos mais lentos provavelmente são aqueles de ativação do metano para a formação de CH_x ($x=0-3$) 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 .

Inúmeros trabalhos apresentados na literatura sugerem que não há uma simples etapa limitante na reforma do metano, e sob certas condições, a disponibilidade de oxigênio superficial pode ter um papel importantíssimo na determinação da taxa de reação do processo de reforma do metano em suas variadas formas. Vários grupos de pesquisadores têm avaliado a cinética de reforma do metano com dióxido de carbono sob o prisma do mecanismo de Langmuir-Hinshelwood com respeito a um número não definido de átomos de hidrogênio nas espécies intermediárias de CH_x , e ainda com respeito a presença da adsorção dissociativa do CO_2 ; estudos comprovaram que são duas etapas responsáveis pela produção de CH_x e reação subsequente de CH_x com CO_2 ou (O^*) (Osaki et al., 1997; Bradford & Vannice, 1996; Santos, 2002).

Para o mecanismo de reforma do metano com CO_2 realizada em presença do catalisador níquel suportado em gama alumina, foram elaborados modelos passo a passo baseado em Langmuir-Hinshelwood, sendo o passo limitante da reação, a etapa na qual o metano é craqueado a hidrogênio e carbono ativo, seguido de conversões diretas e rápidas do carbono ativo com dióxido de carbono, formando monóxido de carbono via reação reversa de Boudouard (Wang & Lu, 1998).



Proposta de mecanismo semelhante para a reforma do metano com CO₂ foi desenvolvida em presença do catalisador de rutênio suportado em sílica 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 nas espécies detectadas na superfície dos suportes utilizados. A acumulação de espécies de carbono proveniente da decomposição do metano sobre a superfície metálica do Ru, finalmente impede a dissociação do CO₂ e induz a rápida desativação do catalisador.

O suporte de alumina provê rota alternativa para a ativação do dióxido de carbono, formando formatos ($HCO_3(Al_2O_3_{ads})$) intermediários sobre o suporte que subsequentemente se decompõe permitindo a formação do CO.

O bifuncional mecanismo, em que os grupos hidroxilas depositados sobre o suporte desempenham, induz grandemente a estabilidade sobre os catalisadores suportados em aluminas, (Ru/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Ni/Al₂O₃) pelo decrescimento significativo da taxa de formação de carbono sobre metal (Aparício, et al., 2000). Os mecanismos propostos por Aparício (2000) e seus colaboradores representando a

reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, bem como a simplificação de adsorção dos reagentes na superfície do catalisador suportado, são apresentados abaixo seguidos dos respectivos esquemas representativos apresentados nas Figuras 13 e 14, que assim se apresentam:

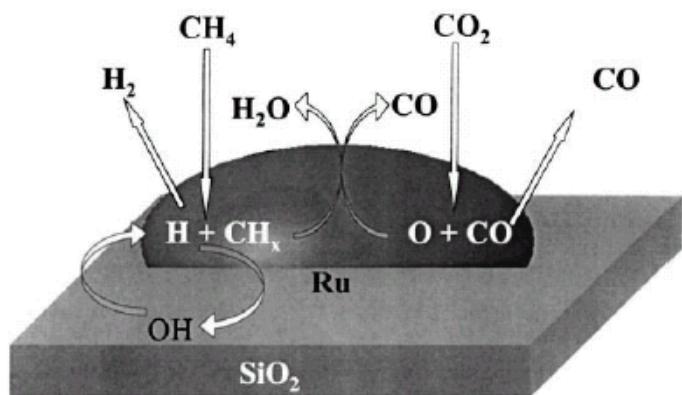
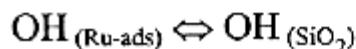
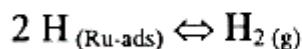
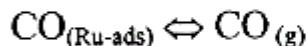
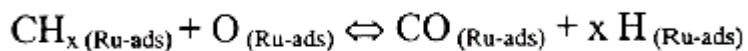
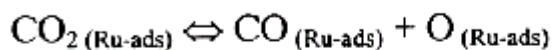
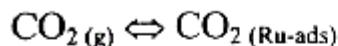
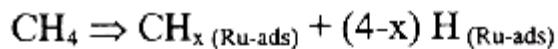
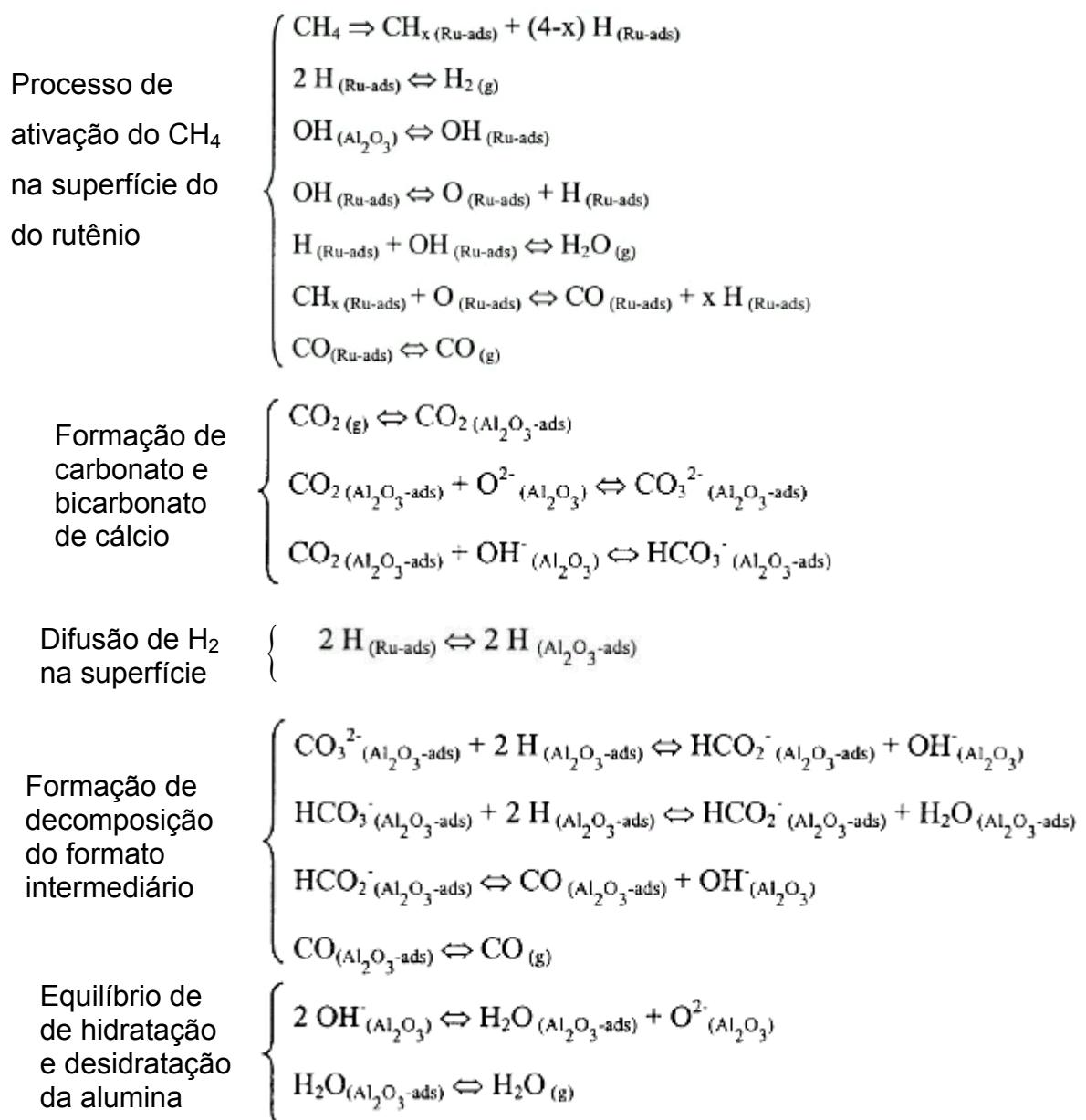


Figura 13 – Esquema representativo do mecanismo passo a passo de reforma do metano com dióxido de carbono suportado em sílica. Aparício, et al., 2000



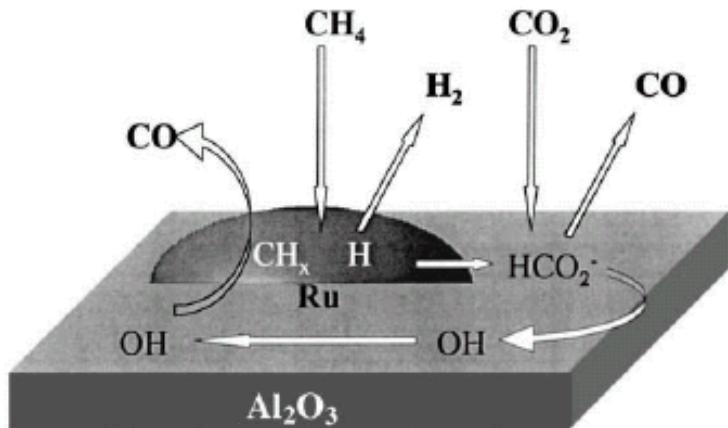


Figura 14 – Esquema representativo do mecanismo passo a passo de reforma do metano com dióxido de carbono suportado em gama alumina. Aparício, et al., 2000

2.10 - Avaliação da constante de equilíbrio químico e efeito da temperatura

Os comportamentos das reações da envolvidas no processo de reforma do metano, recorrem ao conhecimento das constantes de equilíbrio das etapas reacionais. Sob o efeito da temperatura, as citadas etapas têm suas velocidades modificadas e condições de equilíbrio podem ser estabelecidas como uma função da temperatura. Assim, faz-se necessário o conhecimento da variação das propriedades entalpia padrão (ΔH°) e energia livre de Gibbs padrão (ΔG°).

A dependência de energia livre de Gibbs (ΔG°) em relação à temperatura T é dada pela seguinte equação:

$$\frac{d(\Delta G^\circ / RT)}{dT} = \frac{-\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (17)$$

A termodinâmica fornece a variação da energia livre de Gibbs padrão de uma reação da seguinte forma:

$$-RT \ln K = \sum_i \nu_i G_i^{\circ} = \Delta G^{\circ} \quad (18)$$

onde o termo ΔG° é a forma convencional de representar a grandeza da Equação 19.

$$\sum_i \nu_i G_i^{\circ} \quad (19)$$

Desta forma, pode-se representar a Equação 17 acima da seguinte forma:

$$\frac{\Delta G^{\circ}}{RT} = -\ln K \quad (20)$$

Aplicando-se a Equação 20 na Equação 18, chega-se à seguinte equação de Van't Hoff:

$$\frac{d(\ln K(T))}{dT} = \frac{\Delta H^{\circ}}{RT^2} \quad (21)$$

A Equação 21 fornece a dependência da temperatura T sobre a constante de equilíbrio, e assim, sobre a conversão no equilíbrio.

- para reações exotérmicas a constante de equilíbrio $K_{\text{eq}} = k_1/k_2$ diminui com a temperatura.

- para reações endotérmicas, a constante de equilíbrio K_{eq} aumenta com a elevação da temperatura T.

Quando ΔH° for considerada independente da temperatura, a integração da Equação 21, para um intervalo de temperatura T_1 a uma temperatura T_2 , leva ao seguinte resultado simples:

$$\ln\left(\frac{K_1}{K_2}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (22)$$

O ponto de partida conveniente para a dedução rigorosa do efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio, é a relação representada pela equação geral da energia livre de Gibbs, oriunda da energia livre de Helmholtz, e apresenta na Equação 23:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (23)$$

Como o calor de reação padrão e a entropia padrão estão relacionados com a temperatura T e a temperatura T_0 , assim, a variação da entalpia e da entropia padrão estão representadas da seguinte forma:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{_R}^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT \quad (24)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{_R}^\circ + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (25)$$

De modo que, integrando as Equações 24 e 25, rearranjando-as e aplicando-se na Equação 23, obtém-se a seguinte equação geral, para a determinação da constante de equilíbrio como função da temperatura de referência T_0 : e de uma temperatura qualquer T.

$$\frac{\Delta G^\circ}{RT} = \frac{\Delta G^\circ - \Delta H^\circ}{RT_0} + \frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (26)$$

Na forma da constante de equilíbrio, tem-se;

$$\ln(K_{eq}) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) \quad (27)$$

Aplicada às reações do processo de reforma do metano, as relações termodinâmicas desenvolvidas, estas serão expressas através das constantes de equilíbrio do processo.

Para a reação global da reforma do metano com CO₂, expressam-se as constantes de equilíbrio e de adsorção do metano e de dióxido de carbono, de acordo com as equações a seguir (Richardson & Paripatyadar, 1990).

$$k_{ref} = 1290 \exp(-102.065 / RT) \text{ mol/g}_{\text{catx}} \text{s} \quad (28)$$

$$K_{CH_4} = 2,60 \times 10^{-2} \exp(40.684 / RT) \text{ atm}^{-1} \quad (29)$$

$$K_{CO_2} = 2,61 \times 10^{-2} \exp(37.641 / RT) \text{ atm}^{-1} \quad (30)$$

Para a reação de gás *shift*, tem-se a constante de equilíbrio de reação, assim representada (Yongtaek & Stenger, 2003):

$$\begin{aligned} \ln(K_{eqwgs}) = & \frac{5693,5}{T} + 1,077 \ln T + 5,44 \times 10^{-4} T - 1,125 \times 10^{-7} T^2 \\ & - \frac{49170}{T^2} - 13,148 . \end{aligned} \quad (31)$$

CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.0 - METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono recorre à realização de etapas experimentais de preparação, caracterização e avaliação de um catalisador selecionado ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Com vistas ao estabelecimento de previsões de funcionamento do processo em reator de leito fluidizado, foram desenvolvidas experiências cinéticas em micro-reactor de leito fixo em três temperaturas de operação com diferentes vazões de alimentação do sistema.

3.1 – Pré-tratamento do suporte catalítico

A preparação do catalisador de níquel, suportado em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é precedido por um tratamento térmico, uma vez que, quando a gama alumina é submetida a altas temperaturas, tende a sofrer modificações de natureza física, podendo assim, transformar-se em alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Além de prever modificações de natureza física na alumina, o tratamento térmico tem ainda a finalidade de minimizar possíveis perdas de volume, bem como modificações estruturais nos poros deste suporte, quando da deposição do metal, vindo a provocar perda de sítios ativos do metal precursor a ser impregnado.

A $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ é um óxido básico do alumínio, de peso molecular elevado ($\text{PM}=101,96\text{ g/mol}$), insolúvel em água, e com potencial hidrogeniônico (pH) variando em torno de 9,0 a 10,5 em solução aquosa. Tem elevado ponto de fusão (2.070°C), fato este que justifica sua utilização em processos químicos submetidos a altas temperaturas, podendo perder até 8% em massa durante calcinações. Para o procedimento de pré-tratamento da $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizada, – Degussa, tomou-se uma amostra de 87,41g desse material, com diâmetro médio da partícula de 3 mm aproximadamente, massa específica de $2,41\text{ g/cm}^3$, ponto de fusão de 2.070°C , e pH médio entre 9,0 a 10,5 em solução aquosa. Com o auxílio de um funil de vidro,

preencheu-se todo o interior do reator de leito fixo, construído por aço inoxidável 316L, encamisado com tubo de quartzo, de modo a evitar o contato direto da gama alumina com o metal do reator que atinge o rubro durante a operação. O referido reator está inserido em um forno marca Lindberg Blue-M, equipado com programador linear de temperatura, em cujo equipamento procedeu-se o pré-tratamento térmico nas condições especificadas na Tabela 7 e nas Figuras 15, 16 e 17.

Tabela 7 - Pré-tratamento da gama alumina

Condições praticadas	Valores
Temperatura (°C)	980
Pressão (atm.)	1
Tipo de gás	Ar Sintético
Vazão Volumétrica (cm ³ /min)	500
Tipo de Fluxo	Ascendente
Rampa de aquecimento (°C / min)	5
Tempo de duração (h)	1



Figura 15 - Esquema simplificado das rampas de temperatura aplicadas ao pré-tratamento térmico da alumina.



Figura 16 – Sistema formado por micro-reactor de quartzo, do tipo leito fixo, forno elétrico Lindberg Blue-M equipado com programador linear de temperatura, e módulo de controladores de fluxo mássico de gás (Coleparmer).



Figura 17 – Vista do micro-reactor do tipo leito fixo no forno elétrico aberto marca Lindberg Blue-M.

3.2 - Impregnação metálica do suporte catalítico

Para o processo de impregnação metálica sobre o suporte catalítico, optou-se pelo método da impregnação via úmida, recorrendo-se aos resultados obtidos

quanto ao grau de dispersão metálica na superfície do catalisador de Ni/γ-Al₂O₃ (Vernon et al., 1992). Para esta etapa do processo procedeu-se previamente à secagem do sal pré-cursor, nitrato de níquel hexahidratado, em dessecador à temperatura ambiente, para remover completamente toda a umidade, dando-se seqüência à etapa de impregnação metálica do catalisador de níquel suportado em gama alumina.

3.2.1 – Metodologia de impregnação metálica

Com o intuito de formular um catalisador de níquel, 5% em massa, suportado em gama alumina (5%-Ni/γ-Al₂O₃), foi preparada uma solução de nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂.6H₂O), tem natureza higroscópica, massa específica $\rho = 2,05\text{g/cm}^3$, ponto de fusão $p_f = 56,71^\circ\text{C}$, e solubilidade em água da ordem de 2,38 g/dm³ a 20°C. Utilizou-se uma massa do referido sal, devidamente calculada de modo a preparar-se 40,00g de catalisador, levando-se em consideração uma margem de 12% de erro, para compensar eventuais perdas.

Para a determinação da massa de níquel metálico e da gama alumina foram efetuados cálculos conforme as Equações 32, 33 e 34.

$$\text{Massa de níquel metálico: } Ni = 40 \times 5\% = 2\text{g} \quad (32)$$

$$\text{Massa de Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 2,00\text{g} \frac{290,81\text{g/mol}}{58,70\text{g/mol}} + 12\% = 11,09\text{g} \quad (33)$$

$$\text{Massa de alumina} = (40,00\text{g} - \text{Massa}(Ni)) = 38,00\text{g} \quad (34)$$

De posse da solução do sal precursor, verteu-se cerca de 300 cm³ dessa solução para o interior de um Kitassato de 500 mL contendo os 38g da gama da γ-Al₂O₃ pré-tratada termicamente. Com a alumina submersa na solução, e com o

Kitassato devidamente vedado, conectou-se este a uma bomba de vácuo, operou-se durante 30 minutos, como intuito de remover todas as bolhas de ar contidas na solução, bem como nos poros da alumina. Este processo tem ainda o objetivo de reduzir resistências à transferência de massa, e viabilizar uma maior eficiência da mobilidade dos íons de níquel no interior dos poros da gama alumina. Na seqüência verteu-se o conteúdo do Kitassato, para um Erlenmeyer de 2,0 L, e lentamente foi adicionado todo o restante da solução de nitrato de níquel, sob agitação mecânica, e com ajuste do pH, em torno da neutralidade, por fim, utilizando-se soluções de ácido nítrico 2,5 molar e, hidróxido de amônio, também 2,5 molar atingiu-se o pH ideal (Santos, 2002).

Na Figura 18 mostra-se a alumina peletizada imersa em solução de nitrato de níquel de níquel no balão do rota evaporador.

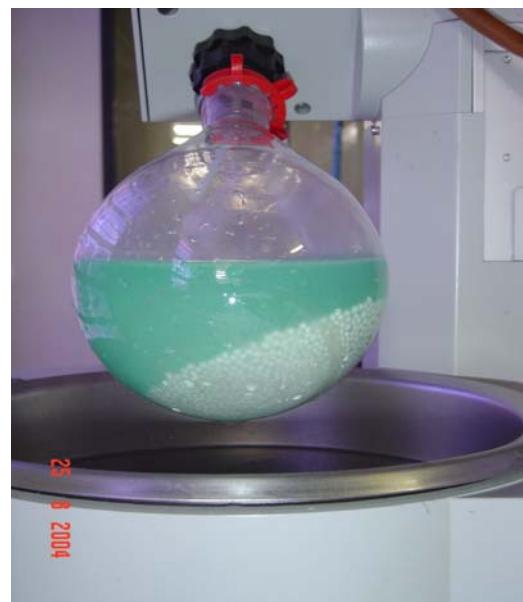


Figura 18 - *Pellets* de alumina, na solução de nitrato de níquel

Concluído esse processo, transferiu-se todo conteúdo para um balão de fundo redondo de 1,5 L, do rota-evaporador, e deu-se continuidade à impregnação nas seguintes condições:

- temperatura do rota-evaporador - 80°C;
- rotação constante de – 60 rpm;

- presença de vácuo de -150mmHg;
- duração – 8horas.

A Figura 19 mostra o conjunto rota evaporador, banho-maria, mangueiras de vácuo, condensador e balão de quartzo, utilizado durante a impregnação do catalisador de níquel suportado em alumina.

Passadas às 8 horas de impregnação, elevou-se a temperatura de evaporação do rota evaporador para 105°C, e a agitação para 90rpm, permanecendo nestas condições até a completa secura e adsorção do sal precursor no interior dos poros do suporte catalítico. Seguiu-se a transferência do material impregnado para um Becker de 100mL, no qual efetuou-se secagem em estufa por 12 horas na temperatura de 105°C.



Figura 19 – Conjunto que compõe o rota evaporador.

O catalisador seco foi carregado no reator de leito fixo, procedendo-se à etapa de calcinação, redução e passivação do catalisador, nas condições mostradas no esquema representado na Figura 20. As rampas de aquecimento e resfriamento são operadas com taxa de aquecimento constante de 5 °C/min, em atmosfera de argônio puro e vazão volumétrica de 50 cm³/s. A primeira rampa R1, aquece o forno da temperatura ambiente até a temperatura de 120 °C, e o período P1 é de 120

minutos, tempo necessário para remover toda a água residual do catalisador, além da água de cristalização do sal precursor. A rampa R2 eleva a temperatura de 120°C até a temperatura de 600 °C, quando o argônio é substituído por hidrogênio puro, em um período P2 de 720 minutos, período necessário para reduzir por completo a fase metálica do catalisador. A partir da rampa R3, começa a etapa de resfriamento controlado até à temperatura de 150°C, em um período P3 de 30 min, em que começa a etapa de passivação do catalisador em atmosfera de ar sintético em substituição ao hidrogênio de redução. A operação prossegue sob atmosfera de ar sintético até encerrar-se à temperatura ambiente. Na Figura 20 e Tabela 8 estão esquematizadas as etapas de operação e as condições do processo.

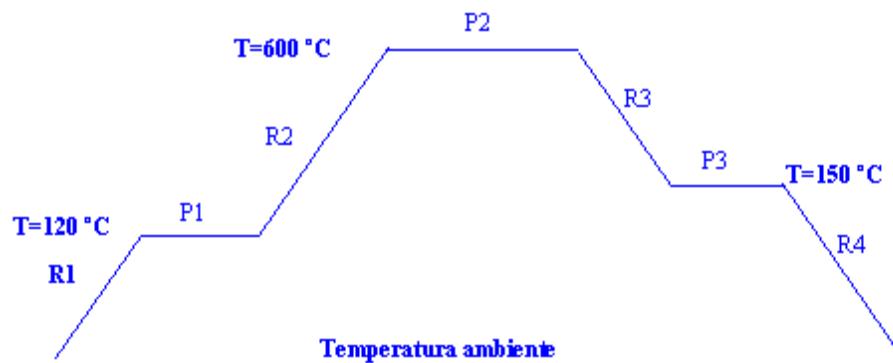
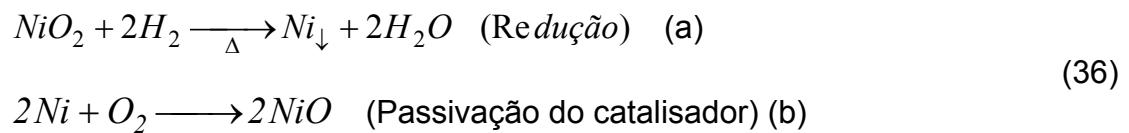
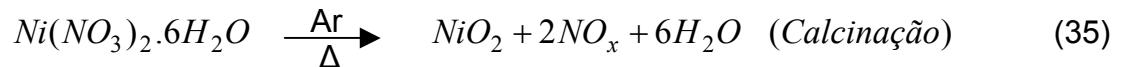


Figura 20 - Esquema representativo das etapas térmicas de preparação do catalisador de Ni/γ-Al₂O₃

Tabela 8 –Condições operacionais de passivação do catalisador de Ni/γ-Al₂O₃

Etapas	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)		Tempo (minuto)	Gás	Vazão volumétrica (cm ³ /min)
		Inicial	Final			
Remoção de água residual	5,0	25,0	120,0	120,0	Ar	50,0
Calcinação	5,0	120,0	600,0	720,0	Ar	50,0
Redução	5,0	600,0	150,0	30,0	H ₂	50,0
Passivação	5,0	150,0	25,0	30,0	Ar Sint	240,0

As reações decorrentes dos processos térmicos de calcinação e redução são assim equacionadas:



3.3 – Avaliação do catalisador de Ni/γ-Al₂O₃

Tendo em vista a avaliação experimental da atividade do catalisador de níquel suportado em gama alumina (Ni/γ-Al₂O₃), para o processamento da reação de reforma do metano com dióxido de carbono, foram estabelecidas as condições de operação em micro-reactor de leito fixo, assim descritas:

- processo isotérmico;
- temperaturas pré-fixadas de 750°C a 850°C;
- pressão atmosférica de 1atm;
- fluxo volumétrico dos reagentes variando de 200cm³/min a 980 cm³/min;
- massa de catalisador de 0,13 g para a temperatura de 750°C a 850°C.

3.4 - Metodologia

O catalisador de níquel suportado em gama alumina, foi avaliado com a reação da reforma seca do metano (CH₄) com dióxido de carbono (CO₂), em condições e pressão constante de 1 atm. As conversões dos reagentes conduzem às formações dos produtos monóxido de carbono, hidrogênio, água e carbono na forma de coque. Reagentes e produtos foram analisados nas correntes gasosas de alimentação e descarga do micro-reactor por cromatografia gasosa *on-line*.

3.4.1 - Carga do reator

O catalisador preparado, calcinado, reduzido e passivado, foi finamente moído, até tornar-se pó, peneirado e selecionado, atingindo a granulometria de 210 μm , uma amostra de 0,13 g de catalisador foi pesada, e com a ajuda de um funil de vidro foi conduzido para o interior do micro-reator de quartzo, formando uma fina camada de massa catalítica sobre a membrana cerâmica, formando assim o chamado leito catalítico propriamente dito.

3.4.2 – Metodologia de redução “*in situ*”

O reator carregado, foi submetido à programação de aquecimento ajustando-se o tempo necessário para atingir a temperatura de reação, seguindo uma programação linear de temperatura. Durante a fase de aquecimento do forno, deixa-se fluir H_2 pelo reator, com o propósito de promover-se a redução “*In Situ*” do catalisador. Após atingir-se a temperatura de 850°C, mantém-se o hidrogênio por mais duas horas nesta temperatura até completar-se total redução do catalisador. Esta operação é acompanhada através da análise cromatográfica de água na saída do reator, analisada em cromatógrafo com detetor de condutividade térmica (TCD), tendo o argônio como gás de arraste, utilizando-se coluna empacotada, Poropack Q, operando na temperatura de 70°C.

3.4.3 – Avaliação química reacional

Completada a redução “*In Situ*” alimentou-se o sistema com CO_2 e CH_4 na proporção de 1,5:1,0 diluídos em 75 % de argônio em volume. Reagentes, na entrada do reator, e produtos na sua saída são analisados on-line em cromatógrafo a gás com detetor TCD, munido de um coluna Porapak Q, tendo o argônio como gás de arraste sob temperatura de 70°C.

O sistema experimental em operação é composto dos cilindros dos gases reagentes, módulo mássico de fluxo de gás, misturador de gases, forno elétrico (Lindberg Blue-M), reator de quartzo, e o conjunto de cromatografia gasosa de condutividade térmica.

Na Figura 21 está representado o sistema de avaliação catalítica, cujos componentes estão identificados nos itens seguintes.

- 1 - cilindro do gás metano (CH_4), principal reagente da reforma;
- 2 - cilindro do dióxido de carbono (CO_2);
- 3 - cilindro de argônio (Ar), gás diluente;
- 4 - conjunto de válvulas de controle de fluxo dos gases;
- 5 - conjunto dos controladores de fluxo mássico de cada gás, marca Cole-Parmer;
- 6 – suporte de teflon do reator;
- 7 – forno, marca Lindberg Blue-M, programável, e com temperatura máxima de 1.100°C;
- 8 – mostra o reator diferencial de quartzo inserido no forno;
- 9 – misturador dos gases reagentes e do gás diluente;
- 10 - CG / TCD cromatografia a gás, equipada com detector de condutividade térmica.

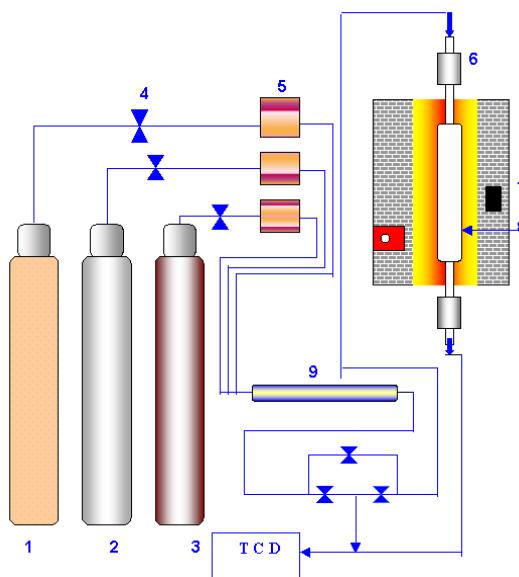


Figura 21 – Conjunto composto do sistema de análise dos resultados, cromatográficos de condutividade térmica e saída de dados *on-line*.

Nas Figuras 22 e 23 está mostrado o sistema de avaliação catalítica e o sistema analítico cromatográfico acoplado à saída do micro-reactor.



Figura 22 – Conjunto representativo do sistema de análise dos resultados composto de cromatógrafo de condutividade térmica, saída de dados e impressora



Figura 23 – Micro-reactor de quartzo inserido no forno elétrico marca Lindberg Blue-M

CAPÍTULO 4

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

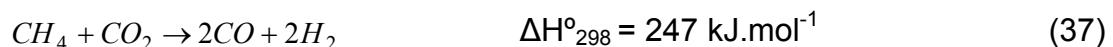
4.0 – MODELAGEM CINÉTICA DO PROCESSO DE REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO

A avaliação cinética em micro-reactor de leito fixo e as operações em reator de leito fluidizado para o processo de reforma do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ têm suas evoluções e seus perfis de concentração, para reagentes e produtos, interpretadas segundo modelos cinéticos e de comportamentos operacionais do reator de processo. Com base em um mecanismo proposto para a reação de reforma do metano são propostas leis cinéticas para os diferentes componentes as quais são aplicadas nas equações de balanço de massa do micro-reactor.

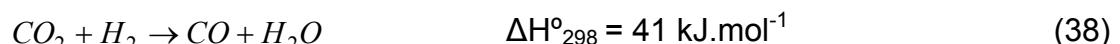
4.1 - Mecanismo reacional do processo de reforma

A avaliação do processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono é realizada com base nas reações de reforma do metano, cujas etapas, são assim detalhadas:

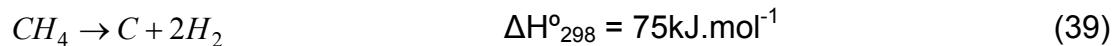
- reação global da reforma seca:



- reação reversa de gás shift:



- reação de decomposição do metano:



- reação de reversa de Boudouard:



A tecnologia para o processo catalítico da reforma do gás natural defronta-se com a ocorrência de uma rápida formação de carbono, provocando a desativação do catalisador. A principal causa desta desativação do catalisador, dá-se pela reação de decomposição do metano (Reação 39). Um problema similar ocorre com a reação de Boudouard segundo a qual o carbono pode depositar-se na forma de filamento ou de *whiskers*.

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

- consumo de metano via reação catalítica heterogênea, expressão segundo uma lei cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood,

$$r_{CH_4}^1 = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (41)$$

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

$$r_{CO_2}^2 = k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (42)$$

- consumo de dióxido de carbono não catalítica heterogênea na superfície do catalisador (reação reversa de Boudouard),

$$r_{CO_2}^3 = k_3 C_{CO_2} \quad (43)$$

nos 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 a constante de equilíbrio termodinâmico da reação reversa da água-gás shift, respectivamente.

4.2 - Modelagem cinética do processo de reforma

A avaliação do comportamento cinético da reforma do metano com CO_2 requer o processamento catalítico da mistura reagente com uma composição de alimentação diluída com argônio numa relação $CO_2/CH_4 > 1$ nas temperaturas entre $750^{\circ}C$, $800^{\circ}C$ e $850^{\circ}C$. Considera-se para tal fim, a operação em micro reator de quartzo, escoamento pistonado, pressão constante de 1 atm, sob operação isotérmica em regime cinético-químico de funcionamento do catalisador.

Para este sistema, um balanço de massa para cada um dos componentes, onde o sub-índice “ m ” refere-se ao metano, ao dióxido de carbono, ao hidrogênio, ao monóxido de carbono e à água, e em termos da conversão dos reagentes, resulta em:

$$\frac{dx_m}{d\left(\frac{w}{\rho_{mis} Q}\right)} = r_m \quad (44)$$

Sendo $m = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2, \text{H}_2\text{O}$, r_m a taxa da reação global do componente m por unidade de massa do catalisador e $\frac{w}{\rho_{\text{mist}} Q}$ o tempo espacial modificado com unidades de tempo em segundo.

Para a composição da alimentação dos reagentes na razão de $(\text{CO}_2 / \text{CH}_4 = 1,5)$, a reação de decomposição do metano, a reação reversa de gás *shift*, e à reação reversa de Boudouard são consideradas para uma descrição do comportamento cinético do processo de reforma do metano com CO_2 em um intervalo de temperatura de 750°C a 850°C . Assim, as taxas globais para cada componente serão expressas por da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
 r_{\text{CH}_4} &= r_{\text{CH}_4}^1 \quad (a) \\
 r_{\text{CO}_2} &= r_{\text{CO}_2}^2 + r_{\text{CO}_2}^3 \quad (b) \\
 r_{\text{CO}} &= r_{\text{CO}_2}^2 + 2r_{\text{CO}_2}^3 \quad (c) \\
 r_{\text{H}_2} &= 2r_{\text{CH}_4}^1 - r_{\text{CO}_2}^2 \quad (d) \\
 r_{\text{H}_2\text{O}} &= r_{\text{CO}_2}^2 \quad (e)
 \end{aligned} \tag{45}$$

Aplicando as taxas globais acima relacionadas, são formuladas as equações diferenciais de balanço correspondentes, cujas soluções descrevem as evoluções cinéticas dos componentes do processo de reforma de metano com dióxido de carbono.

As conversões de metano (x_1), do dióxido de carbono (x_2) e do hidrogênio (x_3) permitem escrever às seguintes equações:

$$\begin{aligned}
F_{Ar} &: F_{ar}^o & FH_2O &: F_{CO_2}^o x_2 \\
F_{CH_4} &: F_{CH_4}^o - F_{CH_4}^o x_1 & F_{CO} &: F_{CO_2}^o x_2 + 2F_{CO_2}^o x_3 \quad (46) \\
FH_2 &: 2F_{CH_4}^o x_1 - F_{CO_2}^o x_2 \\
F_{CO_2} &: F_{CO_2}^o - F_{CO_2}^o x_2 - F_{CO_2}^o x_3 & F_T &: F_T^o + F_{A0} \delta x
\end{aligned}$$

São formuladas as seguintes equações para derivar as concentrações das espécies em termos da conversão para um sistema com escoamento a volume variável, usaremos as relações para concentração total. A concentração total em qualquer ponto do reator é representada pela equação 47(a), e na entrada do reator pela equação 47(b).

$$C_T = \frac{F_T}{v} = \frac{P}{ZRT} \quad (a) \quad C_{To} = \frac{F_{To}}{v_o} = \frac{P_o}{Z_o R T_o} \quad (b) \quad (47)$$

Assumindo variações desprezíveis no fator de compressibilidade, a relação das concentrações totais, fornece a equação do volume v assim descrito:

$$v = v_o \left(\frac{F_T}{F_{To}} \right) \left(\frac{P_o T}{P T_o} \right) \quad (48)$$

Pode-se então expressar a concentração das espécies m para um sistema com escoamento contínuo em termos da conversão.

$$C_m = \frac{F_m}{v} = \left(\frac{F_{To}}{v_o} \right) \left(\frac{F_m}{F_T} \right) \left(\frac{P T_o}{P_o T} \right) = C_{To} \left(\frac{F_m}{F_T} \right) \left(\frac{P T_o}{P_o T} \right) \quad (49)$$

Nas quais m representa cada espécie presente na operação do processo, tais como:



Tomando-se o metano como componente principal da reação da reforma do metano com dióxido de carbono, e assumindo desprezível as variações dos volumes dos componentes das reações da reforma do metano com CO_2 . A operação se processa em meio diluído dos reagentes CH_4 e CO_2 em presença do gás inerte argônio, razão de alimentação de 1,0: 1,5: 7,5 de metano, dióxido de carbono e argônio respectivamente. Nestas condições, formula-se as seguintes expressões de concentrações de cada uma das espécies presentes no processo.

$$C_{CH_4} = \left(\frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}^0 x_1}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{P}{R T} \right) \quad (50)$$

$$C_{CO_2} = \left(\frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}^0 X_2 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{P}{R T} \right) \quad (51)$$

$$C_{CO} = \left(\frac{2F_{CO_2}^0 x_2 + F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{P}{R T} \right) \quad (52)$$

$$C_{H_2} = \left(\frac{2F_{CH_4}^0 x_1 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{P}{R T} \right) \quad (53)$$

$$C_{H_2O} = \left(\frac{F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{P}{R T} \right) \quad (54)$$

Decorre então que a taxa de reação para o metano é expressa por:

$$R_{CH_4} = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} = \frac{k_1 K_{CH_4} \left(\frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}^0 x_1}{F_T^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \frac{P}{RT}}{\left(1 + K_{CH_4} \left(\frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}^0 x_1}{F_T^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \frac{P}{RT} \right)} \quad (55)$$

Para o dióxido de carbono resulta:

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

$$k_2 \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \left(\begin{array}{l} \left(\frac{2F_{CH_4}^0 x_1 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_T^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}^0 x_2 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_T^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \\ - \frac{\left(\frac{2F_{CO_2}^0 x_2 + F_{CO_2}^0 x_3}{F_T^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{F_{CO_2}^0 x_3}{F_T^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right)}{K_{eq}} \end{array} \right) + k_3 \left(\frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}^0 x_2 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_T^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \frac{P}{RT} \quad (56)$$

As equações da taxa da reação do monóxido de carbono, hidrogênio e água, são assim expressas:

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

$$\begin{aligned}
& + k_2 \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \left\{ \left(\frac{2F_{CH_4}^0 x_1 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}^0 x_2 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \right. \\
& \quad \left. - \frac{\left(\frac{2F_{CO_2}^0 x_2 + F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right)}{K_{eq}} \right\} \\
& + 2k_3 \left(\frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}^0 x_2 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \frac{P}{RT}
\end{aligned} \tag{57}$$

$$\begin{aligned}
R_{H_2} & = 2 \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} + k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) = \\
& = 2 \frac{k_1 K_{CH_4} \left(\frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}^0 x_1}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \frac{P}{RT}}{1 + K_{CH_4} \left(\frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}^0 x_1}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \frac{P}{RT}} + \\
& \quad + k_2 \left(\frac{2F_{CH_4}^0 x_1 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}^0 x_2 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) + \\
& \quad + k_2 \left(\frac{2F_{CO_2}^0 x_2 + F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \frac{P}{RT}
\end{aligned} \tag{58}$$

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

$$= k_2 \left(\frac{P}{RT} \right)^2 \left[\left(\frac{2F_{CH_4}^0 x_1 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}^0 x_2 - F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \right. \\ \left. - \frac{\left(\frac{2F_{CO_2}^0 x_2 + F_{CO_2}^0 x_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right) \left(\frac{F_{CO_2}^0 X_3}{F_t^0 + 2F_{CH_4}^0 x_1} \right)}{K_{eq}} \right] \quad (59)$$

4.3 – Modelagem e simulação em reator de leito fluidizado

A modelagem do comportamento operacional do processo da reforma em reator de leito fluidizado aplica modelos unidimensionais, tomando como base as propostas de Van Deemter (1961) e Kunii-Levenspiel (1969), segundo a representação de um reator de leito fluidizado borbulhante (RLFB). O modelo fundamenta-se na teoria das duas fases, com a fase do gás, chamada de fase diluída, e a fase dos sólidos catalíticos distribuídos no leito, chamada de fase densa.

A representação segundo o modelo RLFB admite as seguintes premissas:

- região da fase diluída, por onde flui a corrente de gás que atravessa o leito, não há reação;
- fase densa, região que concentra a maior parte dos sólidos ocorre reação química;
- entre a fase diluída e densa, ocorre transferência de massa dos reagentes e produtos;
- as duas fases escoam ascendente com suas respectivas velocidades;
- o escoamento é convectivo dispersivo nas duas fases;
- os efeitos difusivos intraparticulares oferecem pouca resistência às migrações dos componentes, admitindo-se funcionamentos em regime cinético químico;

- considera-se que a operação é isotérmica em ambas às fases.

Tomando-se como base o sistema mostrado na Figura 24, com escoamento nas fases densa e diluída no elemento infinitesimal de altura δL , e considerando efeitos de transferência de massa da fase diluída para a fase densa, elaboram-se os balanços de massa dos diferentes componentes presentes no processo nas duas fases.

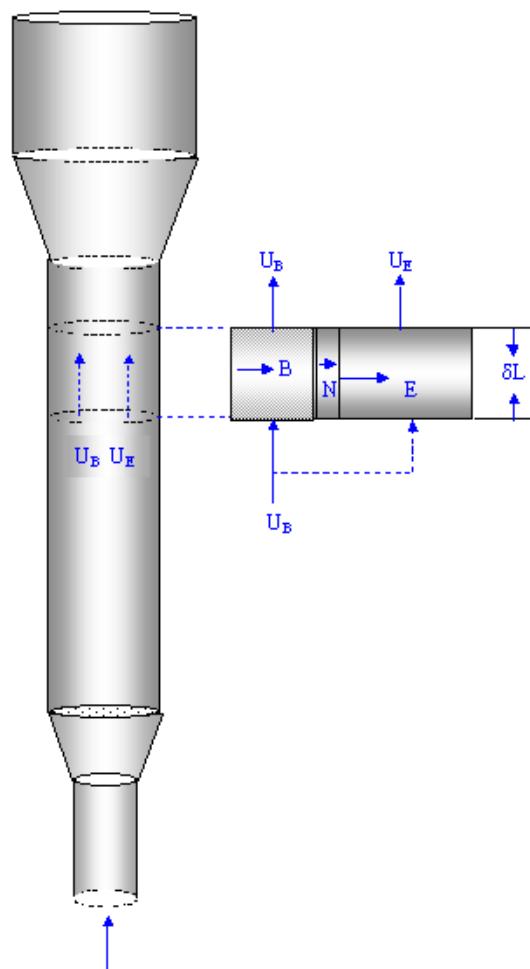


Figura 24 – Sistema representativo do reator de leito fluidizado borbulhante (RLFB)

- para a fase diluída:

$$-u_B \frac{\partial C_{i_B}}{\partial z} + \Omega_{axiB} \frac{\partial^2 C_{i_B}}{\partial z^2} - K_{iBE} (C_{i_B} - C_{i_E}) = \frac{\partial C_{i_B}}{\partial t} \quad (60)$$

- para a fase densa:

$$-u_E \frac{\partial C_{i_E}}{\partial z} + \Omega_{axiE} \frac{\partial^2 C_{i_E}}{\partial z^2} - K_{iBE} (C_{i_B} - C_{i_E}) + R_i = \frac{\partial C_{i_E}}{\partial t} \quad (61)$$

Nas quais u_E e u_B são as velocidades superficiais nas fases diluídas e densa, respectivamente; Ω_{axiB} e Ω_{axiE} os coeficientes de dispersão axial para cada componente nas duas fases; K_{iBE} o coeficiente global de transferência de massa entre as duas fases e R_i a taxa de consumo ou formação de cada componente do processo. C_{i_B} e C_{i_E} são as concentrações dos componentes em cada fase, bolha e emulsão.

Considerando as hipóteses estabelecidas e especificadas, adota-se que o escoamento é do tipo pistonado e a operação ocorre em regime estacionário. As equações de balanço aplicadas aos cinco componentes presentes no processo de reforma, assim se apresentam:

- para o metano na fase diluída;

$$-u_B \frac{dC_{CH_4B}}{dz} - K_{BE} (C_{CH_4B} - C_{CH_4E}) = 0 \quad (62)$$

- para o metano na fase densa;

$$-u_E \frac{dC_{CH_4E}}{dz} - K_{BE} (C_{CH_4B} - C_{CH_4E}) - R_{CH_4E} = 0 \quad (63)$$

- para o dióxido de carbono na fase diluída;

$$-u_B \frac{dC_{CO_{2B}}}{dz} - K_{BE}(C_{CO_{2B}} - C_{CO_{2E}}) = 0 \quad (64)$$

- para o dióxido de carbono na fase densa;

$$-u_E \frac{dC_{CO_{2E}}}{dz} - K_{BE}(C_{CO_{2B}} - C_{CO_{2E}}) - R_{CO_{2E}} = 0 \quad (65)$$

- para o monóxido de carbono na fase diluída;

$$-u_B \frac{dC_{CO_B}}{dz} - K_{BE}(C_{CO_B} - C_{CO_E}) = 0 \quad (66)$$

- para o monóxido de carbono na fase densa

$$-u_E \frac{dC_{CO_E}}{dz} - K_{BE}(C_{CO_B} - C_{CO_E}) + R_{CO_E} = 0 \quad (67)$$

- para o hidrogênio na fase diluída;

$$-u_B \frac{dC_{H_{2B}}}{dz} - K_{BE}(C_{H_{2B}} - C_{H_{2E}}) = 0 \quad (68)$$

- para o hidrogênio na fase densa;

$$-u_E \frac{dC_{H_{2E}}}{dz} - K_{BE}(C_{H_{2B}} - C_{H_{2E}}) + R_{H_{2E}} = 0 \quad (69)$$

- para a água na fase diluída;

$$-u_B \frac{dC_{H_2O_B}}{dz} - K_{BE} (C_{H_2O_B} - C_{H_2O_E}) = 0 \quad (70)$$

- para a água na fase densa.

$$-u_E \frac{dC_{H_2O_E}}{dz} - K_{BE} (C_{H_2O_B} - C_{H_2O_E}) + R_{H_2O_E} = 0 \quad (71)$$

As condições de contorno são assim definidas:

- condição de contorno 1 em $Z=0$;

$$C_{CH_{4B}}(0) = C_{CH_{4B}^o} \quad (72)$$

$$C_{CO_{2B}}(0) = C_{CO_{2E}^o} \quad (73)$$

$$\begin{aligned} C_{CH_{4E}}(0) &= C_{CO_{2E}}(0) = C_{CO_E}(0) = C_{CO_B}(0) = C_{H_{2E}}(0) = C_{H_{2B}}(0) \\ &= C_{H_2O_E}(0) = C_{H_2O_B}(0) = 0 \end{aligned} \quad (74)$$

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO CINÉTICA EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO.

5.0 – AVALIAÇÃO CINÉTICA EXPERIMENTAL E MODELAGEM DO PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO.

A adoção de metodologia descrita no capítulo anterior, gerou resultados experimentais de acordo com as etapas que incluem a preparação e caracterização do catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃, e avaliação cinética de reforma do metano com CO₂ em micro-reator de quartzo, do tipo leito fixo, em condições, isotérmicas nas temperaturas de 1.023,15K, 1.073,15K e 1.123,15K e pressão atmosférica. A modelagem cinética proposta, com base nos mecanismos das reações de reforma do metano foram ajustadas às evoluções cinéticas proporcionando as estimativas dos parâmetros cinéticos do processo.

Na perspectiva de operação do processo de reforma em maior escala, um reator de leito fluidizado foi projetado, construído e instalado. Simulações de seus funcionamentos foram elaboradas, recorrendo-se às aplicações dos parâmetros cinéticos estimados.

5.1 - Caracterização do catalisador de reforma do metano

O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, preparado a partir do sal precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O com teor do metal previsto em 5% em massa, resultou no sistema Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃, segundo a análise em espectrometria de absorção atômica.

Difratogramas de raio-X (DRX) do sistema reduzido e pós-reação de reforma estão apresentados na Figura 25, onde é possível visualizar a presença do espinélio de aluminato de níquel (NiAl₂O₄), carbeto de níquel (Ni₃C) e carbono amorfio derivados do níquel metálico inicialmente incorporado ao catalisador, em cada temperatura praticada após 24 horas de reação. O carbono amorfio é uma das formas alotrópicas do carbono, e é formado por uma grande variedade de substâncias carboníferas que não são classificadas como grafite, que é naturalmente formado como sólido cristalino e possui propriedades diversas. A Tabela 9

apresenta as concentrações de cada componente presente na operação de reforma do metano com CO_2 em cada temperatura do processo.

Tabela 9 – Condições reacionais de reação de reforma do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de $\text{Ni}(4,82\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ $T=1.1.023,15\text{K}$, $1.073,15\text{K}$ e $1.123,15\text{K}$, $M_{\text{cat}}=0,13\text{g}$, tempo de contato $\tau =1800\text{s}$.

Componentes	Temperaturas ($^{\circ}\text{K}$)		
	1.023,15	1.073,15	1.123,15
CH_4	1,15	0,43	0,05
CO_2	42,51	21,95	11,31
CO	49,56	69,97	77,92
H_2	2,93	3,33	3,82
H_2O	1,56	1,11	0,52

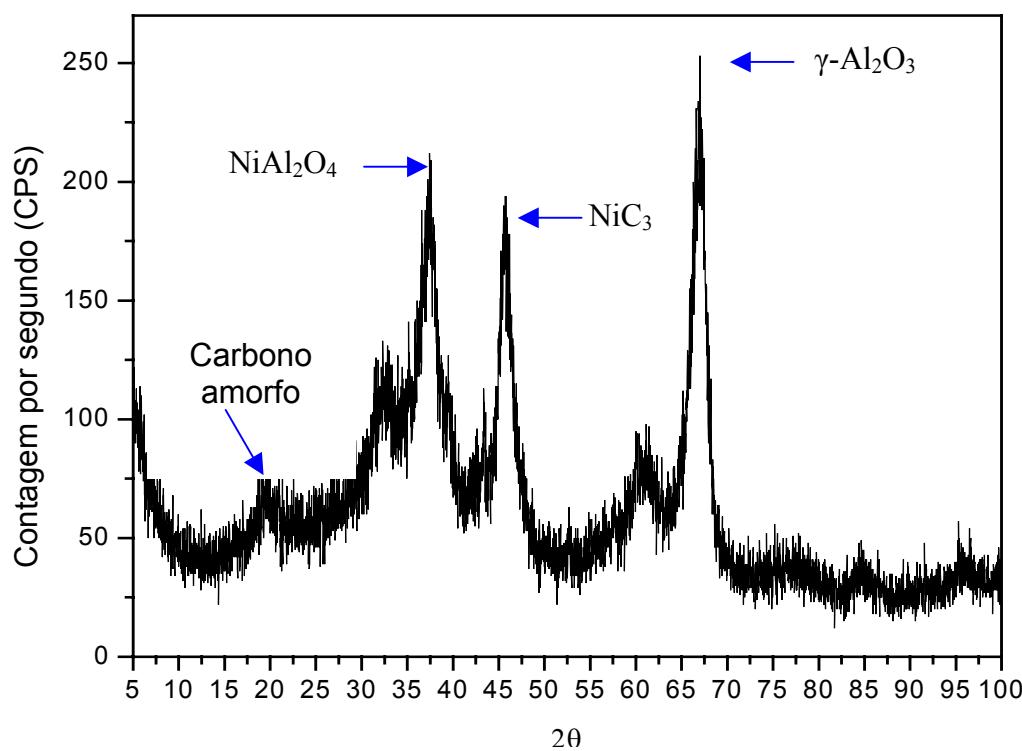


Figura 25 .- Análises em difratograma de raio-X (DRX) do sistema $\text{Ni}(4,82\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, para o catalisador pós-reação e suporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ nas temperaturas de $1.023,15\text{K}$ a $1.112,15\text{K}$, $M_{\text{cat}}=0,13\text{g}$ e pressão atmosférica

5.2. - Avaliação do catalisador de reforma do metano com CO₂.

O sistema do catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃ preparado teve avaliada sua atividade através de testes catalíticos com a reação de reforma do metano com dióxido de carbono. As experiências de avaliações realizadas em micro-reactor de leito fixo, com os reagentes CH₄ e CO₂ diluídos em argônio, foram conduzidas em diferentes vazões da fase gasosa (200,00 cm³/min a 980,00 cm³/min), atingindo-se em cada caso um regime estacionário de composição de reagentes e produtos, mantidas constantes a pressão de 1 atm e as temperaturas de 1.023,15K; 1.073,15K; 1.123,15K.

As análises cromatográficas em fase gasosa, da alimentação do reator e da descarga, foram realizadas *on-line*, através de detecção de condutividade térmica (TCD), utilizando-se coluna empacotada Poropak-Q. Nas Figuras 26 e 27 estão representados cromatogramas típicos da fase efluente do reator e de uma mistura gasosa padrão.

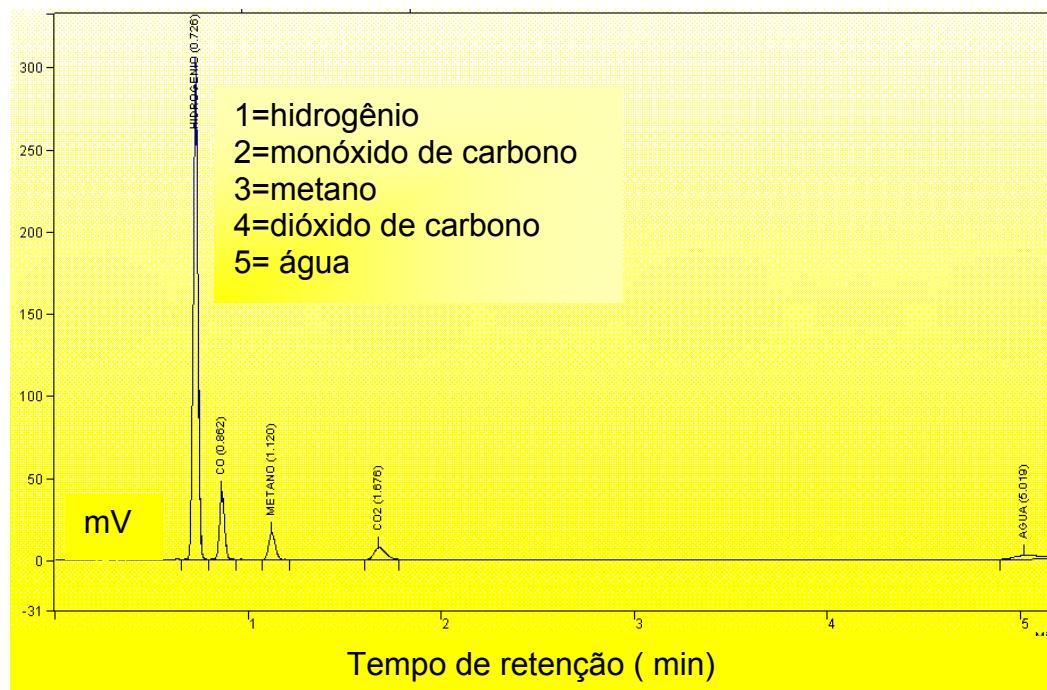


Figura 26. -. Cromatograma típico da mistura gasosa composta pelos produtos e reagentes do processo de reforma do CH₄-CO₂. Cat. = Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃; T=1.023,15K; P=1atm, Coluna Poropak-Q; T_{col}= 70°C.

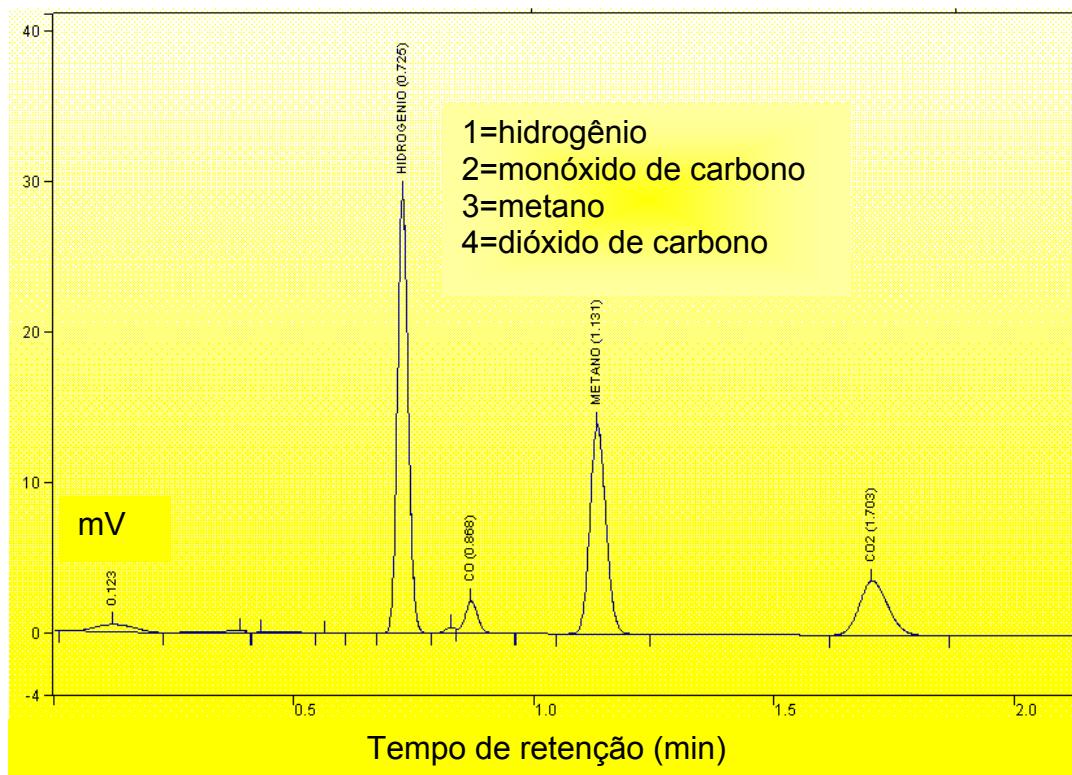


Figura 27. - Cromatograma típico da mistura gasosa padrão composta pelos principais gases de reforma do metano com dióxido de carbono; $T=1.023,15K$; $P = 1\text{atm}$. Coluna Porop-Q; $T_{col} = 70^\circ\text{C}$.

Tomando como referência as condições de razão de alimentação do reator $\text{CO}_2:\text{CH}_4=1:1,5$; temperaturas de $1.023,15\text{K}$; $1.073,15\text{K}$; $1.123,15\text{K}$; pressão de 1 atm e tempo de contato de 1.000s, foi possível destacar a atividade do catalisador de $\text{Ni}(4,82\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para o processamento de reforma do metano com dióxido de carbono.

Nas condições praticadas do processo, está identificada a atividade do catalisador de níquel preparado para a reforma do metano com dióxido de carbono. A presença dos produtos CO , H_2 e H_2O indicam a ocorrência das etapas de reação do processo, descritas previamente em outros trabalhos (Santos, 2001; Sheshan et al., 1994; Wang & Lu, 1998; Gadalla & Bowee, 1988).

Assim, a formação de água deve-se à reação reversa de gás *shift* ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), que na mesma razão molar, produz o monóxido de carbono. A decomposição do metano ($\text{CH}_4 \longleftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) conduz à produção de

hidrogênio e deposição de carbono. O consumo de coque depositado na superfície do catalisador suportado foi possível através da reação reversa de Boudouard ($CO_2 + C_{(sólido)} \longleftrightarrow 2CO$), segundo o mecanismo de reação proposto para a etapa III do processo de reforma do metano com CO_2 em presença do catalisador de níquel suportado em gama alumina, particularmente, favorecida pela presença do excesso de dióxido de carbono e elevadas temperaturas, conforme o mecanismo a seguir (Wang & (MAX) Lu, 1996; Erdohelyi et al., 1993).



Reduzidos teores do coque remanescente, deduzidos dos balanços mássicos ajustados aos componentes reacionais em fase gasosa são apresentados no anexo A.

As avaliações representadas nas Figuras 28A, 28B, e 28C destacam reduzidos teores de metano e maiores teores de dióxido de carbono decrescentes com aumentos das temperaturas praticadas.

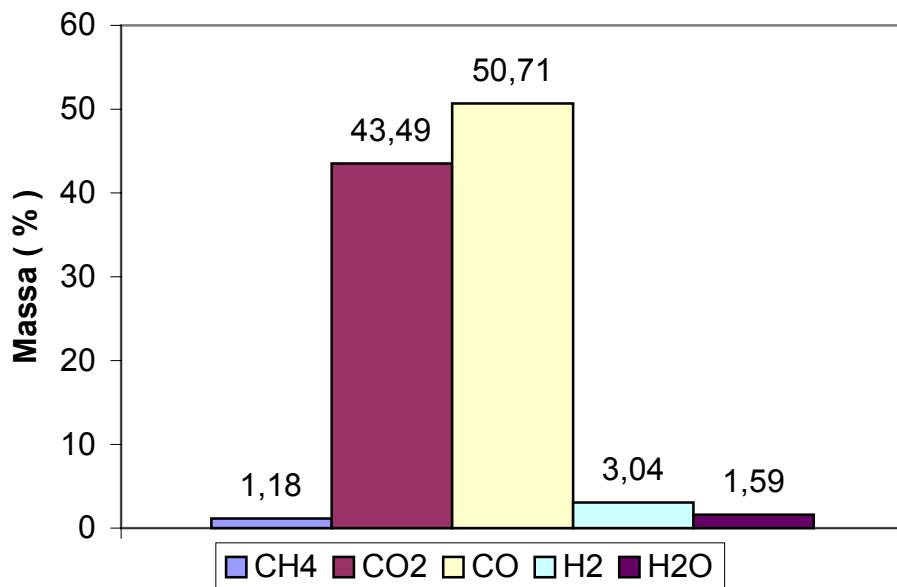


Figura 28A. – Composição mássica da mistura reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador de Ni(4,82 %)/ γ -Al₂O₃; T = 1.023,15K; P = 1atm; τ = 1.800 s.

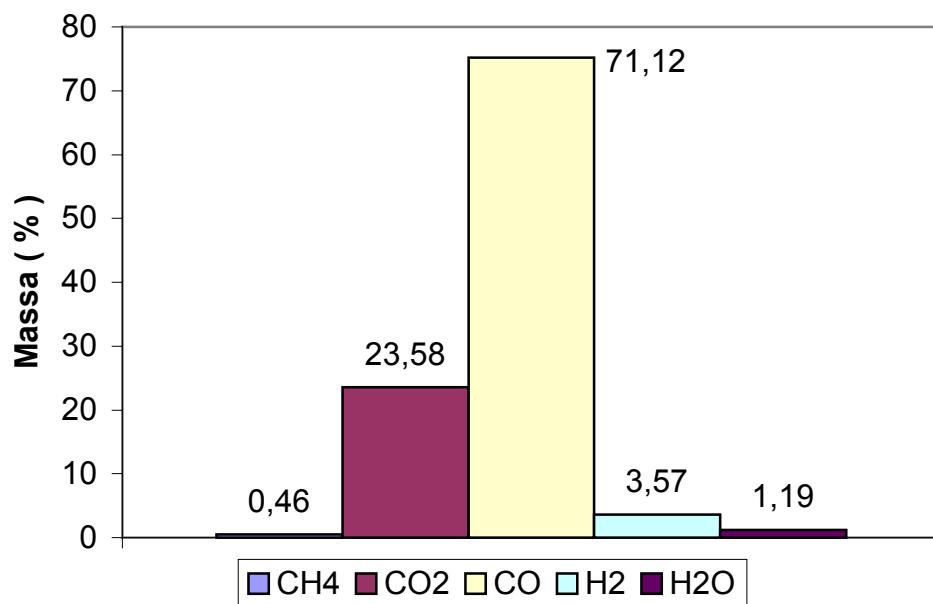


Figura 28B. – Composição mássica da mistura de reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador de Ni(4,82 %)/ γ -Al₂O₃; T = 1.073,15K; P = 1atm; τ = 1.800 s.

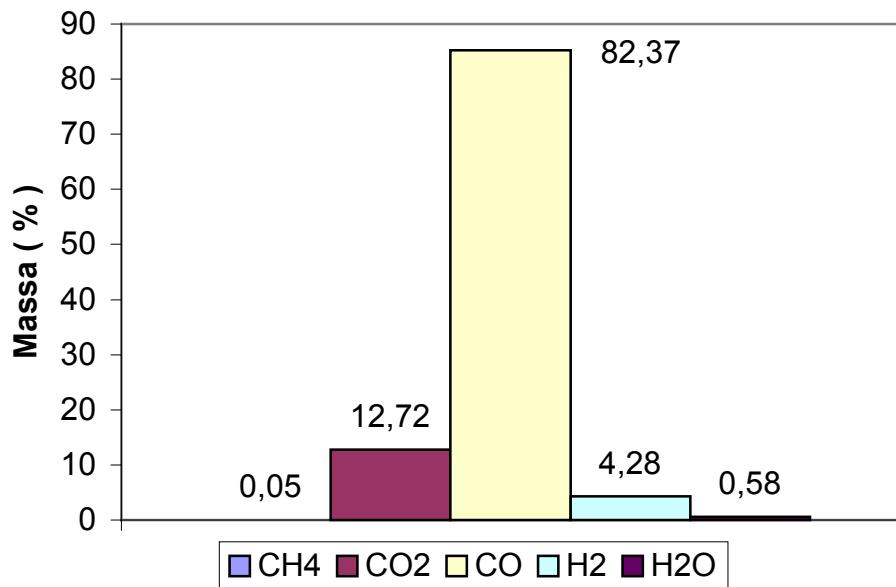


Figura 28C. – Composição mássica da mistura de reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador de Ni(4,82 %)/ γ -Al₂O₃; T = 1.123,15K; P = 1atm; τ = 1.800 s.

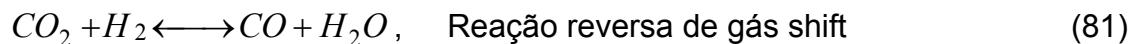
5.3 –Mecanismo do processo de reforma do metano com dióxido de carbono

As avaliações experimentais do processamento catalítico do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃ conduzem à formação de propostas de mecanismos, justificando rotas químicas para produção de monóxido de carbono e hidrogênio, formação de água e coque evidenciam a ocorrência de etapas de reações específicas, incluídas no mecanismo global da reforma catalítica.

O conhecimento dos mecanismos da cinética das reações de reforma do metano com dióxido de carbono ainda estar bastante limitado (Gadalla & Sommer, 1989; Gadala & Bower, 1988). Em seu trabalho original sobre a reforma do metano,

Firscher-Tropsch (1928) observaram que a reação de reforma se processa envolvendo várias etapas de reação.

As possíveis etapas de reação, incluídas no processo de reforma do metano com dióxido de carbono, podem ser assim equacionadas:



Através de análise detalhada sobre as sete principais reações paralelas da reforma do metano apresentadas, é possível apresentar um conjunto das três destas reações paralelas, que representam a reforma do metano de forma, de forma estequiométricamente independente (Michael et al., 1997).

Deste modo, apenas três etapas são necessárias para descrever o conjunto das sete reações. Existem duas possibilidades para que a representação da reação de reforma ($CH_4 + CO_2$) se processe, a saber:

- primeiro com as reações: (80, 81 e 86).
- segundo com as reações: (81, 84 e 85).

Evidências experimentais verificadas no desenvolvimento do presente trabalho, conduziram à opção pela segunda possibilidade para representar a reforma do metano com dióxido de carbono. Assim, o mecanismo base de reforma para o modelo cinético foi desenvolvido através das seguintes etapas:

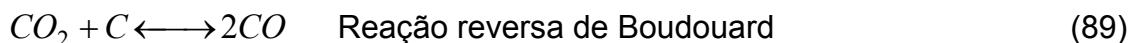
Etapa I.



Etapa II.



Etapa III.



5.4 – Avaliação experimental e modelagem do comportamento cinético do processo de reforma do metano com dióxido de carbono.

Confirmada a atividade do catalisador Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃ para o processamento de reforma do metano com dióxido de carbono, procedeu-se à avaliação cinética do processo, operando-se o micro-reactor de leito fixo com razões de alimentação da fase gasosa variando de 200 cm³/min a 980 cm³/min, mantendo-se a composição de alimentação (Ar: CH₄: CO₂ / 75%: 10%: 15%) em três diferentes temperaturas (1.023,15K; 1.073,15K; 1.123,15K) sob pressão atmosférica.

As análises cromatográficas *on-line* da mistura de produtos e efluentes do micro-reactor de quartzo garantiram as identificações e quantificações dos componentes: CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O. As evoluções das concentrações destes componentes estão representadas em função do tempo de contato fluido-catalisador, nas temperaturas praticadas.

O comportamento cinético do processo de reforma do metano, avaliado experimentalmente, pode ser descrito pelas equações de balanço formuladas para cada componente (Equações 90 a 95):

$$-\frac{dC_i}{dt} + \rho_f r_i = 0, \quad i = CH_4, CO_2, CO, H_2, H_2O \quad (90)$$

As equações diferenciais, incluindo as taxas de reação de cada componente (Equações 87, 88 e 89) são expressas a seguir:

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} + \rho_f r_{CH_4}^1 = 0 \quad (91)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} + \rho_f (r_{CO_2}^2 + r_{CO_2}^3) = 0 \quad (92)$$

$$\frac{dC_{CO}}{dt} + \rho_f (r_{CO_2}^2 + 2r_{CO_2}^3) = 0 \quad (93)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} + \rho_f (2r_{CH_4}^1 - r_{CO_2}^2) = 0 \quad (94)$$

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} + \rho_f r_{CO_2}^2 = 0 \quad (95)$$

As soluções das Equações 90, 91, 92, 93, 94 e 95 obtidas pelo método de Hunge-Kutta de 4^a ordem, requerem a introdução dos valores dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio das leis cinéticas adotadas. Para suas determinações, são introduzidos valores iniciais destes parâmetros, os quais produzem, segundo as soluções geradas pela aplicação do método de soluções, valores das concentrações dos reagentes e produtos.

A identificação destes valores com aqueles experimentais obtidos das avaliações confirmam as estimativas dos parâmetros. Um procedimento de otimização foi adotado, de acordo com o seguinte detalhamento:

- identificação dos valores de inicialização dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio; as constantes de velocidade e a constante de equilíbrio de adsorção do metano foram obtidas pelo ajuste linear da equação de balanço deste componente aos resultados experimentais, visto que, o metano está sujeito unicamente ao consumo durante o processo;
- determinação da constante de equilíbrio da reação reversa de gás shift via termodinâmica;
- introdução do parâmetro cinético da reação reversa de Boudouard;
- solução do sistema de equações (Equações 90 a 95);
- solução dos sistemas de equações pelo método de Hunge-Kutta de 4^a ordem, com obtenção das concentrações de todos os componentes, na saída do reator, em função do tempo de contato;
- otimização dos valores dos parâmetros pelo método complexo de Box, 1965, o qual busca a minimização da função objetivo ($Fob_m = \sum_{i=1}^n (C_i^{th} - C_i^{exp})^2$), para cada componente (m), por comparação dos valores das concentrações teóricas (C_i^{th}) e experimental (C_i^{exp}), calculadas e medidas em função do tempo de contato.

Os procedimentos de otimização numérica fornecem os valores finais dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio (Tabela 10), onde o termo “ K_{eqrwgs} ” significa, constante de equilíbrio cinético da reação reversa de gás *shift*. As ordens de grandezas das funções objetivo atingidas nos procedimentos para cada componente estão listadas na Tabela 11.

Tabela 10 – Parâmetros cinéticos e de equilíbrio otimizados. Etapas de reação de reforma do metano com dióxido de carbono. Catalisador Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃; T = 1.023,15K a 1.123,15K; P = 1atm.

Parâmetros	Temperaturas (K)		
	1023,15	1073,15	1123,15
k_1 (mol/g _{cat} .s)	$(6,79 \pm 0,20) \times 10^{-4}$	$(2,51 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	$(8,61 \pm 0,26) \times 10^{-3}$
k_2 (mol/g _{cat} .s.atm)	$(9,89 \pm 0,29) \times 10^{-6}$	$(6,33 \pm 0,18) \times 10^{-5}$	$(3,83 \pm 0,10) \times 10^{-4}$
k_3 (mol/g _{cat} .s.atm ²)	$(3,94 \pm 0,11) \times 10^{-4}$	$(7,58 \pm 0,23) \times 10^{-4}$	$(1,32 \pm 0,04) \times 10^{-3}$
K_{CH_4} (m ³ /mol)	$(6,47 \pm 0,19) \times 10^{-3}$	$(2,42 \pm 0,07) \times 10^{-3}$	$(1,12 \pm 0,03) \times 10^{-3}$
K_{eqrwgs}	$0,75 \pm 0,02$	$0,91 \pm 0,03$	$1,07 \pm 0,03$

Tabela 11 – Ordem de grandeza das funções objetivo definidas no processo de otimização.

Componentes (m) [mol/m ³]	Função objetivo ($Fob_m \times 10^3$)		
	1.023,15K	1.073,15K	1.123,15K
CH_4	$1,15 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,01$	$0,045 \pm 0,0$
CO_2	$42,51 \pm 0,43$	$21,95 \pm 0,47$	$11,31 \pm 0,08$
CO	$49,56 \pm 0,50$	$69,97 \pm 0,75$	$77,92 \pm 0,78$
H_2	$2,93 \pm 0,09$	$3,32 \pm 0,11$	$3,82 \pm 0,03$
H_2O	$1,55 \pm 0,07$	$1,11 \pm 0,06$	$0,52 \pm 0,03$

Tomando como base os valores dos parâmetros otimizados, as evoluções dos componentes do processo de reforma do metano com dióxido de carbono são comparadas às correspondentes evoluções experimentais obtidas na saída do micro-reactor de quartzo (Figuras 29, 30, 31). As Figuras retratam o bom ajuste do modelo aos resultados experimentais, quantificadas através das ordens de grandezas das funções objetivo ($\cong 10^{-3}$, Tabela 11).

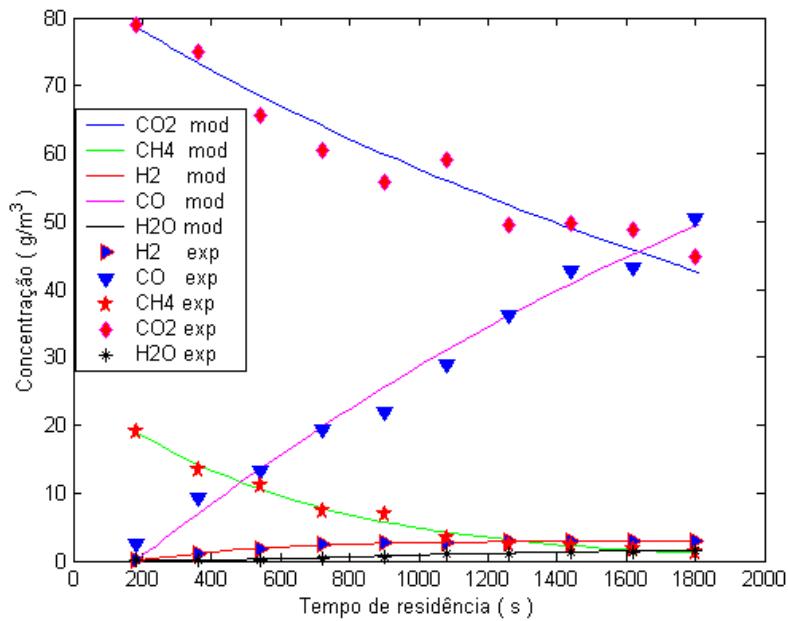


Figura 29 – Avaliação cinética do processo da reforma do metano com CO₂. Evoluções das concentrações dos reagentes CH₄ e CO₂, e dos produtos CO, H₂ e H₂O sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃, T = 1.023,15K; P = 1atm, m_{cat} = 0,13g e razão molar de CO₂/CH₄ = 1,5.

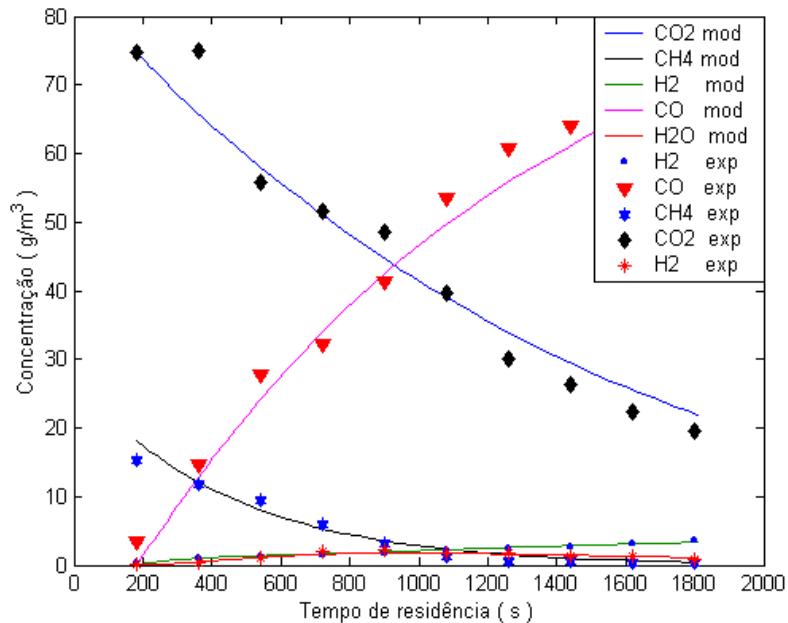


Figura 30 - Avaliação cinética do processo da reforma do metano com CO₂. Evoluções das concentrações dos reagentes CH₄ e CO₂, e dos produtos CO, H₂ e H₂O sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃, T = 1.073,15K; P = 1atm, m_{cat} = 0,13 g e razão molar de CO₂/CH₄ = 1,5.

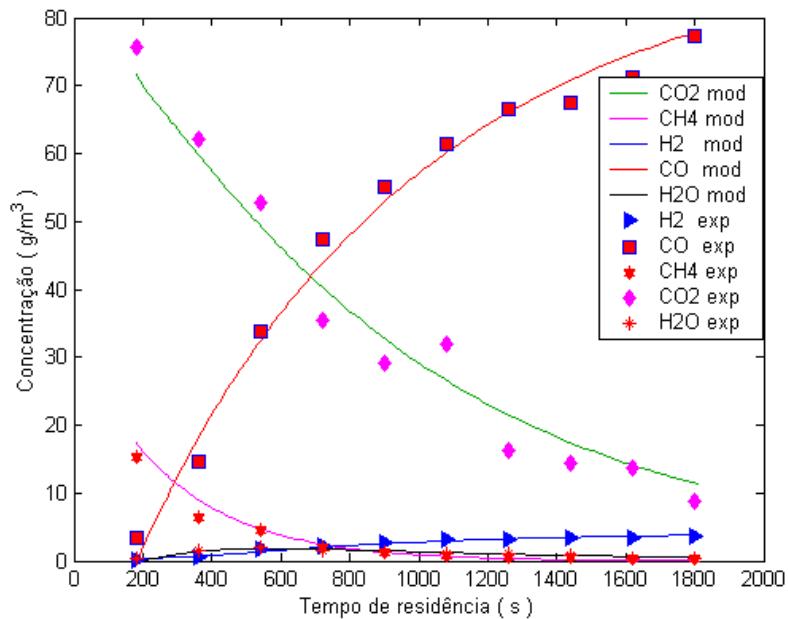


Figura 31 - Avaliação cinética do processo da reforma do metano com CO_2 . Evoluções das concentrações dos reagentes CH_4 e CO_2 , e dos produtos CO , H_2 e H_2O sob influência da temperatura, na presença do catalisador de $\text{Ni}(4,82\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 1.123,15\text{K}$; $P = 1\text{atm}$, $m_{\text{cat}} = 0,13\text{g}$ e razão molar de $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1,5$.

Os resultados apresentados nas Tabelas 10 e 11, e ainda as evoluções cinéticas de reforma do metano com dióxido de carbono representadas nas Figuras 29 a 31, confirmam o comportamento cinético deste processo. Os testes catalíticos foram realizados durante 22 horas para a temperatura de $1.023,15\text{K}$, e de 23 horas para as temperaturas de $1.073,15\text{K}$ e $1.123,15\text{K}$, destacando-se que para esse período de reação, não observou-se decaimento acentuado na conversão do metano. É possível observar através das Figuras 29 a 31 que o aumento da temperatura do processo de reforma do metano com dióxido de carbono, promove um aumento significativo nas conversões dos produtos monóxido de carbono e hidrogênio, comprovando a elevada efetividade e estabilidade do catalisador. Os efeitos de desativação do catalisador de níquel suportado em gama alumina são mais severos para testes reacionais com tempo de duração acima de 25 horas, chegando a atingir baixos níveis de conversão, decaindo de 49% para 27% após 50 horas de reação (Valentini et al., 2003). Dados da literatura sobre a cinética de

reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$, previamente estabelecidos, corroboram com os teores cinéticos e de equilíbrio apresentados neste trabalho.

Trabalhos da literatura sobre a decomposição do metano são apresentados com valores que variam de 200kJ/mol-235kJ/mol e 1×10^9 mol/bar²gh a 2×10^9 mol/bar²gh para a energia de ativação e fator pré-exponencial, respectivamente (Trommer, et al., 2004, Michael, et al., 1997)

Dados dos parâmetros cinético de reforma do metano com dióxido de carbono, e ainda para a reação reversa de gás shift, assumem os seguintes valores para temperatura variado de 700°C a 1.123,15K (Michael, et al., 1997):

Tabela 12 – Parâmetros cinéticos da literatura

Temperatura °C	$k_{\text{ref}} \text{ mol} \text{ bar}^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$	$k_{\text{rwgs}} \text{ mol} \text{ bar}^{-2} \text{ g}^{-1} \text{ h}^{-1}$
700	$0,86 \pm 0,05$	$1,61 \pm 0,71$
725	$1,01 \pm 0,05$	$3,65 \pm 0,68$
750	$1,27 \pm 0,04$	$3,72 \pm 0,63$
775	$1,92 \pm 0,04$	$3,90 \pm 0,58$
800	$2,99 \pm 0,04$	$4,17 \pm 0,56$
825	$4,80 \pm 0,03$	$4,57 \pm 0,55$
850	$7,90 \pm 0,05$	$5,13 \pm 0,55$

Buscando-se destacar o efeito da temperatura de operação sobre os níveis de concentração na corrente efluente do micro-reactor, foram representadas nas Figuras 32, 33 e 34 as concentrações experimentais em questão obtidas segundo o modelo para cada componente, nas três temperaturas praticadas.

A Figura 32 destaca o consumo de metano e dióxido de carbono, enquanto que a Figura 33 destaca a formação de monóxido de carbono. Há que se destacar os elevados níveis do consumo do CO_2 sob a dependência da temperatura, o que implica dizer, que quanto mais o CO_2 for consumido, mais CO será formado no processo. Por outro lado, a Figura 34 esboça a formação de hidrogênio, que é influenciada pela reação reversa de gás shift, sendo afetada por maiores ou menores consumos de hidrogênio, que é dependente de uma série de fatores, desde a elevação da temperatura até a razão de H_2/CO em equilíbrio no processo.

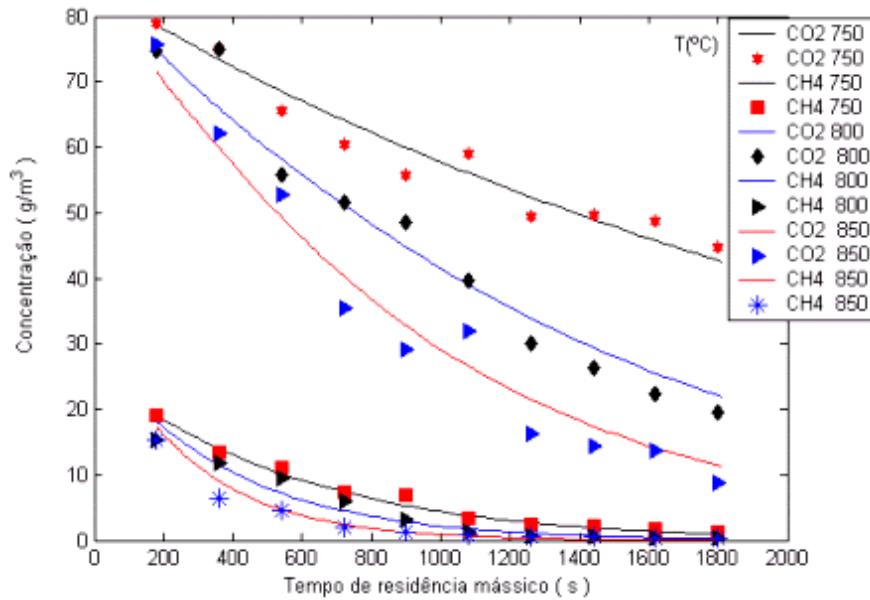


Figura 32 – Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração do CH_4 e CO_2 sob influência da temperatura, na presença do catalisador de $\text{Ni}(4,82\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 1.023,15\text{K}$; $1.073,15\text{K}$; $1.123,15\text{K}$, $P = 1\text{atm}$, $m_{\text{cat}} = 0,13\text{g}$ e razão molar de $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,5$.

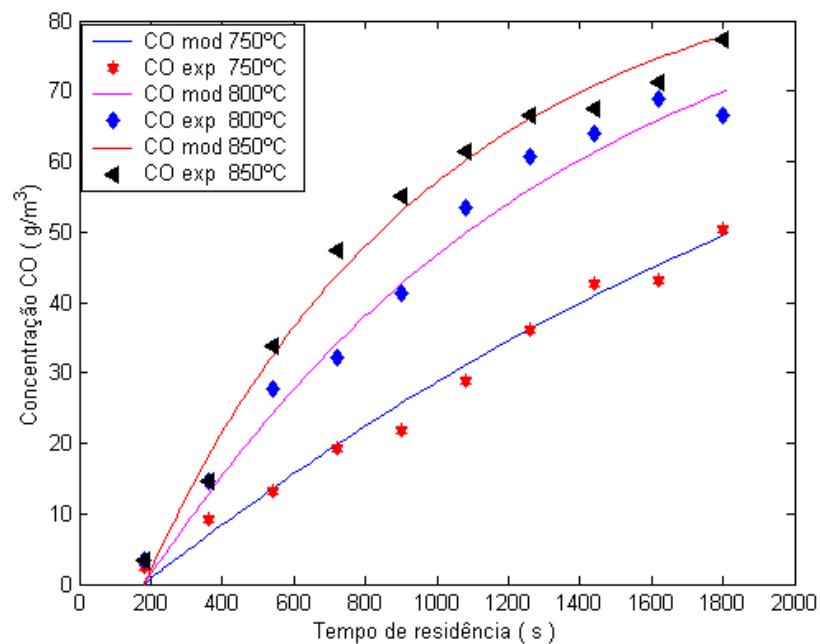


Figura 33 - Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração do CO sob influência da temperatura, na presença do catalisador de $\text{Ni}(4,82\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 1.023,15\text{K}$; $1.073,15\text{K}$; $1.123,15\text{K}$, $P = 1\text{atm}$, $m_{\text{cat}} = 0,13\text{g}$ e razão molar de $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,5$.

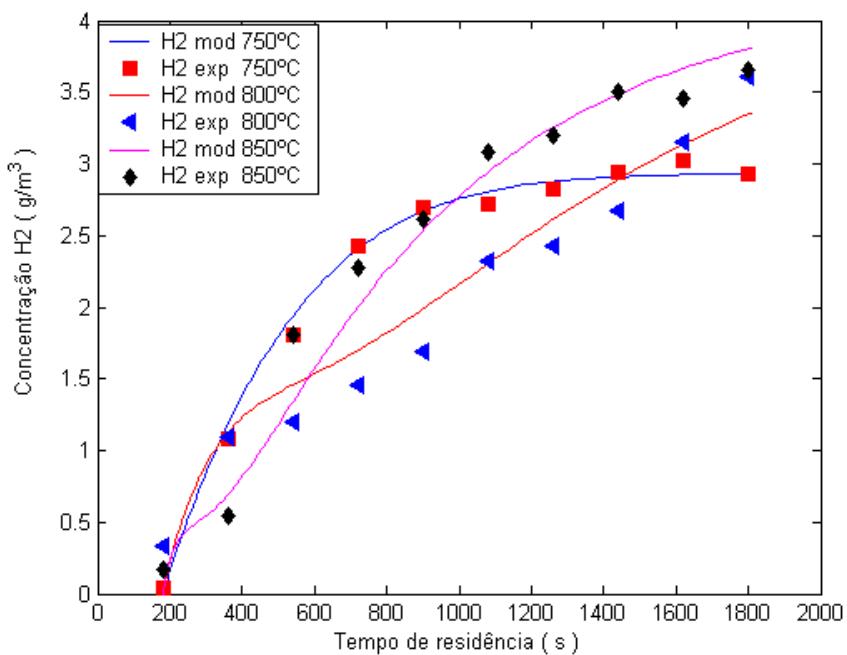


Figura 34 - Avaliação cinética do processo da reforma do metano com dióxido de carbono. Evoluções de concentração do H₂ sob influência da temperatura, na presença do catalisador de Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃, T= 1.023,15K; 1.073,15K; 1.123,15K, P = 1atm, m_{cat} = 0,13g e razão molar de CH₄/CO₂ = 1,5.

O ajuste do modelo cinético elaborado segundo o mecanismo das três etapas adotadas, permitindo a quantificação dos parâmetros neles inseridos, nas três temperaturas de reação.

Os citados parâmetros de reforma do metano com dióxido de carbono, são identificados para cada etapa do processo, assim destacados:

- reação de decomposição do metano – etapa I, parâmetros k_1 e K_{CH_4} ;
- reação reversa de gás *shift* – etapa II, parâmetros k_2 e $K_{eq\,rwgs}$
- reação reversa de Boudouard – etapa III, parâmetro k_3

Aplicando os valores determinados dos parâmetros nas equações de Arrhenius ($k = k_o \exp(-Ea / RT)$) e Van't Hoff ($k = k_o \exp(-\Delta H_r^o / RT)$), foram obtidos os seguintes ajustes lineares, com base no método dos mínimos quadrados, conforme o que está representado na Figura 35, os quais conduzem ao cálculo dos valores de k_o , Ea e ΔH_r^o .

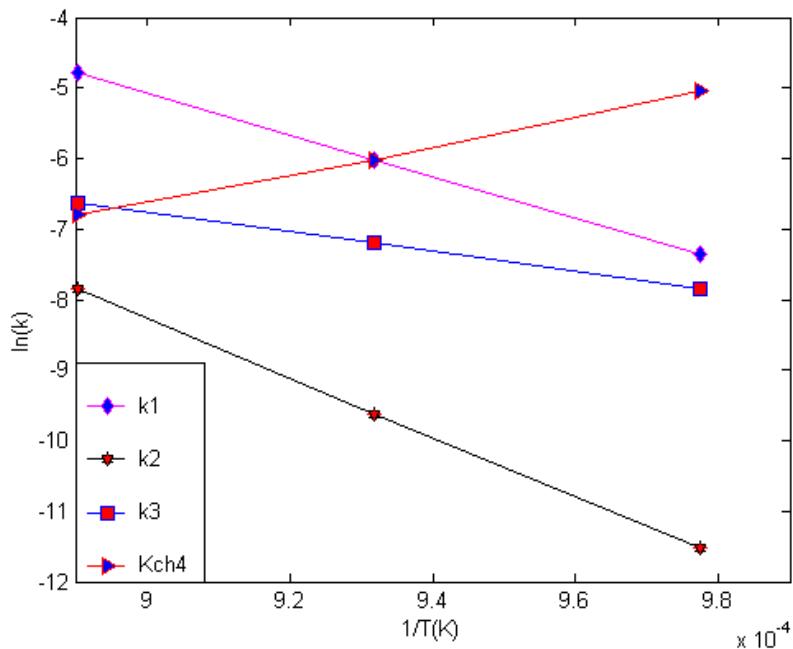


Figura 35 - Correlações de Arrhenius e Vant'Hoff para as etapas das reações da reforma do metano com CO₂. Catalisador Ni(4.82%)/γ-Al₂O₃; T=1.023,15K; 1.073,15K; 1.123,15K. P = 1atm.

A influência da temperatura sobre as constantes de velocidades e de equilíbrio das reações da reforma do metano com CO₂ são quantificadas nas temperaturas de 1.023,15K, 1.073,15K e 1.123,15K.

Resultados das correlações lineares estabelecidas são fornecidos na Tabela 13, destacando-se valores das energias de ativação e dos fatores de freqüência correspondentes a cada etapa do processo.

Tabela 13 - Energia de ativação aparente e fator de freqüência. Etapas de reação de reforma do metano com dióxido de carbono.

Catalisador Ni(4,82%)/γ-Al₂O₃; T = 1.023,15K a 1.123,15K; P = 1atm.

Etapas do processo	Decomposição do metano $r_{CH_4}^1$	Reação reversa de gás shift $r_{CO_2}^2$	Reação reversa de Boudouard $r_{CO_2}^3$
Ea(kJ/mol)	242,67 ± 0,25	350,08 ± 0,35	115,86 ± 0,12
k_0	$(1,32 \pm 0,04) \times 10^9 mol \cdot g_{cat}^{-1} \cdot s^{-1}$	$(1,07 \pm 0,03) \times 10^{13} mol \cdot g_{cat}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot atm^{-2}$	$403,43 \pm 0,04 mol \cdot g_{cat}^{-1} \cdot s^{-1} \cdot atm^{-1}$

As reações constituintes da reforma do CH₄-CO₂ representadas nas etapas I, II e III variam quanto à endotermicidade, sendo a reação reversa de Boudouard fortemente endotérmica ($\Delta H_{298} = 172 \text{ kJ/mol}$), e as reações de decomposição do metano e reversa de gás shift variando de leve a moderadamente endotérmicas ($\Delta H_{298} = 75 \text{ kJ/mol}$) e ($\Delta H_{298} = 41 \text{ kJ/mol}$), respectivamente.

Desta forma, os parâmetros cinéticos dessas reações se elevam, enquanto que a constante de equilíbrio de adsorção do metano diminui com a temperatura. Os parâmetros cinéticos da reação reversa de gás shift apresentados, estão de acordo com dados fornecidos pela literatura para esta reação (Richardson & Paripatiadar, 1990).

Propõe-se por fim, em decorrência de que a reação reversa de gás shift, bem como as reações de decomposição do metano e reversa de Boudouard, são por assim, dizer, reações pseudo paralelas à reforma do gás natural com dióxido de carbono, desempenhado fundamental papel em seu mecanismo, sendo a reação reversa de gás shift, a etapa controladora da razão de H₂/CO, enquanto que, a reação de decomposição do metano é a principal etapa responsável pela deposição de coque na superfície do catalisador. Já a reação reversa de Boudouard, é a etapa aliada ao processo de reforma CH₄-CO₂, no sentido de que, em presença de elevadas temperaturas e excesso de CO₂, consome praticamente todo o coque adsorvido por adsorção física na superfície do catalisador de níquel suportado em gama alumina.

5.5 – Estimação dos rendimentos e seletividade em gás de síntese e hidrogênio no processo de reforma do CH₄-CO₂

O processo de reforma tendo em vista as produções de gás de síntese ou de hidrogênio a partir gás natural, recorre à reforma seca do metano com dióxido de carbono em presença do catalisador de níquel. Visando o estabelecimento de níveis

de produção destes componentes do processo, define-se os seguintes rendimentos e seletividades molares:

- rendimento do gás de síntese,

$$R_{CO+H_2} = \frac{C_{CO} + C_{H_2}}{C_{CH_4}^o + C_{CO_2}^o} \times 100 \quad (96)$$

- rendimento em hidrogênio

$$R_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{CH_4}^o + C_{CO_2}^o} \times 100 \quad (97)$$

- seletividade em gás de síntese,

$$S_{CO+H_2} = \frac{C_{CO} + C_{H_2}}{C_{CO} + C_{H_2} + C_{H_2}O} \times 100 \quad (98)$$

- seletividade em hidrogênio,

$$S_{CO+H_2} = \frac{C_{H_2}}{C_{CO} + C_{H_2} + C_{H_2}O} \times 100 \quad (99)$$

Nas Figuras 36, 37, 38 e 39 são mostrados com base no modelo cinético ajustado aos resultados experimentais, os rendimentos e seletividades do hidrogênio e do gás de síntese, em função do tempo de contato fluido-catalisador para as três temperaturas de operação do processo.

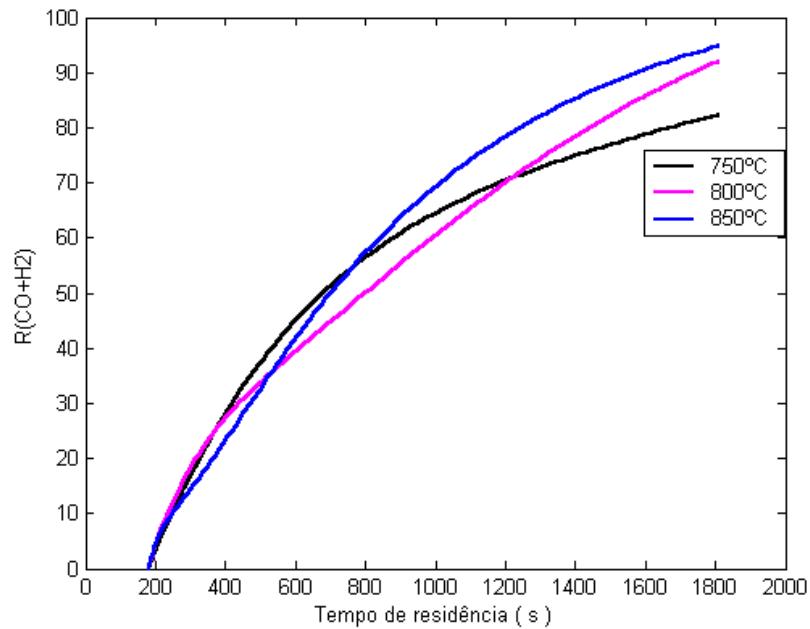


Figura 36 – Rendimento molar de produção em gás de síntese no processo de reforma. Catalisador Ni(4.82%)/ γ -Al₂O₃; T = 1023.15K a 1.123,15K; P=1atm.

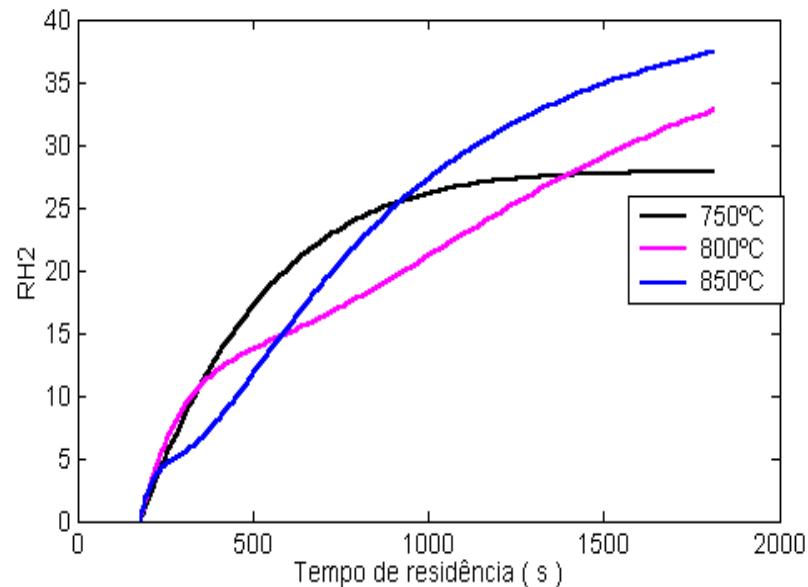


Figura 37 – Rendimento molar da produção de hidrogênio no processo de reforma. Catalisador Ni(4.82%)/ γ -Al₂O₃; T = 1023.15K a 1.123,15K; P=1atm.

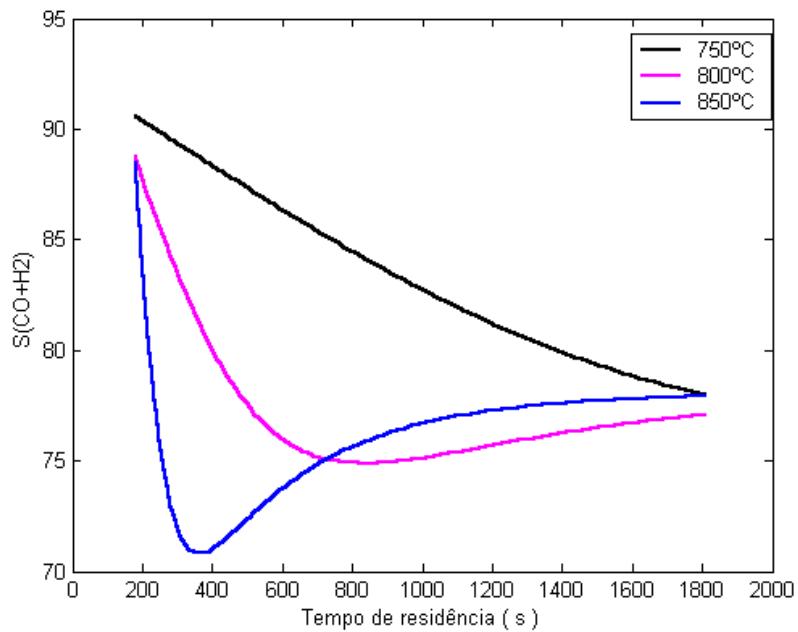


Figura 38 – Seletividade molar em gás de síntese no processo de reforma. Catalisador Ni(4.82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023.15K a 1.123,15K; P=1atm.

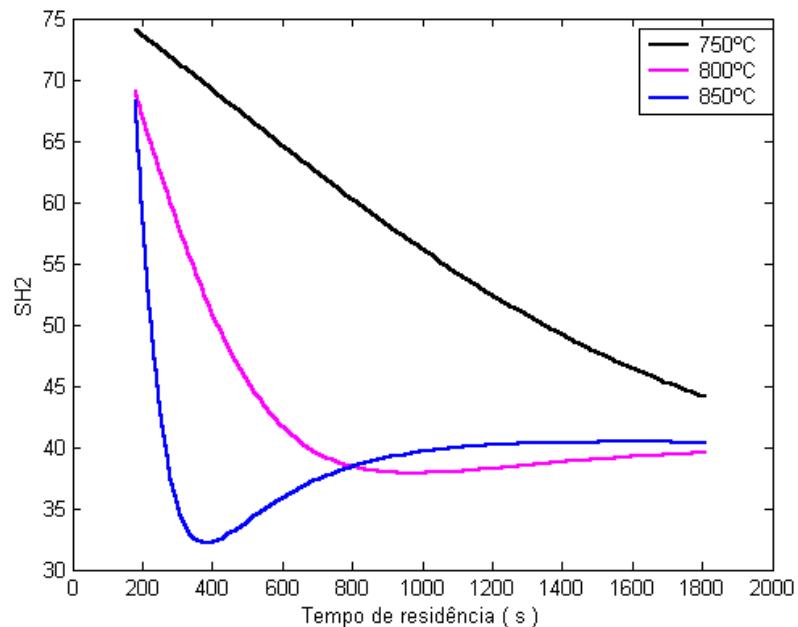


Figura 39 – Seletividade molar em hidrogênio no processo de reforma. Catalisador Ni(4.82%)/ γ -Al₂O₃; T=1023.15K a 1.123,15K; P=1atm.

Os gráficos das Figuras 38 e 39, de seletividade em gás de síntese e em hidrogênio, revelam que a operação do processo de reforma metano com dióxido de carbono em baixas temperaturas e em presença de excesso de CO₂, favorece a reação de decomposição do metano, gerando elevadas produções de hidrogênio e consequentemente elevada formação de coque (Figuras 38 e 39 a 1.023,15K). Assim sendo, a reação reversível reversa de gás *shift* será beneficiada, pois o meio reacional é propício, formado por altas concentrações de CO₂ e H₂, deslocando o equilíbrio da reação no sentido da formação de água e monóxido de carbono. Razões de H₂/CO menores do que a unidade, são típicas da reação de reforma seca do metano com CO₂, ideais para a produção de metanol, no entanto, esses efeitos são observados com destaque através das Figuras 38 e 39 no início da reação do processo, sobre tudo em elevadas temperaturas (1.073,15K e 1.123,15K), observando-se que as razões de H₂/CO elevam-se a medida que o hidrogênio é formado. Este fato revela ainda o que já fora citado com respeito ao elevado consumo de CO₂, refletido diretamente em acentuada formação de CO.

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...

CAPÍTULO 6

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

6.0 – MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

As operações de processos industriais de reforma recorrem ao uso de reatores de leito fixo, submetidos a inconveniências inerentes às condições de elevadas temperaturas de reação, as quais acentuam os efeitos de desativação do catalisador e estão sujeitos a funcionamentos em regimes difusivos, que se tornam mais severos em altas temperaturas. Situações decorrentes destas constatações podem ser contornadas através de operações com reatores de leito fluidizado, no sentido de se aplicar procedimentos que garantam uniformidades de temperatura e transferência de massa ao processo e funcionamentos mais próximos do regime cinético-químico.

Para o desenvolvimento do presente trabalho, é dada seqüência a aplicação do catalisador de níquel formulado e avaliado previamente (SANTOS, 2002; PACÍFICO ET AL.,, 2004). Prevendo-se a reforma do GN com este catalisador, projetou-se um reator de leito fluidizado construído e instalado em unidade piloto de laboratório.

6.1 - Instalação experimental e condições operacionais do reator de leito fluidizado

A operação do processo de reforma do gás natural, com dióxido de carbono, representada pela reação do metano em presença do catalisador Ni(4,82%)/ γ -Al₂O₃, é realizada em reator catalítico gás-sólido de leito fluidizado. A Figura 40 retrata o esquema do reator identificando cada uma de suas seções.

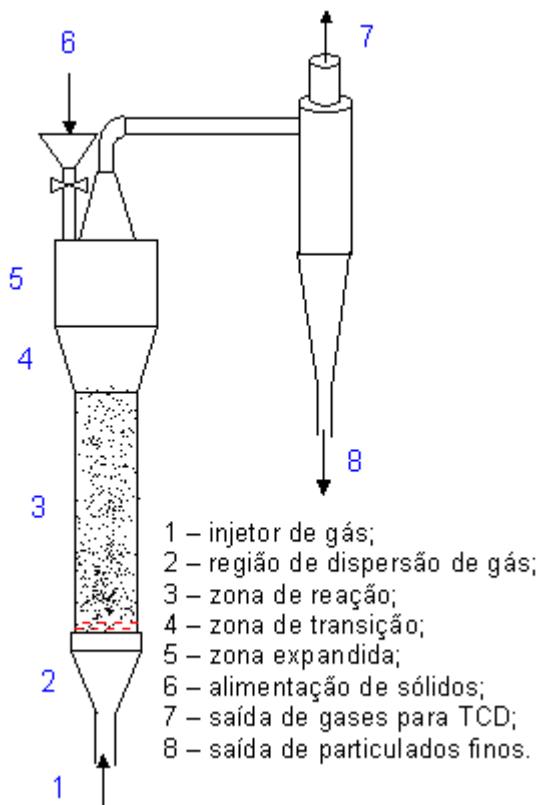


Figura 40 – Reator de leito de leito fluidizado.

O sistema representado na Figura 40 possui geometria cilíndrica, cujas dimensões são: $H_t = 1180\text{mm}$ e $D_{\text{int}} = 38\text{mm}$. Opera-se a reforma do metano com dióxido de carbono alimentando o sistema com uma mistura gasosa de percentuais volumétricos de 75% de gás inerte (argônio), 10% de CH_4 e 15% de CO_2 . A mistura possui as seguintes propriedades: $\rho_{\text{mist}} = 1,3360 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$, $\mu_{\text{mist}} = 4,7820 \times 10^{-6} \text{ cP}$. Utiliza-se massa de catalisador $M_{\text{cat}} = 224,74\text{g}$, a qual garante uma porosidade do leito $\varepsilon=0,63$ e $\varepsilon_{\text{mf}}=0,65$. Limites estabelecidos entre a velocidade superficial mínima de fluidização ($U_{\text{mf}}=23,93 \times 10^{-4} \text{ m/s}$) e a velocidade superficial terminal ($U_t=411 \times 10^{-4} \text{ m/s}$), permitem operar o processo com velocidades superficiais de operação em intervalos que variam entre $U_0=42 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ a $400 \times 10^{-4} \text{ m/s}$, com razão de $U_0/U_{\text{mf}}=5,38$. Condições isotérmicas nas temperaturas de 1.023,15K, 1.073,15K e 1.123,15K sob pressão total de 1 atm são praticadas, procedendo-se nestas condições a simulação dos perfis de concentração dos reagentes e produtos da reforma do $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ em reator de leito fluidizado.

As Figuras 41, 42 e 43 retratam em detalhe o reator de leito fluidizado construído em aço inoxidável refratário, (Acesita S.A: 310-S, e 316-L), mostrado em perfil, e instalado em unidade piloto laboratorial, sendo a Figura 42 composta dos seguintes componentes: Forno elétrico marca Lindberg Blue-M, equipado com programador linear de temperatura, $T_{máx} = 2.073,15K$, suporte em estrutura metálica e módulo de fluxo específico para o ajuste de vazões mássicas de CH_4 , CO_2 , argônio e H_2 .



Figura 41 – Reator de leito fluidizado.



Figura 42 – Montagem e instalação do reator de leito fluidizado.



Figura 43 – Acessórios do reator de leito fluidizado, composto do módulo de fluxo mássico, misturador e desumidificador de gases

As características gerais de operação do processo de reforma de metano com dióxido de carbono em reator de leito fluidizado, são apresentadas nas Tabelas 14 e 15 e 16 e anexo A.

Tabela 14. Características do reator de leito fluidizado, catalisador e fluido gasoso

Características	quantificação	referência
Geometria do reator		
- altura do leito	$H_L = 60(\phi_{int})^{0,175}$	
- altura nominal do leito	$H_L = 0,76 + (1,32\%) = 1,00$	Kunii, (1969)
- diâmetro do reator	$\phi_{int} = 3,8 \times 10^{-2} m$	
características texturais		
-área superficial	$S_p = 365,00 m^2 / g$	
- porosidade interna	$\varepsilon_{int} = 0,59$	Degussa
- massa específica	$\rho_{abs} = 2,41 Kg / m^3$	
- esfericidade	$\phi_s = 0,860$	

Propriedade do fluido	Ar(75%), CH ₄ (10%), CO ₂ (15%)	
- viscosidade	$\mu_i = 2,67 \times 10^{-5} \frac{(M \cdot T)^{1/2}}{\sigma^2 \Omega_\mu}$ $\mu_{mist} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^m x_j \phi_{ij}}$ $\mu = 4,84 \times 10^{-5} \text{ Kg/m.s}$	
- massa específica	$\rho_{mist} = \frac{M_{mist} P}{R T}$ $PV = ZnRT$ $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)}$ $\rho_{mist} = 4,29 \times 10^{-1} \text{ Kg/m}^3$	Método de Chapman Enskog Peng-Robinson, 1976

Tabela 15. – Características do escoamento sob condições de fluidização

Características	quantificação	referência
- perda de carga mínima	$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (\rho_p - \rho_f)(1 - \varepsilon_{mf})g$ $\varepsilon_{mf} = 0,66$	Ergun, 1952
- perda de carga no leito	$\frac{\Delta P}{L_{leito}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_l)^2}{\varepsilon_l^3} \frac{U_o \mu}{(\phi s d_p)^2} + 1.75 \frac{(1 - \varepsilon_l) \rho_g U_o^2}{\varepsilon_l^3 (\phi s d_p)}$	Ergun, 1952
- número de Reynolds do	$Re_p = \frac{dp \rho_g U_o}{\mu} \leq 20$ $\frac{\Delta P}{L_{leito}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_l)^2 \mu U_o}{(\varepsilon_l)^3 (\phi s d_p)^2}$	

Reynolds da partícula <20	$\text{Re } p > 1000, \frac{\Delta P}{L_{leito}} = 150 \frac{(1-\varepsilon_L) \rho_g U_o^2}{(\varepsilon_L)^3 (\phi_{sdp})}$ $\Delta P_{mf} = 2,25 \text{ KPa}$	
- velocidade mínima de fluidização	$\frac{1,75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p U_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1-\varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{d_p U_{mf} \rho_p}{\mu} \right) = \frac{d_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{\mu^2}$	Ergun, 1952
- para número de Reynolds <20	$R_{ep} \leq 20, U_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu}$ $U_{mf} = 23,93 \times 10^{-4} \text{ m/s}$	
- vazão mínima de fluidização	$Q_{mf} = 162,84 \times 10^{-6} \text{ m/s}$	Kunii, 1969
- volume do sólido no leito fluidizado	$V_{sól} = V_{leito} (1 - \varepsilon_L) = 93,36 \times 10^{-6} \text{ m}^3$	Kunii, 1969
- altura de sólido no leito fluidizado	$H_{leito} = \frac{V_{sól}}{S(1 - \varepsilon_L)} = 25,71 \times 10^{-2} \text{ m}$	Kunii, 1969

Tabela 16. – Características de escoamento nas condições de fluidização

Características	Quantificação	Referencia
- altura mínima dos sólidos na fluidização	$H_{mf} = \frac{V_{sól}}{S(1 - \varepsilon_{mf})} = 27,17 \times 10^{-2} \text{ m}$	Kunii, 1969
	$H_{mf} - H_{leito} = 2,11 \times 10^{-2} \text{ m}$	

- fração de vazio do leito fluidizado	$\varepsilon_f = 0,87$	
- velocidade superficial de fluidização	$U_o = 1,39 \times 10^{-2} \text{ m/s}$	Kunii, 1969
- vazão superficial de fluidização	$Q_o = 897,39 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$	
	$\frac{U_o}{U_{mf}} = 5,51$	
- velocidade terminal de fluidização	$U_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_s - \rho_g)}{3\rho_g C_d} \right]^{1/2}$ $C_d = \left[\frac{4gd_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{3\mu R_{ep}^2} \right]^{1/2}$ $C_d = 81,51$ $U_t = 411 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ $Q_t = 2,79 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$	Kunii, 1969

6.2 – Cinética do processo de reforma aplicada à simulação do reator de leito fluidizado

A representação cinética do processo de reforma do gás natural com dióxido de carbono, aplicada ao reator de leito fluidizado, é realizada com base na reação de reforma do metano, expressa pelas leis cinéticas das etapas que compõem o

mecanismo das reações previamente estabelecidas nas etapas I, II, III, segundo avaliações cinéticas experimentais (PACÍFICO ET AL.,, 2004).

As etapas do mecanismo (Etapas I, II e III) foram assim expressas:

- consumo de metano por decomposição catalítica,

$$r_{CH_4}^1 = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (100)$$

- consumo de dióxido de carbono com hidrogênio em fase gasosa e reversível segundo a reação reversa de gás-shift (*rwgs*),

$$r_{CO_2}^2 = k_2 \left(C_{H_2} C_{CO_2} - \frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \quad (101)$$

- consumo de dióxido de carbono pela reação reversa de Boudouard,

$$r_{CO_2}^3 = k_3 C_{CO_2} \quad (102)$$

O ajuste dos modelos aos resultados das avaliações cinéticas nas temperaturas de 1.023,15K a 1.123,15K conduziram às estimativas dos seus parâmetros apresentados nas equações 103 a 106.

$$k_1 = 3,58 \times 10^9 \times \exp(-248.547 / RT) \quad (103)$$

$$k_2 = 1,07 \times 10^{13} \times \exp(-350.080 / RT) \quad (104)$$

$$k_3 = 1,16 \times 10^5 \times \exp(-115.860 / RT) \quad (105)$$

$$K_{CH_4} = 1,39 \times 10^{-11} \times \exp(167.320 / RT) \quad (106)$$

A constante de equilíbrio da reação reversa de gás shift (rwgs) (Pacífico et al., 2004), é assim apresentada:

$$K_{eq} = \exp(-6,3109 \times 10^{-2} - 1,8600 \times 10^{-7} \ln(T) + 2,1100 \times 10^{-4} T + \frac{9,3760 \times 10^{-1}}{T} - \frac{5,4450 \times 10^{-6} (T - 298,15)}{T^2}) \quad (107)$$

Tomando como base a cinética do sistema fluido-catalisador utilizado no processo em operação no reator de leito fluidizado, são estabelecidos valores do módulo de Thiele modificado (ϕ'_m , Villermaux, 1982) e da fração de resistência externa (fe_m , Villermaux, 1982). Assim, são calculados valores destes critérios de avaliação de limitações de transferência de massa, segundo as expressões para um reagente (CH_4) e um produto (CO):

- módulo de Thiele modificado,

$$\phi'_{CH_4} = \frac{r_{CH_4} (d_p / 6)^2}{D_{CH_{4e}} C_{CH_4}} \quad (108)$$

$$\phi'_{CO} = \frac{r_{CO} (d_p / 6)^2}{D_{CO_e} C_{CO}} \quad (109)$$

Fração de resistência externa,

$$fe_{CH_4} = \frac{r_{CH_4} (d_p / 6)}{k_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (110)$$

$$f_{e_{CO}} = \frac{r_{CO}(d_p/6)}{k_{CO} C_{CO}} \quad (111)$$

Nas quais D_{CH_4e} , D_{COe} , K_{CH_4} , k_{CO} são as difusividades efetivas e os coeficientes de transferência de massa dos dois componentes, cujos valores são calculados pela formula de Bosanquet e a correlação de Ranzs (1952) e Levenspiel(1972) (Anexo A).

Os valores de ϕ'_m e f_{e_m} calculados em duas temperaturas estão relacionados na Tabela 17, confirmando a ocorrência de operação em regime cinético-químico de funcionamento do catalisador.

Tabela 17 - Valores do módulo de Thiele modificado e da fração de resistência externa.

Temperatura (K)	ϕ'_{CH_4}	ϕ'_{CO}	$f_{e_{CH_4}}$	$f_{e_{CO}}$
1.073,15	$3,13 \times 10^{-9}$	$1,17 \times 10^{-5}$	$3,23 \times 10^{-8}$	$3,37 \times 10^{-8}$
1.123,15	$1,82 \times 10^{-9}$	$1,07 \times 10^{-5}$	$3,25 \times 10^{-8}$	$3,31 \times 10^{-8}$

6.3 – Modelagem e simulação em reator de leito fluidizado aplicado ao processo de reforma do metano com dióxido de carbono

A modelagem do reator descreve sua operação segundo a concepção do leito fluidizado borbulhante, caracterizado como um modelo heterogêneo unidimensional estacionário (Van Deemter, 1961 & Kunii-Levenspiel, 1969), considerando duas fases distintas, a fase diluída (bolha de gás) e fase densa (emulsão de sólidos). O escoamento convectivo predominante é o da fase gasosa, por onde flui a maior parte do gás contendo reagentes e produtos.

Referencia-se aos componentes do meio reacional como “*i*” na emulsão e “*j*” na bolha, identifica-se cada componente como: $m = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}, \text{H}_2$ e H_2O . Admitindo-se escoamento convectivo não dispersivo das duas fases e processo reativo unicamente na emulsão, as equações de balanço correspondentes são assim escritas para um componente (*m*):

- para a fase diluída (bolha):

$$\frac{dC_{mj}}{dz} = a \frac{k_{mBE}}{U_j} (C_{mi} - C_{mj}) \quad (112)$$

- para a fase densa (emulsão):

$$\frac{dC_{mi}}{dz} = a \frac{k_{mBE}}{U_i} (C_{mj} - C_{mi}) - \frac{a}{U_i} r_{mi} \quad (113)$$

nas quais C_{mi} , C_{mj} , r_{mi} , U_j , U_i , k_{mBE} e “*a*” são as concentrações nas fases densa e diluída, taxa de reação na fase densa, velocidades superficiais dos componentes nas duas fases, densa e diluídas, coeficiente global de transferência de massa bolha-emulsão e superfície específica da partícula relacionada com a esfericidade da mesma.

As variáveis de velocidade das fases bolha e emulsão assumem os valores $U_j = 1,39 \times 10^{-2} \text{ m/s}$, $U_i = 2,79 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. Os coeficientes de transferência de massa bolha-emulsão e a área interfacial gás-sólido são quantificadas como: $k_{mBE} = 24,3579 \text{ m/s}$ e $a = 0,00655 \text{ m}^2 / \text{m}^3$

As taxas das reações dos componentes na fase da emulsão (*i*) são expressas segundo a contribuição de cada etapa de reação do processo.

$$(r_{\text{CH}_4})_i = (r_{\text{CH}_4i})^1; \quad (114)$$

$$(r_{\text{CO}_2})_i = -(r_{\text{CO}_2i})^2 - (r_{\text{CO}_2i})^3; \quad (115)$$

$$(r_{CO})_i = (r_{COi})^2 + 2(r_{COi})^3; \quad (116)$$

$$(r_{H_2})_i = 2(r_{H_2i})^1 - (r_{H_2i})^2; \quad (117)$$

$$(r_{H_2O}) = (r_{CO_2})^2. \quad (118)$$

As condições de contorno para as Equações 112 e 113 de balanço, formuladas para os diferentes componentes da reforma são assim definidas:

-condição de contorno 1: em $z = 0$;

$$C_{CH_4j}(0) = C_{CH_4}^0 j;$$

$$C_{CO_2j}(0) = C_{CO_2}^0 j;$$

$$C_{CH_4i}(0) = C_{CO_2i}(0) = C_{COj}(0) = C_{H_2j}(0) = C_{H_2Oj}(0) = 0;$$

Os “m” sistemas de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem não lineares têm resolução pelo método de Hunge-Kutta de quarta ordem, recorrendo-se à utilização de pacotes matemáticos computacionais inseridos no software MATLAB.

6.4 –Simulação da operação do processo em reator de leito fluidizado

As soluções das equações do modelo elaborado, comportando leis cinéticas resultantes de avaliação experimental, permitem as simulações dos componentes reagentes e produtos do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fluidizado. Os parâmetros cinéticos incorporados às simulações refletem efeitos de operações a diferentes temperaturas.

Nas Figuras 44, 45 e 46 são apresentados os perfis de concentração dos componentes reagentes e produtos na fase gasosa nas três temperaturas praticadas na operação do reator de leito fluidizado.

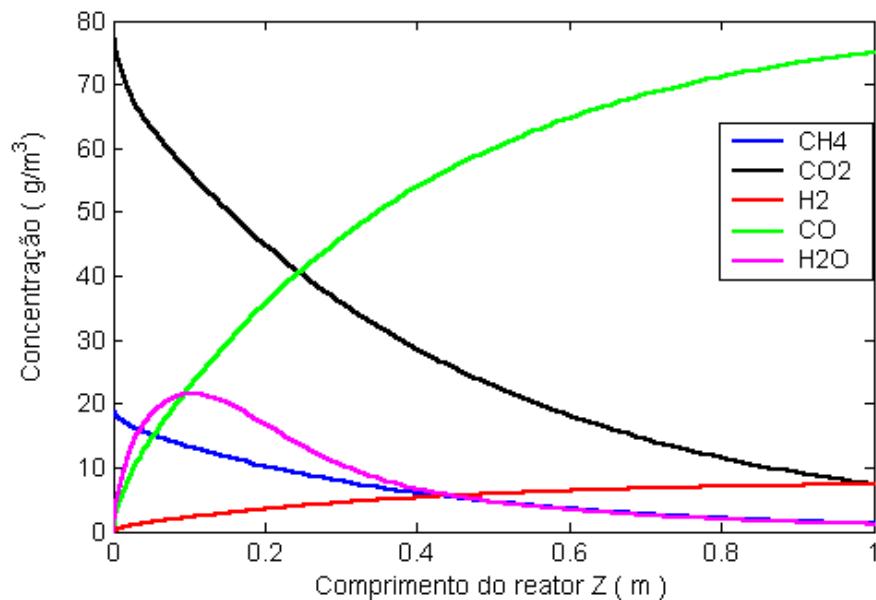


Figura 44 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO_2 em reator de leito fluidizado, fase gasosa. Condições: $m_{\text{cat}} = 224.74\text{g}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1,5$; Temperatura = $1.023,15.15\text{K}$.

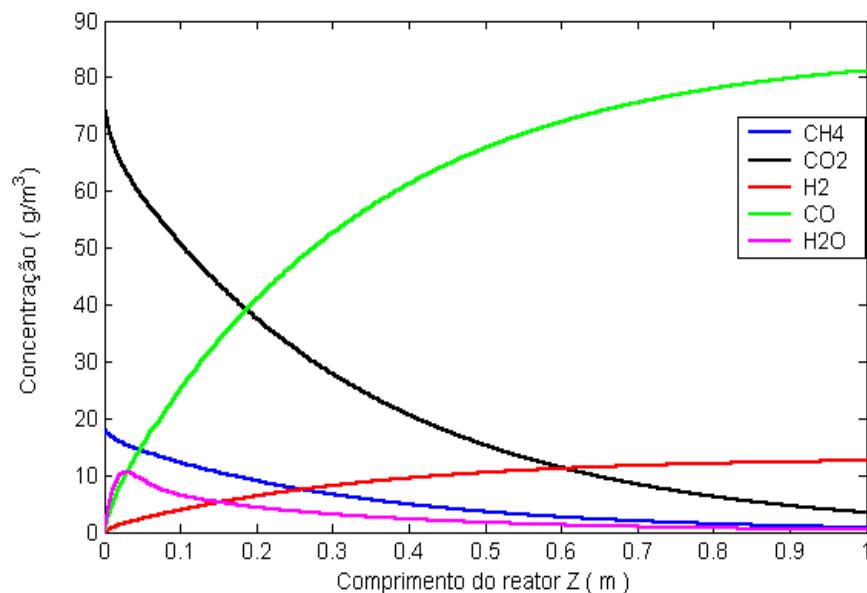


Figura 45 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO_2 em reator de leito fluidizado, fase gasosa. Condições: $m_{\text{cat}} = 224.74\text{g}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1,5$; Temperatura = $1.073,15.15\text{K}$.

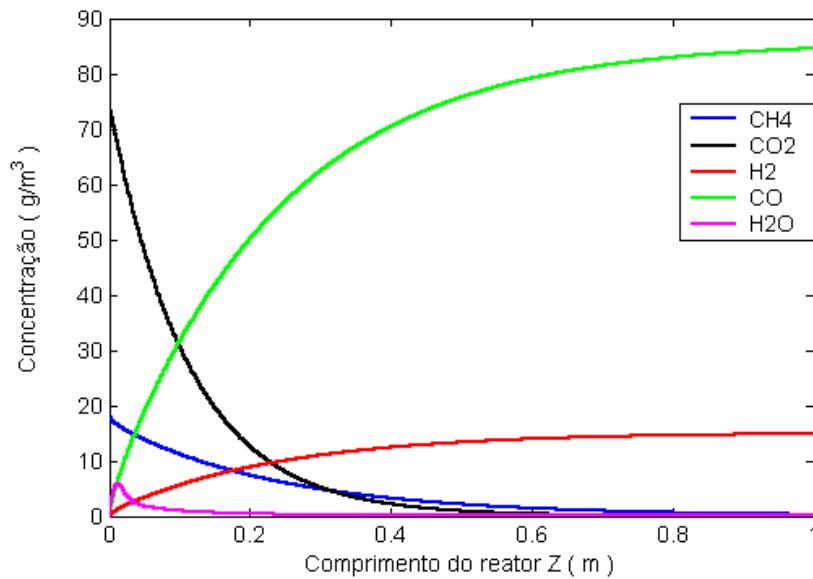


Figura 46 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO_2 em reator de leito fluidizado, fase gasosa. Condições: $m_{\text{cat}} = 224.74\text{g}$; $P = 1\text{ atm}$; $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1,5$; Temperatura = 1.123,15.15K

Simulações retratando perfis dos reagentes e produtos na fase densa e diluída simultaneamente, sob efeitos das temperaturas de 1.023,15K a 1.123,15K são apresentados, nas Figuras 47, 48 e 49, respectivamente.

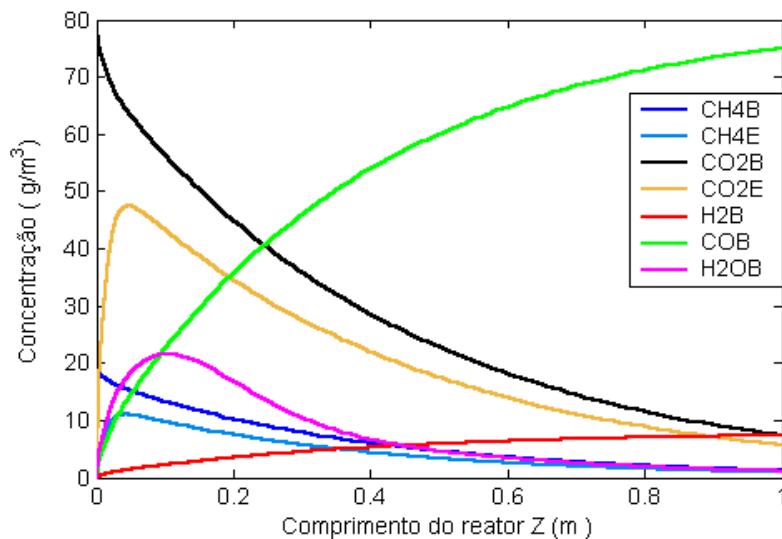


Figura 47 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO_2 em reator de leito fluidizado. Condições: $m_{\text{cat}} = 224.74\text{g}$; $P = 1\text{ atm}$; $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1,5$; Temperatura = 1.023,15.15K.

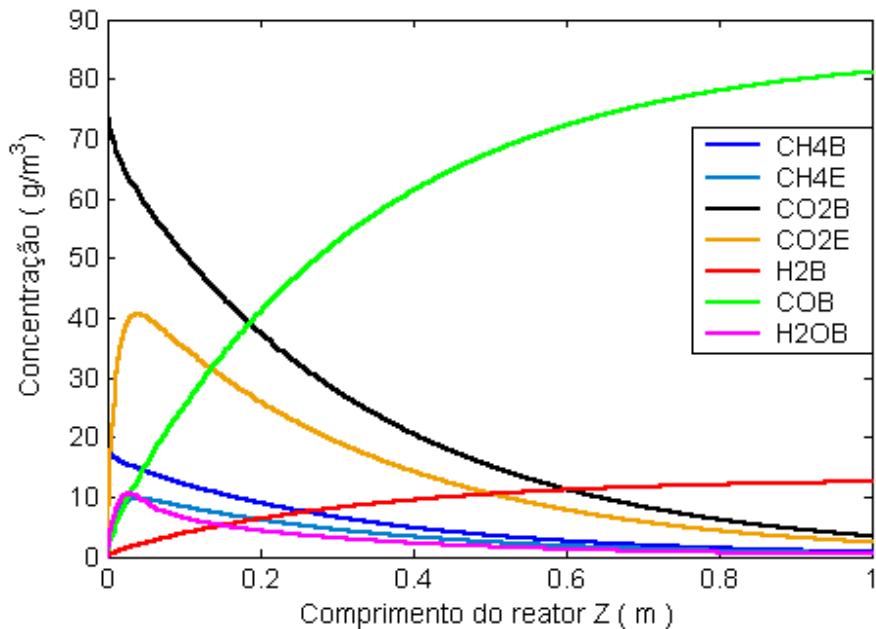


Figura 48 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO_2 em reator de leito fluidizado. Condições: $m_{\text{cat}} = 224.74\text{g}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1,5$; Temperatura = $1.073,15.15\text{K}$.

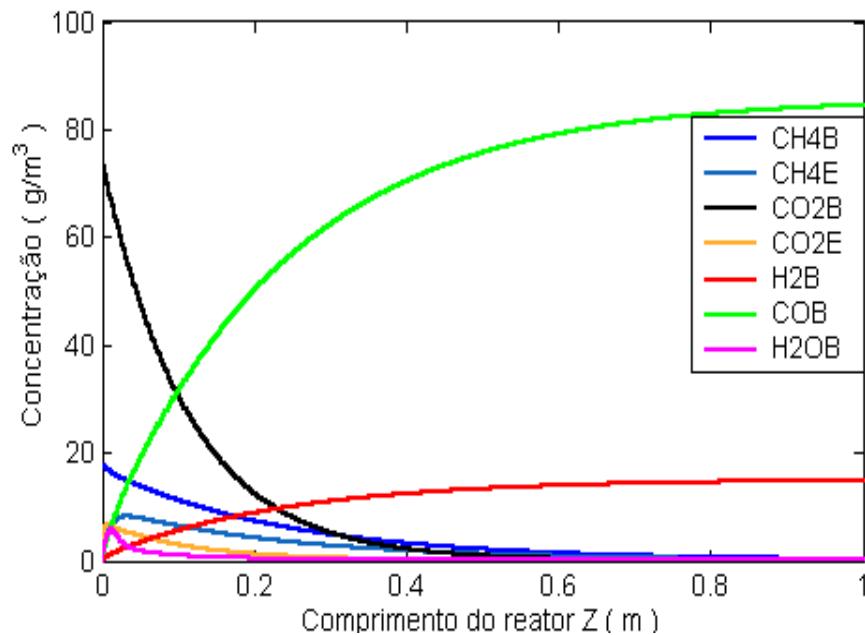


Figura 49 - Simulação dos perfis de concentração mássica dos componentes da reforma do metano com CO_2 em reator de leito fluidizado. Condições: $m_{\text{cat}} = 224.74\text{g}$; $P = 1 \text{ atm}$; $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1,5$; Temperatura = $1.123,15.15\text{K}$.

A simulação do comportamento reacional do processo de reforma do metano com CO₂ em reator de leito fluidizado, realizada com base em condições experimentais previamente estabelecidas, utiliza excesso de CO₂ na entrada do reator, operando em razões de alimentação de CO₂:CH₄ = 1:1,5. Busca-se estabelecer procedimentos que conduzam a reduzidas deposições de carbono, proveniente da decomposição do metano (etapa I).

O perfil de CO₂ representado nas Figuras 44 e 47 configuram-se como aquelas que resultam em maior excesso de CO₂ durante a operação praticada a 1.023,15K, e nestas condições, a decomposição do metano (etapa I), é favorecida, gerando a mais elevada razão de H₂/CO, e consequentemente, maior deposição de coque na superfície do catalisador, principalmente, para processos que ocorrem na ausência de vapor de água (Richardson & Paripatyadar, 1990).

Nas condições de menor temperatura praticada, são baixos os rendimentos da formação dos produtos apresentados pelo processo, da ordem de 26,01% em H₂, 54,39% em CO, com relativamente grande quantidade de água formada, cerca de 19,60% de H₂O, proveniente da reação reversa de gás *shift*.

Os rendimentos do processo melhoram na temperatura de 1.073,15K, elevando-se para níveis da ordem de 32,33% em H₂, 57,40% em CO e 10,27% para a H₂O. Na temperatura de 1.123,15K, quando os níveis de rendimentos chegam a 37,64% em H₂, 87,13% em CO e 5,53% para a H₂O, tem-se a menor razão H₂/CO, devido aos elevados níveis de CO nesta temperatura, sendo formado pelo elevado consumo de CO₂, e isto fica comprovado através das Figuras 48 e 49. Através do comportamento dos componentes apresentados nas Figuras 47, 48 e 49, verifica-se que a água sofre uma queda substancial em seus níveis de concentração, refletindo-se em aumento de rendimento do hidrogênio. Neste caso, a reação reversa de gás *shift* é a etapa controladora da razão de H₂/CO, sendo importante na operação do processo de reforma do metano com dióxido de (WANG & LU, 1996, CHOI & STENGE, 2003, DE GROOTE & FROMENT, 1996, HOU & HUGUES, 2001).

CAPÍTULO 7
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

7.0 - CONCLUSÕES E PERPECTIVAS

O desenvolvimento e a pesquisa focados sobre o processo de reforma catalítica do gás natural foram objetos na presente Dissertação de experiências e propostas de modelos, destacando as transformações do metano com dióxido de carbono em presença de catalisador de níquel e representando seus comportamentos cinéticos e operacionais.

Recorrendo à metodologia da engenharia de processos foram executadas as seguintes etapas:

- preparação e caracterização de catalisador de níquel suportado em gama alumina;
- desenvolvimento de operações em micro-reactor de leito fixo com estabelecimento de condições de operação (vazões, temperatura e pressão);
- proposta de mecanismo e modelo de representação do comportamento cinético do processo;
- projeto e construção de um reator de leito fluidizado para a operação do processo;
- modelagem e simulação do processo em reator de leito fluidizado nas condições praticadas experimentalmente.

Nesta linha de desenvolvimento, tomando-se como base resultados experimentais obtidos, pode-se estabelecer as seguintes conclusões:

- a metodologia de preparação, partindo-se do sal precursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, deu origem ao catalisador de $\text{Ni}(4,82\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que sob o efeito do processo de reforma do metano manteve-se em quase sua totalidade como níquel metálico suportado, apresentando pequena quantidade de carbeto de níquel, aluminato de níquel e carbono amorfo detectados por difratometria de raio-X e absorção atômica;
- o sistema de $\text{Ni}(4,82\% \text{ em massa})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ possui atividade para a reforma do metano com dióxido de carbono, o que está comprovado através de experiências em micro-reactor de leito fixo, operando de 1.023,15K a 1.123,15K e 1 atm de pressão

total, fornecendo nas correntes efluentes conteúdos de monóxido de carbono, hidrogênio e água como produtos, e metano e dióxido de carbono com reagentes não transformados;

- operações praticadas nas condições de temperatura e pressão do processo, com vazões estabelecidas de $200\text{cm}^3/\text{min}$ a $980\text{cm}^3/\text{min}$ e alimentação de 10% de metano, 15% de dióxido de carbono e 75% de argônio, atingiram regimes estacionários de conversão de reagentes e produtos, com 99,95% de metano, 87,28% de dióxido de carbono, 59,00% de monóxido de carbono, 40,38% de hidrogênio e 0,62% de água;

- as evidências experimentais observadas permitiram o estabelecimento de uma proposta de mecanismo para o processo catalítico de reforma do metano, consistindo das três etapas das seguintes reações: decomposição catalítica heterogênea do metano com produção de hidrogênio e carbono amorfo; reação homogênea gasosa reversível entre o hidrogênio e o dióxido de carbono, formando monóxido de carbono e água (reação reversa de gás shift); e consumo do carbono formado por interação não catalítica heterogênea com dióxido de carbono, produzindo monóxido de carbono (reação reversa de Boudouard);

- com base nos mecanismos evidenciados foram propostas leis cinéticas correspondentes às etapas catalítica heterogênea, homogênea reversível e catalítica não heterogênea, as quais, foram introduzidas em balanços de massa elaborados para os componentes da operação em micro-reactor de leito fixo, resultando na adequada descrição do comportamento destes componentes do processo, sob operações em regimes estacionários;

- os ajustes dos modelos aos resultados nas diferentes vazões e temperaturas praticadas deram origem às estimativas dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio, cujos valores foram os seguintes:

- constante cinética de decomposição do metano;
 $k_1 = 3,58 \times 10^9 \times \exp(-248.547 / RT)$;

- constante cinética da reação reversa de gás shift;
 $k_2 = 1,07 \times 10^{13} \times \exp(-350.080 / RT)$;

- constante cinética da reação reversa de Boudouard;
 $k_3 = 1,16 \times 10^5 \times \exp(-115.860 / RT);$
- constante de equilíbrio de adsorção da reação de decomposição do metano;
 $K_{CH_4} = 1,39 \times 10^{-11} \times \exp(167.320 / RT);$
- constante de equilíbrio da reação reversa de gás shift;

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

Na direção da concretização de possíveis operações industriais para o processo de reforma do gás natural, foi projetado e construído um reator de leito fluidizado. Previsões relativas ao seu funcionamento foram antecipadas via elaboração de modelagem das operações de processo nas condições de fluidização, segundo simulações efetuadas. Destas iniciativas foram tiradas as seguintes conclusões:

- formulou-se um modelo heterogêneo estacionário para a operação do processo de reforma do metano em reator de leito fluidizado do tipo leito borbulhante (Kunii-Levenspiel, 1969) incluindo as taxas de reação estabelecidas na avaliação cinética com catalisador de Ni(4,82% em massa)/ γ -Al₂O₃;
- as soluções das equações do modelo permitiram o estabelecimento de perfis estacionários de componentes dos reagentes e produtos do processo de reforma do metano nas temperaturas de 1.023,15K, 1.073,15K e 1.123,15K e 1 atm de pressão;
- na saída do reator, os citados perfis garantiram conversões de 97,89% de CH₄ e de 82,52% de CO₂ respectivamente, a 1.123,15K;
- seletividades dos produtos foram previstas na ordem de 85,06% para o CO e 14,93% para o H₂ a 1.123,15K e 1 atm de pressão.

A continuidade do presente desenvolvimento requer aprofundamento das pesquisas ora parcialmente concluídas e deve envolver perspectivas de execução das seguintes etapas :

- operação do reator de leito fluidizado, nas condições estabelecidas ;

- validação do modelo do reator de leito fluidizado com base nos resultados experimentais de suas operações ;
- modelagem e validação experimental do processo em reator de leito fluidizado com membrana seletiva de separação de hidrogênio associada ;
- operação do reator de leito fluidizado com a reforma do gás natural industrial.

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...

CAPÍTULO 8
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

8.0 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁGICAS

A Energia do gás natural, **Portal gás e Energia**, <<http://www.gasenergia.com.br>>

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – **ANP**, <<http://www.anp.gov.br>>

AL-UBAID, A., & WOLF, E., Activit, FTIR Studies and Catalyst Characterization during Methane Steam Reforming on Ni/Y-Zeolite Catalysts. **Applied Catalysis**, v.34, p.119-134, 1988.

APARICIO, P. F., RODRÍGUEZ, I. R., ANDERSON, J. A., Mechanistic aspect of the dry reforming of methane over ruthenium catalysts. **Applied Catalysis A: General.**, v. 202, p. 183-196, 2000.

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

ARESTA, M., Energy convers. , **Mgmt Elsevier LTD.**, v. 34, .p. 745-752, 1993.

ARESTA, M.; QUARANTA, E. & TOMMASI, **Energy Convers. Mhmt.**, 33, 495, 1992.

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.

BROWN, et al., Unit Operations, John Wiley and Sons, New York, 1950.

BROWNELL, L. E. ; KATZ, D. L., **Chem. Eng. Progr.**, V. 43, P. 537, 1947.

CARMAN, P. C., *Trans. Inst. Chem. Engrs.*, v. 15, p. 150, 1937.

CHILTON; T. H., COLBUN, .A. P., **Trans Am. Inst. Chem. Engrs.**, v. 26, p. 178, 1931.

CHOI, Y. & STENGER, H. G. Water gas shift reaction kinetics and reaction modeling for fuel cell grade hydrogen. **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 432-439, 2003.

DAVIDSON, J. F., & HARRISON, D., **Fluidized Particles**, New York, 1963.

DE GROOTE, ANN M. & FROMENT, GILBERT F., Simulation of catalytic partial

oxidation of methane to synthesis gas. **Applied Catalysis A: General**, v.138, p.245-264, 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.

EDWARD, et al., Pistane induces higt of ati-SU and anti-nRNP/Sn autoantibodies in BALB/c mice. Quantitation by antigen capture ELISAs based on monospecific human autoimmune sera. **Jounal of immunological Methods**, V. 182, p. 51-62, 1995.

EI SOLH, et al., Fluidiable catalyst for methane reforming. **Applied Catalysis**, p.315-324, 2002a.

EI SOLH, T.; JAROSCH, K.; De LASA, H. I., Modelling the catalytic reforming of methane, discrination between kinetic expressions using sequentially designed experiments, **Chemical Engineering Science**, v.57, p.3439-3451, 2002b.

ERDOHELYI, A.; CSERENYI, J.; PAPP, E. & SOLYMOSSI, F. **J. Catal.**, v. 141, p. 287-299, 1993.

ERGUN, S., **Chem. Eng. Progr.**, v. 48, 89p., 1952.

FISCHER, F.; TROPSCH, H., **Brennstoff Chemic**, v. 9, 39p., 1928.

GADALLA, A. M. & SOMMER, M. E. Carbon dioxide reforming of methane on nickel catalysts. **Chemical Engineering Science**, v.44, p.2825-2829, 1989.

GADALLA, A. M.; BOWER, B. The role of Catalyst Suported on the activity of Nickel for reforming Methane with CO₂. **Chem. Eng. Sci.** v.42, p.3049-3062, 1988.

HARRISON, D., & LEUNG, L. S., Proc.Symp. on Internatiom between Fluids and Partcles, **Inst. Egrs.**, v. 127, June, 1961.

HOU, K. H.; & HUGHES, R., The kinetics of methane steam reforming over a Ni/α-Al₂O₃ catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v.82(1-3), p.311-328, Sp. ISS. SI, 2001.

JAROSCH, K., **Steam Reforming of methane in a fast Fluidized Membrane Reactor**. PhD. Thesis London, Ont. Canada: The University of Wentern Ontario, 2000. JAROSCH, K.; De LASA, H., Permeability, selectivity and testing of hydrogen diffusion membrane suitable for use in steam reforming. **Industrial and Engineering Research**, v.40(23), p.5391-5397, 2001.

JENS, R. & ROSTRUP-NIELSEN. Coking on nickel catalysts for steam reforming of

hydrocarbons. **J. Catal.**, v. 33, p. 184-201, 1974.

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

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

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

LEVENSPIELL, O., Chemical reaction Engineering, 2^a Ed., **J. Wiley**, 1972.

MICHAEL et al., Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane. **Chem. Eng. Technol.** 1997, v. 20, p. 361-370.

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.

NAKAMURA, J. et al. The formation of an oh-ctaining overlayer on Ni(100), **Surface Science**, v.317(1-2), p.109-116, 1994.

NAKAMURA, J.; UCHIJIMA, T. Methane reforming with carbon dioxide. **Shorubai**, v.35, p. 478-484, 1993.

NICKLIN, D. J., **Chem. Eng. Sci.**, v. 17, p. 693, 1962.

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.

PACÍFICO ET AL., J. A., Cabral, A., C., Benachour, M., Abreu, C. A. M. Desenvolvimento e simulação do processo de reforma do gás natural em reator de leito fluidizado borbulhante. In: Congresso brasileiro de Engenharia Química. XV COBEC, 2004. **Anais...**Curitiba, 2004.

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

PENG, D. Y., ROBINSON, D. B., A new two constant equation of state. **Industrial and Engineering Chemistry Reseach**, v. 15, n° 1, p. 59-63, Amsterdam, 1976.

PERRY, J. H., Chemical Engineering Handbook, third ed., **McGraw-Hill Book**

Company, p. 405, New York, 1963.

PROCOPIEV, S.; ARISTOV, V.; GIORDANO, N. Intensification of H₂:CO ratio in Catalitic Reactor with a Hydrogen Permeable Membrane Wall. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.17(4), p.275-279, 1992.

RANZ, W.E., Fixation and Transfer Coefficients for Single Particles and Packed Beds, **Chem. Eng. Prog.**, v. 48(5), p. 247, 1952.

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

ROSS; et al., The catalytic conversion of gas to useful products, **Catalysis Today**, v.30, p.193-199, 1996.

ROSTRUP,J.; NIELSEN, J., Koking on nikel catalysts for steam reforming of hydrocarbons. **J. catal.**, v.33, p.184-201, 1974.

SANTOS, D. A., **Desenvolvimento e Caracterização de um Sistema Catalítico Ni(5%)/γ-Al₂O₃) Aplicado à Reforma Seca do Metano**. Dissertação de Mestrado, 126f, UFPE-PE, 2002.

SHESHAN, K. et al., Carbon dioxide reforming of methane in the presence of nikel and platinum catalysts supported on ZrO₂. **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v.81, p.285-290, 1994.

SHIRAI, T., Ph.D. Thesis, Tokio Institute of Tecnology, 1954.

TOPSOE, H., Star-up first steam reformer, **Síntesis tecnologías available from Topsoe**, www.haldotopsoe/site.nst, (1950).

TROMMER, et al., Kinetic investigation of the thermal decomposition of CH₄ by direct irradiation of a vortex-flow laden with carbon particles. **International Journal of Hydrogen Energy**, v.29, p.627-633, 2004.

UCHIDA, S., & FUJITA, S., **J. Chem. Soc.**, v.37,p. 1578-1583, Japan, 1934.

VALENTINI et al., Estudo microestrutural do catalisador Ni/γ-Al₂O₃ – efeito da adição de CeO₂ na reforma do metano com dióxido de carbono. **Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, CP 476, 88040-900 Florianópolis – SC, 2003**

VAN DEEMTER, J. J., Mixing and contacting a fluidized bed with horizontal tubes.,

Chem. Eng. Sci., v. 13, p. 143-154, 1961.

VERNON, P. D. F. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon dioxides as an oxidizing agent for methane conversion, **Catalysis Today**, v. 13, p. 417-426, 1992.

VILLEMAUX, J. GÉNIE de la réaction chimique, conception et fonctionnement des reactors, **Technique et Documentation (Lavoisier)**, 2^a triage, Paris, 1982.

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

WANG, S. & LU, G. Q. M. 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.

WILHELM, R. H., & KWAUK, M., **Che. Eng. Prog.**, v. 44, p. 201, 1948.

XU et al., Studies of Reforming Methane with Carbon Dioxide to Produce Synthesis Gas., I. Catalyst and its Catalytic Property., **Petrol. Chem. Eng.** v.21(3), p.147-153, 1992.

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

XU et al., Bound-state Ni species a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. **Applied Catalysis A: General**, v.210(1-2), p.45-53, 2001.

YAGY, S. , MUCHI, I., AOCHI, T., **Chem. Eng.**, v. 16, p. 307, 1952.

YONGTAEK, C., STENGER, H. G. Water gas shift kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. **Journal of Power Sources**, v. 124, p. 432-439, 2003.

ZENZ, F. A. AND N. A. WEIL., A theoretical-empirical approach to the mechanism of particle entrainment from fluidized beds, **AIChE J** , v. 4, p. 472, 1958.

ZHANG, Z. L., & VERYKIOS, X. E., A stable and active nickel based catalyst for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas. **J. Chem. Soc., Chem. Commun.**, p. 71-72, 1995.

ZHANG, Z. L., & VERYKIOS, X. E., Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts. **Catal. Today**, v. 21, p. 589-595, 1994.

Pacífico, J. A. Cinética do processo de reforma ...

ANEXO A

ANEXO A

1.0 – INTRODUÇÃO

Neste anexo A, é dada seqüência aos fundamentos da fluidização, bem como aos princípios fundamentais que descrevem o processo da operação do reator de leito fluidizado em presença do catalisador de níquel suportado em γ -alumina para a reação de reforma do metano com dióxido de carbono. Tendo em vista a produção de gás de síntese, recorre-se ao processo de reforma seca do gás natural em presença do catalisador de níquel suportado. A operação do processo de reforma catalítica do metano com CO_2 , será praticada em reator de leito fluidizado borbulhante em unidade piloto laboratorial, projetado, montado e instalado, segundo os critérios que serão abordados neste trabalho.

2.0 - FUNDAMENTOS

Os princípios fundamentais da fluidização desenvolvida em reator catalítico de leito fluidizado serão aplicados à reação de reforma do metano com dióxido de carbono. Procedimentos inerentes à cinética do processo de reforma do metano, com base nos parâmetros experimentais, serão aplicados à simulação do reator de leito fluidizado, e apresentado neste anexo A como requisito ao projeto e construção

do referido reator. Simulação do processo com base nos parâmetros cinéticos experimentais nas temperaturas de 1.023,15K a 1.123,15K serão aplicados.

2.1 - Descrição do processo de fluidização

A fluidização baseia-se fundamentalmente na circulação de sólidos juntamente com um fluido (gás ou líquido) impedindo a existência de gradientes de temperatura, de pontos ativos ou de regiões estagnadas no leito, proporcionando também um maior contato superficial entre sólido e fluido, favorecendo a transferência de massa e de calor no leito. A eficiência na utilização de um leito fluidizado depende em primeiro lugar do conhecimento da velocidade mínima de fluidização (U_{mf}). Abaixo desta velocidade o leito não fluidiza, e muito acima dela, os sólidos são arrastados para fora do leito. Quando um fluido ascende através de um leito de partículas, a perda de pressão no leito aumenta com o aumento da velocidade do fluido devido ao surgimento de uma resistência que é causada pela fricção do fluido com as partículas, o início deste processo é denominado de leito empacotado, ou leito fixo, conforme representado pela Figura 1a. Ao se aumentar a taxa de fluxo do fluido um pouco mais, provoca-se uma expansão no leito, e as partículas começam um movimento como se estivessem vibrando, e a esta etapa do processo chama-se de leito expandido, é o ponto onde o leito alcança a altura mínima de fluidização, como está representada na Figura 1b. Este ponto é alcançado quando a força de arraste, mais a força de empuxo exercida pelo fluido nas partículas é igual ao peso aparente das partículas no leito, neste momento, as partículas são erguidas pelo fluido, a separação das partículas aumenta, e observa-se que a partir deste ponto a perda de pressão do leito torna-se constante, e neste momento, o leito torna-se fluidizado, sendo portanto denominado de leito fluidizado propriamente dito, e diz-se que neste caso, atinge-se a altura de fluidização do leito fluidizado, como está mostrado nas Figuras 1c e 1d, para líquido e gás respectivamente. A Figura 1e mostra que na fluidização com fluido gasoso, pode

ocorrer bolhas grandes, denominadas de “slugging” proporcionando fluidização homogênea ou heterogênea, enquanto que, a situação de arraste da partícula pode ocorrer por transporte pneumático Figura 1f.

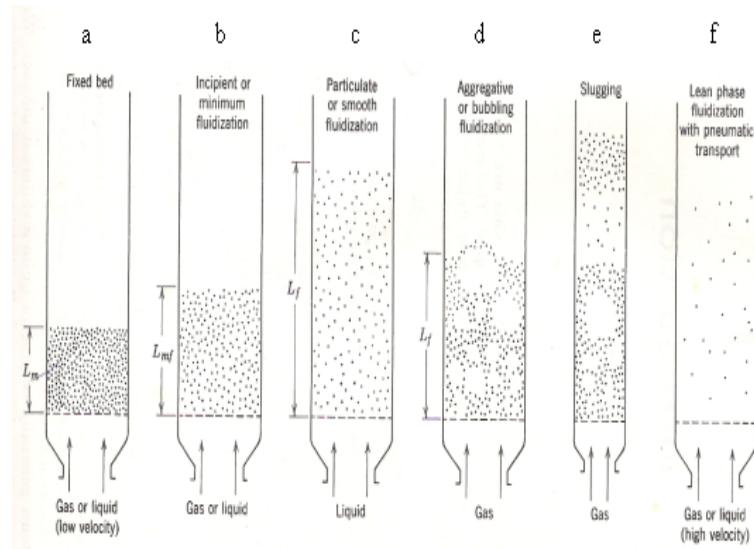


Figura 1 - a, b, c, d, e f. - Esquema representativo de um leito fluidizado

O balanço de força através do leito fluidizado mostra que a perda de pressão do fluido, é obtida pelo produto do leito de partículas, vezes a secção transversal do leito, mais a força do empuxo, que é igual ao peso aparente de partículas do leito, como mostrado na Equação 1 e representado no esquema da Figura 02 abaixo.

$$\begin{aligned}
 & (Força\ de\ Empuxo) + (Perda\ de\ Pressão).(\text{Área}\ da\ Secção\ Transversal) \\
 & = \\
 & (Peso\ Aparente\ das\ Partículas)
 \end{aligned} \tag{1}$$

A fluidização fundamenta-se no equilíbrio de forças. Para ilustrar este fenômeno, toma-se um elemento infinitesimal do leito fluidizado, de secção transversal S , de espessura δL , como demonstrado na Figura 2.

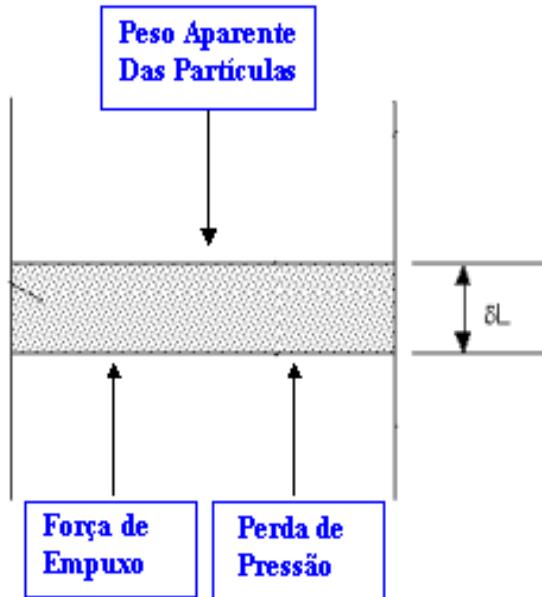


Figura 2 - Esquema representativo do equilíbrio de forças num leito fluidizado

Para explicitar a Equação 1, toma-se a densidade aparente (massa específica) dada pela Equação 2, e a força de empuxo relacionada pela Equação 3, e a perda de pressão relacionada pela Equação 4, e tem-se que:

$$\rho = \frac{M}{V} \Rightarrow M = \rho V \quad (2)$$

$$\text{Força de Empuxo}(FE) = M_F \cdot g = \rho_F V_L (1 - \varepsilon_L) \cdot g \quad (3)$$

$$\text{Perda de Pressão}(PP) = \Delta P \cdot S_L \quad (4)$$

$$\text{Força Peso}(FP) = M_F \cdot g = \rho_P V_L (1 - \varepsilon_L) \cdot g \quad (5)$$

Em que M_F é a massa do fluido, g a aceleração da gravidade, V_L o volume do leito, ε_L a fração de vazio do leito, ΔP a variação de pressão do fluido no leito, S_L a

área da secção transversal do leito, e ρ_f , ρ_p , é a massa específica do fluido e da partícula, respectivamente.

Aplicando-se as Equações 3, 4, e 5 no balanço de forças, para um leito de partículas de altura H , e porosidade do leito ε_L num vaso de secção transversal S_L , a perda de pressão do fluido será representada por:

$$\rho_f V_L (1 - \varepsilon_L) g + \Delta P S_L = \rho_s V_L (1 - \varepsilon_L) g \quad (6)$$

a Equação 6 representada acima, é a equação fundamental da fluidização.

Fazendo-se o rearranjo a Equação 6, esta toma a seguinte forma:

$$\frac{\Delta P}{H_L} = (\rho_p - \rho_f)(1 - \varepsilon_L)g \quad (7)$$

sendo ΔP a perda de pressão no leito, ε_L a fração de vazio de leito, g a aceleração da gravidade, e ρ_p , ρ_f a massas específica da partícula e do fluido, respectivamente.

A perda de pressão num leito pode ser representada no gráfico da pressão pela velocidade do fluido percolando o leito que é a representado na Figura 3.

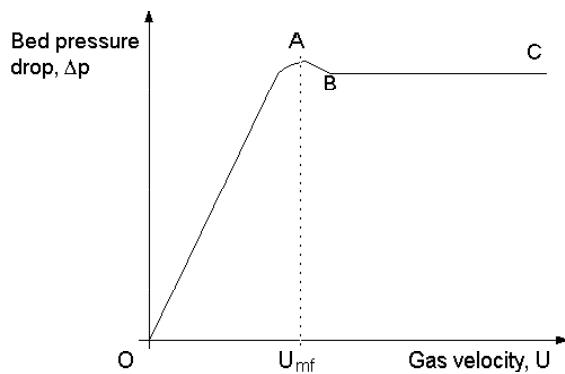


Figura 3. - Queda de pressão contra velocidade do fluido para os leitos empacotado e fluidizado

A região da linha reta \vec{OA} é a região do leito fixo. Aqui as partículas sólidas não se movem umas em relação às outras, e a separação entre partículas é chamada de fração de vazio. A perda de pressão contra a relação de velocidade do fluido nesta região, aumenta com o aumento da velocidade superficial do fluido até atingir a velocidade mínima de fluidização, onde a perda de pressão fica constante (Ergun, 1952).

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_L)^2}{(\varepsilon_L)^3 (\phi_s d_p)^2} \mu U_o, \text{ para } \text{Re}_p = \frac{d_p \rho_g U_o}{\mu} \leq 20 \quad (8)$$

Para sistema com alto número de Reynolds ($R_e > 1.000$), apenas a perda da energia cinética deve ser considerada, e a perda de pressão é fornecida pela seguinte relação.

$$\frac{\Delta P}{L} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_L) \rho_g U_o^2}{(\varepsilon_L)^3 (\phi_s d_p)} , \text{ para } R_{ep} > 1.000 \quad (9)$$

Para regiões entre esse intervalo do número de Reynolds ($20 < Re < 1000$), pode-se utilizar qualquer uma das Equações 8 ou 9, outras equações para perda de pressão podem ser fornecidas através da literatura (CHILTON & COLBURN, 1931; CARMAN, 1937; BROWN et al., 1950; BROWENEL & KATZ, 1947).

A região $\overset{\rightarrow}{AC}$ da Figura 3 é a região do leito fluidizado, onde a perda de pressão é constante. No ponto (A) será observado um aumento na perda de pressão acima dos valores preditos pelas Equações 7, 8 e 9. Este aumento é mais marcante em póis que foram compactados até certo ponto antes dos testes, e é associado com uma força extra requerida para superar forças atrativas interparticulares. A velocidade superficial do gás na qual o leito fixo se torna um leito fluidizado, é conhecida como a velocidade superficial de fluidização mínima, (U_{mf}), também chamada de velocidade à fluidização incipiente. A velocidade mínima de fluidização (U_{mf}), aumenta com o tamanho e a densidade da partícula, e é afetada pelas propriedades do fluido. É possível derivar uma expressão para a velocidade mínima de fluidização (U_{mf}), a partir da expressão da perda de pressão na região de leito fixo, Equação 7, e com a expressão para perda de pressão através de um meio poroso, equações 8 ou 9. Dessa forma, a equação para a velocidade mínima de fluidização pode ser assim apresentada:

$$\frac{1.75}{\phi_s \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{dp U_{mf} \rho_g}{\mu} \right)^2 + \frac{150(1 - \varepsilon_{mf})}{\phi_s^2 \varepsilon_{mf}^3} \left(\frac{dp U_{mf} \rho_g}{\mu} \right) = \frac{dp^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g) g}{\mu^2} \quad (10)$$

3.0 - PROJETO DO REATOR DE LEITO FLUIDIZADO E PARÂMETROS OPERACIONAIS

Tendo em vista a proposta de desenvolvimento de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fluidizado, partindo-se da premissa de que opera-se o processo de reforma do metano com CO₂ em reator de leito fluidizado em regime cinético químico, condições favoráveis de transferência de massa e calor, e em estado estacionário, desenvolveu-se projeto de construção desse equipamento, cujos detalhes são apresentados.

3.1 - Propriedades físicas do reator de leito fluidizado

A altura total do reator (H_T) foi projetada com base em vários parâmetros operacionais, bem como, em limitações impostas por equipamentos que são partes integrantes do projeto, tais como: altura e diâmetro interno do forno. Sendo a altura total do reator, iniciada pela base do injetor de gás, e terminando no topo do reator, na saída de gases e particulados finos, incluindo todos os acessórios, como: injetor de gás, separador de partículas, ciclone, e zona de transição e expansão. Já a altura do leito (H_L) é calculada por correlação, que fornecerá a relação entre altura e diâmetro interno do leito fluidizado.

H_T = 1.180mm – altura total do reator com todos os componentes

Ø_{INTZE} = diâmetro interno da zona de expansão = 100mm

Ø_{ext} = diâmetro externo do reator = 52mm

Ø_{int} = diâmetro interno do reator, que é o diâmetro interno do leito = 38mm

€_P = espessura da parede do equipamento=7mm

H_{leito} = Altura do leito fixo

H_f = altura real do leito fluidizado = 757,9026mm

H_{NL} = altura nominal do leito do reator = 1000mm

H_{Forno} = altura do forno = 94mm

O cálculo da altura do leito foi realizado com base na Equação.01 que fornece a relação da altura do leito fluidizado pelo diâmetro do mesmo, onde nesta correlação o diâmetro do leito é usado em centímetros.

$$H_L = 60(\phi_{int})^{0.175} \quad (11)$$

$$H_L = 60(3,8)^{0.175} = 75,7903 \text{ cm} = 757,9026 \text{ mm}$$

Para efeito operacional, deve-se admitir uma margem de folga, em relação a altura do leito do reator, visando não haver arraste das partículas de catalisador para fora do leito catalítico. A literatura recomenda que adote-se uma margem de segurança da ordem de 30% a maior, passando a operar dessa forma, com maior segurança em relação aos cálculos de projeto do equipamento. Assim, aplicou-se 30% de folga do reator projetado.

$$H_{NL} = 757,91 \times 30\% = 1.000 \text{ mm} \quad (12)$$

Com base nas propriedades físicas do catalisador (Degussa), que apresenta área superficial de $3,65 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{g}$, massa específica de $2,410 \text{ g/cm}^3$ e porosidade interna da partícula (ε_{int}) de 0,59, aplicadas aos produtos e reagentes, calcula-se os seguintes parâmetros:

- coeficiente de viscosidade da mistura gasosa;

O cálculo do coeficiente de viscosidade para um único componente, pode ser realizado através da Equação 13, enquanto que para a mistura de vários gases, recorre-se à Equação 14.

$$\mu_{mist} = \sum_{i=1}^n \frac{x_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n x_j \phi_{ij}} \quad (13)$$

$$\phi_{ij} = \frac{1}{8^{1/2}} \left(1 + \frac{\mu_i}{P_{Mj}}\right)^{-1/2} \left[1 + \frac{\mu_i}{P_{Mi}}\right]^{1/2} \left(\frac{P_{Mj}}{P_{Mi}}\right)^{1/4} \quad (14)$$

sendo n o números das espécies químicas que existe na mistura, x_i e x_j são as frações molares das espécies i e j , μ_i e μ_j as viscosidades dos componentes i e j na temperatura e pressão da mistura, M_i e M_j são as massas moleculares correspondentes a i e j .

ϕ_{ij} é um número adimensional, que é igual a unidade quando $i = j$. A equação Equação 14 é válida para gases não polares, à baixa pressão, a partir dos parâmetros de Lenard Jones ε e σ uma vez que a experiência tem mostrado que esta equação também é satisfatória para moléculas apolares.

A viscosidade em função da temperatura para um único componente, é fornecida pela seguinte equação de Chapman-Enskog (1970).

$$\mu = 2,6693 \cdot 10^{-5} \frac{(P_M \cdot T)^{1/2}}{\sigma^2 \cdot \Omega_\mu} \quad (15)$$

O cálculo da viscosidade para a mistura gasosa dos reagentes, argônio, metano, e dióxido de carbono à temperatura de 1.073,2K, são fornecidos a seguir:

$$Arg \quad P_M = 39,9940, \quad \sigma = 3,1480 \text{ \AA}, \quad \frac{\varepsilon}{K} = 124,0 \text{ K}, \quad \frac{K_\tau}{\varepsilon} = \frac{1073,15}{124,0} = 8,6548$$

$$CO_2 = \quad P_M = 44,0100, \quad \sigma = 3,9960 \text{ \AA}, \quad \frac{\varepsilon}{K} = 190,0 \text{ K}, \quad \frac{K_\tau}{\varepsilon} = \frac{1073,15}{190,0} = 5,6484$$

$$CH_4 = \quad P_M = 16,0140, \quad \sigma = 3,8220 \text{ \AA}, \quad \frac{\varepsilon}{K} = 137,0 \text{ K}, \quad \frac{K_\tau}{\varepsilon} = \frac{1073,15}{137,0} = 7,8336$$

Interpolação dos parâmetros de Lenards Jones.

$$Arg \quad \Omega_{\mu} = \frac{8,0 - 8,6548}{8,0 - 9,0} = \frac{0,8538 - \Omega_{\mu}}{0,8538 - 0,8379} = 0,8434$$

$$CO_2 \quad \Omega_{\mu} = \frac{5,0 - 5,6484}{5,0 - 6,0} = \frac{0,9269 - \Omega_{\mu}}{0,9269 - 0,8963} = 0,9071$$

$$CH_4 \quad \Omega_{\mu} = \frac{7,0 - 7,8336}{7,0 - 8,0} = \frac{0,8727 - \Omega_{\mu}}{0,8727 - 0,8134} = 0,0,8569$$

$$\arg = \mu = 2,6693 \cdot 10^{-5} \left(\frac{\sqrt{39,9440 \times 1073,15}}{(3,418)^2 \times 0,8434} \right) = 5,6090 \cdot 10^{-4} \frac{g}{cm.s} = poise$$

$$CO_2 \quad \mu = 2,6693 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\sqrt{44,01 \times 1073,15}}{(3,996)^2 \times 0,9071} \right) = 4,0050 \cdot 10^{-4} \frac{g}{cm.s} = poise$$

$$CH_4 \quad \mu = 2,6693 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\sqrt{16,04 \times 1073,15}}{(3,822)^2 \times 0,8569} \right) = 2,7979 \cdot 10^{-4} \frac{g}{cm.s} = poise$$

Para calcular a viscosidade na mistura gasosa, com relação aos componentes de alimentação, metano, dióxido de carbono, e o gás diluente argônio, faz-se referência a fração molar (x_i), a massa molecular (M_i), e a viscosidade (μ_i) de cada espécie (i) na mistura, e admitindo que : Arg=1, CO₂=2, e CH₄=3, tem-se:

<i>Substância (i)</i>	<i>Fração molar (x_i)</i>	<i>Peso molecuar (PM)</i>	<i>Viscosidade (μ_i)</i>
1: Argônio	0,70	39,9440	5,6090.10 ⁻⁴
2: CO ₂	0,15	44,0100	4,0050.10 ⁻⁴
3: CH ₄	0,10	16,0400	2,7979.10 ⁻⁴

Tabela 01 Parâmetros da viscosidade da mistura gasosa

<i>i</i>	<i>j</i>	$\frac{P_{Mi}}{P_{Mj}}$	$\frac{\mu_i}{\mu_j}$	ϕ_{ij}	$\sum_{j=1}^3 x_i \phi_{ij}$
1	1	1,0000	1,0000	1,0000	
1	2	0,9080	1,4000	1,1887	1,0975
1	3	2,4900	2,0050	1,4613	
2	1	1,1018	0,7140	0,8489	
2	2	1,0000	1,0000	1,0000	0,9910
2	3	2,7439	1,4314	1,1787	
3	1	0,4016	0,4988	0,7288	
3	2	0,3645	0,6986	0,8235	0,7387
3	3	1,000	1,0000	1,0000	

Desta forma, o cálculo do coeficiente de viscosidade é assim definido:

$$\mu_{MISTURA\ GASOSA} = \frac{10^{-4} (0,75 \cdot 5,6090 + 0,15 \cdot 4,0050 + 0,10 \cdot 2,7979)}{0,75 \cdot 1,0975 + 0,15 \cdot 0,9910 + 0,10 \cdot 0,7387} = 4,8444^{-4} \text{ g/cm.s}$$

$$\mu_{MISTURA\ GASOSA} = 4,8444^{-4} \text{ poise (p)} = 4,8444^{-6} \text{ centipoise (cp)}$$

$$\mu_{MISTURA\ GASOSA} = 4,8444^{-5} \text{ Kg/m.s}$$

Para o cálculo da massa específica da mistura gasosa, na temperatura de 1.073,15K, pode-se partir da teoria dos gases perfeitos, como segue:

$$PV = ZnRT \quad (15)$$

No qual P é a pressão do sistema, V o volume do reator, Z o fator de compressibilidade dos gases, n o número de mols do componente na mistura, R a constante universal do gases, e T a temperatura de operação do reator.

Recorrendo-se a Equação termodinâmica de estado de Peng-Ronbinson calcula-se o fator de compressibilidade dos gases, explicitada em função da pressão P, e da equação de estado cúbica Z.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a(T)}{V(V+b) + b(V-b)} \quad (16)$$

$$a(T_c) = 0,45724 \frac{(RT_c)^2}{P_c} \quad (17)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (18)$$

$$\alpha = (1 + k(1 - T_R)^{0.5})^{0.5} \quad (19)$$

$$k = 0,37464 + 1,54226w - 0,26992w^2 \quad (20)$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 3B^2 - 2B)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (21)$$

$$A = \frac{aP}{(RT)^2} \quad (22)$$

$$B = \frac{Pb}{RT} \quad (23)$$

Em que V é o volume molar do componente, “ a ” é o parâmetro de coesão que ocorre devido às forças atrativas, “ b ” o co-volume que considera o empacotamento das moléculas e “ w ” é o fator acêntrico, que pode ser relacionado com a pressão de vapor (P^{sat}) para componente simples no intervalo de temperatura reduzida entre 0,0 e 0,8 ($0 < w < 0,8$), e normalmente é adotado o valor de $T_R = 0,7$, e $w \equiv -1 - \log_{10}(P^{sat})_{T_R = 0,7}$, $T_R = \frac{T}{T_c}$ a temperatura reduzida, e é definida como a relação da temperatura do componente pela sua temperatura e pressão críticas T_c e P_c .

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{Tc} = 0 \quad (24)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{Tc} = 0 \quad (25)$$

O cálculo do fator de compressibilidade (Z) do metano a 1.073,15K, é realizado com base na Equação de Peng-Robinson, recorrendo-se a um softare apropriado, tem-se: $PM:=16.04$; $T_c:=190.4$; $P_c:=46.0$; $w:=0.011$; $R:=83.14$; $P:=1.01325$; $T:=(800+273.15)=1.073,15K$; $Tr:=T/Tc=5,636292$; $a:=0.45724*(R*Tc)^2/Pc = 0,24908083$; $b:=0.0778*(R*Tc)/Pc = 26,7731042$; $alfa:=(1+(1-Tr^0.5)*(0.37464+1.542266*w-0.26992*w^2))^{0.5} = 0,67966565$; $A:=a*alfa^2/(R*T)^2 = 0,00021548217$; $B:=b^2/(R*T) = 0,00030404992$; $eq1:=Z^3-(1-B)*Z^2+(A-3*B^2-2*B)*Z-(A*B-B^2-B^3)=0$;

$$eq1 := Z^3 - .9996959501 Z^2 - .0003928950028 Z + .2695712398 10^{-7} = 0$$

solve(eq1,Z);

$$-.0004524130814, .00005957991039, 1.000088783$$

$Z_{CH_4}=1.000088783.$

Com um procedimento igual ao do metano, calculamos os valores de Z para CO₂ e para o argônio

$Z_{CO_2}=1.000000263$

$Z_{arg}=1.000112878$

Como pode-se observar, a equação de cúbica de estado fornece três raízes, de modo que a última raiz é o valor do fator de compressibilidade procurado, e é maior do que a unidade, de modo que pode-se desrespeitar esse valor do fator de compressibilidade (Z) no cálculo da massa específica.

Desta forma, obtém-se uma expressão para o cálculo da massa específica da mistura.

$$\rho = \frac{P_M P}{R T} \quad (26)$$

Aplicando a (Eq.06) no cálculo da massa específica dos componentes, teremos:

$$P=1,0 \text{ atm}$$

$$T=1073,15K$$

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

$$1: \text{Arg.} - P_M=39,944 \text{ g/mol}$$

$$2: \text{CO}_2 - P_M=44,01 \text{ g/mol}$$

$$3: \text{CH}_4 - P_M=16,04 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{arg} = \frac{1,0atm \times 39,9440g/mol}{82,06atmcm^3/molK1073,15K} = 4,5359 \cdot 10^{-4} g/cm^3 = 0,45359.Kg/m^3$$

$$\rho_{CO_2} = \frac{1,0 \text{ atm} \times 44,0100 \text{ g/mol}}{82,06 \text{ atm cm}^3 / \text{mol K} 1073,15 \text{ K}} = 4,9976 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3 = 0,4997 \text{ Kg/m}^3$$

$$\rho_{CH_4} = \frac{1,0 \text{ atm} \times 16,0400 \text{ g/mol}}{82,06 \text{ atm cm}^3 / \text{mol K} 1073,15 \text{ K}} = 1,8214 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3 = 0,1821 \text{ Kg/m}^3$$

A massa específica da mistura, pode ser calculada pela seguinte relação:

$$\rho_{mistura} = \frac{1}{R_x T} [(xP_M)_{CH_4} + (xP_M)_{CO_2} + (xP_M)_{Arg}] \quad (27)$$

$$\begin{aligned} \rho_{mistura} &= \frac{1}{82,06 \times 1073,15} (0,1 \times 16,0400 + 0,15 \times 44,0100 + 0,75 \times 39,4400) \\ &= 4,2905 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3 = 0,42905 \text{ Kg/m}^3 \end{aligned}$$

3.2 – Cálculo de velocidades superficiais de operação

Quando do peneiramento das partículas de catalisador para obtenção do diâmetro desejado, nem sempre essas partículas adquirem uma forma perfeitamente esférica, em vista desse fato, é preciso levar em conta um efeito denominado de esfericidade da partícula, que é uma correção de sua forma irregular, para que se possa trabalhar com a partícula de catalisador como se a mesma fosse perfeitamente esférica.

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

$$\phi_s = \left(\frac{\text{Superfície da esfera}}{\text{Superfície da partícula}} \right)_{\text{ambas de mesmo tamanho}} \quad (28)$$

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

A Tabela.2 fornece uma lista de valores da esfericidade, (LEVA, 1959; UCHIDA & FUJITA, 1934; SHIRAI, 1954).

Tabela 02 - Dados da Esfericidade da Partícula

Leva et al. [4]	sand	0.600, 0.861
	iron catalyst	0.578
	bituminous coal	0.625
	Celite cylinders	0.861
Uchida and Fujita [5]	broken solids	0.63
Shirai [6]	sand	0.534–0.628
	silica	0.554–0.628
	pulverized coal	0.696

Para o tipo de partícula em uso neste trabalho, para o catalisador do tipo níquel suportado em gama alumina (4,82%-Ni / $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$), com diâmetro médio 90μ , obtém-se valores de esfericidade da ordem de $\phi_s = 0.861$

A fração de vazio no leito é assim definida:

$$\mathcal{E}_l = \frac{\text{Volume de vazio no Leito}}{\text{Volume total do Leito}} \quad (29)$$

$$\mathcal{E}_l = \frac{V_{\text{vazio}}}{V_{\text{total}}} = \frac{V_{\text{total}} - V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}} = 1 - \frac{V_{\text{sólido}}}{V_{\text{total}}} \quad (30)$$

Com base na esfericidade (ϕ_s) da partícula, o gráfico da Figura 4, abaixo fornece uma correlação de valores da fração de vazio do leito (Brown et al., 1952), de modo que para o valor já encontrado da esfericidade da partícula ($\phi_s = 0.861$), pode-se obter um valor da fração de vazio do leito da ordem de 0,63 ($\varepsilon_l = 0,63$) para a região de leito empacotado sem adensamento, e uma fração de vazio mínima de fluidização (ε_{mf}) da ordem de grandeza de 0,658, para o leito à fluidização incipiente.

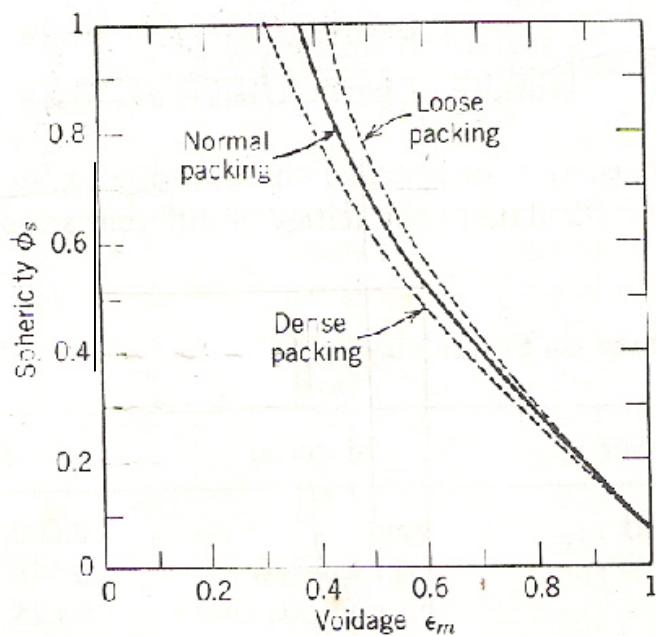


Figura 4 – Valor da esfericidade da partícula

A equação fundamental da fluidização, descrita na Equação 7, também pode ser aplicado ao cálculo perda de carga à altura mínima de fluidização, bastando para isto, toma o ponto de partida, a altura na fluidização incipiente L_{mf} .

$$\frac{\Delta P}{L_{mf}} = (\rho_p - \rho_g)(1 - \varepsilon_{mf})g \quad (31)$$

Acrescentou-se à Equação 8, dois importantes fatores, sendo o primeiro relacionado com o efeito da viscosidade no escoamento, ou efeito viscoso, e o segundo é o efeito da perda de energia cinética, tendo sido o ponto de partida para a

Equação de Ergun. Desta forma, determina-se a velocidade superficial de escoamento pela equação a seguir, que é assim definida:

$$\frac{\Delta P}{L_{leito}} = 150 \frac{(1 - \varepsilon_l)^2}{\varepsilon_l^3} \frac{U_o \mu}{(\phi sdp)^2} + 1.75 \frac{(1 - \varepsilon_l) \rho_g U_o^2}{\varepsilon_l^3 (\phi sdp)} \quad (32)$$

Enquanto que, para partículas muito pequenas, com massa específica elevada, como é o caso do catalisador de (Ni 4,82%/ γ -Al₂O₃) e baixo número de Reynolds $Re_p \leq 20$, a equação 32 é mais apropriada para o cálculo da velocidade mínima de fluidização do que a equação 10.

$$U_{mf} = \frac{d_p^2 (\rho_s - \rho_g) g}{1650 \mu} \quad (32)$$

Desta forma, tomando-se como base os parâmetros físicos abaixo relacionados, o valor da velocidade mínima, bem como os da velocidade superficial de operação de fluidização serão estimados como segue: $d_{int} = 0,0380m$; $S = \pi \frac{d_{int}^2}{4} = 0,00113408m^2$; $M_{sólido} = 264Kg$; $\rho_g = 0,04229kG/m^3$; $\rho_s = 2.410kG/m^3$; $d_p = 9,0 \times 10^{-5} m$; $\mu = 4,8444 \times 10^{-5}$; $g = 9,801 \text{ m/s}^2$; $\phi_s = 0,861$; $\varepsilon_l = 0,63$; $\varepsilon_{mf} = 0,65$; $W_{sólido} = 0,264 \times 9,801 = 2,58N$.

Onde cada parâmetro acima tem o seguinte significado:

- diâmetro interno do leito, área da secção transversal do reator, massa de sólidos, massa específica do gás, massa específica do sólido, diâmetro da partícula, viscosidade da mistura dos gases reagentes, constante da aceleração da gravidade, esfericidade da partícula, fração de vazio do leito, fração de vazio mínima de fluidização, e peso do sólido, respectivamente.

A perda de pressão no leito devido ao peso do sólido pode ser fornecida pela razão entre o peso do sólido pela área da secção transversal do reator.

$$\Delta P = \frac{W}{S} = \Delta P = \frac{W}{S} = \frac{2,5483}{0,00113408} = 2.246,98 \text{ N/m}^2 \quad (33)$$

Tendo em vista os parâmetros acima, e aplicando-os na Equação 32, obtém-se a velocidade mínima de fluidização.

$$U_{mf} = 0,002393 \text{ m/s} \quad (34)$$

Desta forma, a vazão volumétrica mínima de fluidização é obtida pela Equação 35 a partir da velocidade mínima de fluidização e da área da secção transversal do reator.

$$Q_{mf} = S_x U_{mf} = Q_{mf} = S_x 10^6 \times 60 \times U_{mf} = 162,8425 \text{ cm}^3/\text{min.} \quad (35)$$

A velocidade e a vazão mínima de fluidização são de primordial importância no estudo da fluidização, porque é a partir desta velocidade que o leito começa a fluidizar.

O volume dos sólidos pode ser calculado com base no volume do leito no reator, é importante salientar, que só tem sentido falar em perda de pressão em reator de leito fluidizado, até no máximo, à altura mínima de fluidização, pois a partir desse ponto a perda de pressão permanece constante logo, o termo leito neste trabalho refere-se a leito fixo, a menos que especifique-se que se trata de leito fluidizado. Em se tratando de reator de leito fluidizado, é preciso ter em mente que nestes reatores existem pelo menos três tipos de leito, e três tipos de altura, como pode ser vista na Figura 5, tendo-se:

- região do leito fixo (a);
- região do leito expandido (b);

- região do leito fluidizado para líquido e para gás. (c e d);
- altura do leito (a);
- altura mínima de fluidização (b);
- altura do leito fluidizado para líquido e para gás (c e d).

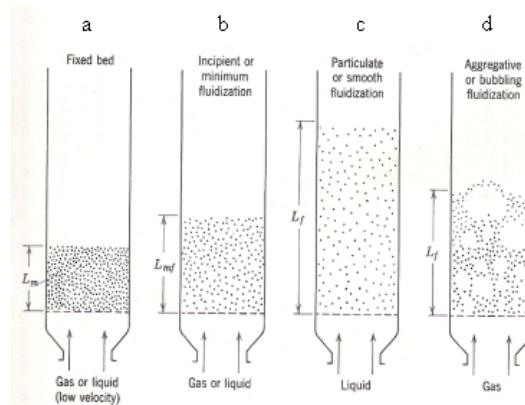


Figura 5. - Tipos de leitos e alturas do leito fluidizado

O volume dos sólidos pode ser determinado através da Equação (36), levando em consideração a fração de vazio do leito.

$$V_{sólidos} = V_{leito} (1 - \varepsilon_l) \quad (36)$$

$$V_{leito} = S_x H_{leito} \quad (37)$$

De modo que, igualando-se as Equações 36 e 37, obtém-se uma relação que permite calcular o volume e a altura do sólido no leito.

$$V_{sólidos} = \frac{M_{sólido}}{\rho_s} = 0,00009336 m^3$$

$$H_{leito} = \frac{V_{sólidos}}{S_x (1 - \varepsilon_l)} = 0,2571 m$$

uma vez que o volume do sólido é o mesmo em qualquer altura do leito, e a fração de vazio mínima de fluidização maior que a fração de vazio na região do leito fixo ($\mathcal{E}_{mf} > \mathcal{E}_l$), pode-se determinar a altura mínima de fluidização do leito, como poder ser visto na Figura 5, onde tem-se a seguinte ordem: altura do leito fixo, altura mínima de fluidização e altura do leito fluidizado, como segue:

$$H_{mf} = \frac{V_{sólidos}}{S_x(1 - \mathcal{E}_{mf})} = 0,2718 \text{ m}$$

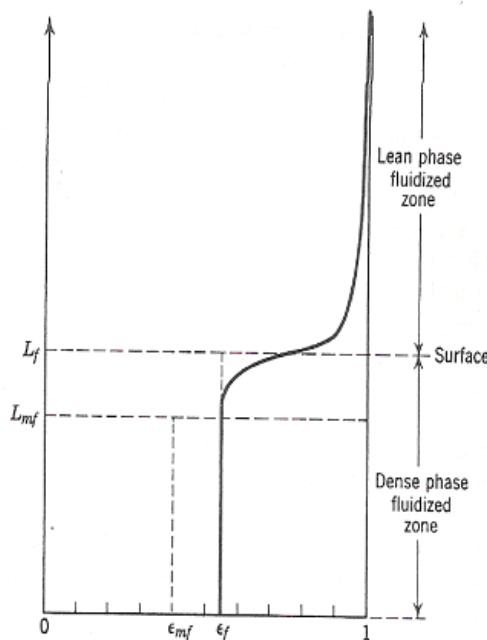


Figura 5 - Modelo da distribuição de vazio no leito

De modo que, a diferença entre a altura mínima de fluidização e a altura do leito é de aproximadamente 2,1050cm ($H_{mf} - H_{leito} = 2,1050 \text{ cm}$).

Este valor de 2,1050 cm é altura de quanto o leito expandiu. A partir de 27,18 cm, o leito começa a fluidizar.

O próximo passo dado foi determinar a fração de vazio do leito fluidizado (\mathcal{E}_f), e pode-se encontrar pela seguinte relação:

$$H_{leito}(1 - \varepsilon_l) = H_{mf}(1 - \varepsilon_{mf}) = H_f(1 - \varepsilon_f), \varepsilon_f = 0,8745 \quad (38)$$

Tendo a altura do leito fluidizado já sido determinada ($H_f = 0,7579\text{ m}$), e os outros parâmetros sendo conhecidos, a determinação da fração de vazio do leito fluidizado é facilmente encontrada. Este é um dos dados de grande importância na engenharia de fluidização, pois é este dado que vai fornecer a fração de sólidos que está circulando dentro do reator de leito fluidizado.

Aplicando-se os parâmetros físicos já acima descritos na Equação 32, obtém-se o valor da velocidade superficial de operação (U_o), no entanto, nunca é de mais lembrar de que o valor de dessa velocidade se estende desde a velocidade mínima de fluidização até a velocidade terminal, de modo que, na prática, pode-se encontrar qualquer valor da velocidade superficial de fluidização (U_o) no intervalo entre as velocidades mínima e terminal de fluidização (U_{mf} a U_t).

A velocidade superficial de fluidização calculada apresenta o seguinte resultado:

$$U_o = 0,0139\text{ m/s}$$

A vazão superficial de fluidização pode ser calculada com base nesta velocidade superficial de operação

$$Q_o = S_x U_o = 897,3883\text{ cm}^3/\text{s}$$

A razão entre a velocidade mínima e superficial de fluidização ($\frac{U_o}{U_{mf}} = 5.5108$) está de acordo com a Figura 6 que apresenta as distintas zonas de fluidização em função da perda de pressão no leito, sendo o valor da perda de pressão igual a 0,02217 atm.

A Figura 6 mostra que para valores menores do que 3, ocorre a formação de canais preferenciais no leito, devido ao aumento da velocidade mínima de

fluidização, no entanto, para valores acima de 5, começa a ocorrer flutuações no leito devido a formação de “slugging” o que é típico de fluidização heterogênea.

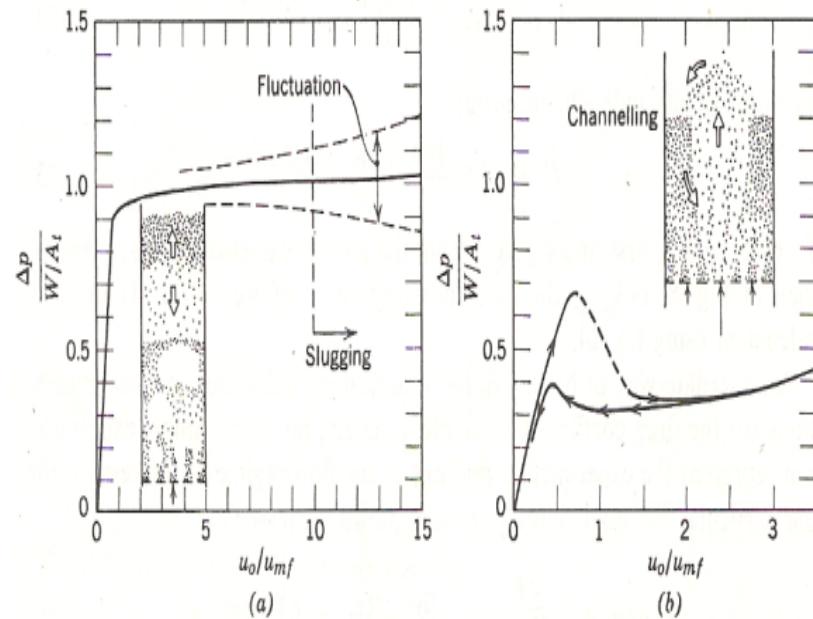


Figura 6 - Características e comportamento da fluidização

Uma vez conhecida a alturas do leito à altura mínima de fluidização (H_{mf}), pode-se calcular as perdas de carga do leito à altura mínima de fluidização, utilizando-se da Equação fundamental da fluidização.

$$\begin{aligned}\Delta P_{mf} &= H_{mf}(\rho_s - \rho_g)g(1 - \varepsilon_{mf})g = 0,2718(2.410 - 0,4229)(1 - 0,65)9,801 \\ &= 2.246,5871 \text{ Pascal}\end{aligned}$$

A perda de carga permanecerá constante no valor da altura mínima de fluidização durante toda operação, podendo na prática atingir valores um pouco maiores do que o calculado. Deste modo, ao atingir-se a altura mínima de fluidização, a perda de carga mínima de fluidização tem um ponto de máximo, de modo que logo após alguns minutos volta à condição predita pela equação fundamental da fluidização.

A velocidade superficial terminal de fluidização, pode ser fornecida pela seguinte correlação:

$$U_t = \left[\frac{4gd_p(\rho_s - \rho_g)}{3\rho_g C_d} \right]^{1/2} \quad (38)$$

sendo C_d é o coeficiente de arrasto, e pode ser determinado pela Equação 39.

$$C_d = \left[\frac{4gd_p^3 \rho_g (\rho_s - \rho_g)}{3\mu R_{e_p}^2} \right] \quad (39)$$

$$C_d = 81.511004$$

Desta forma, à velocidade terminal de fluidização, é a velocidade em que os sólidos serão arrastados para fora do leito.

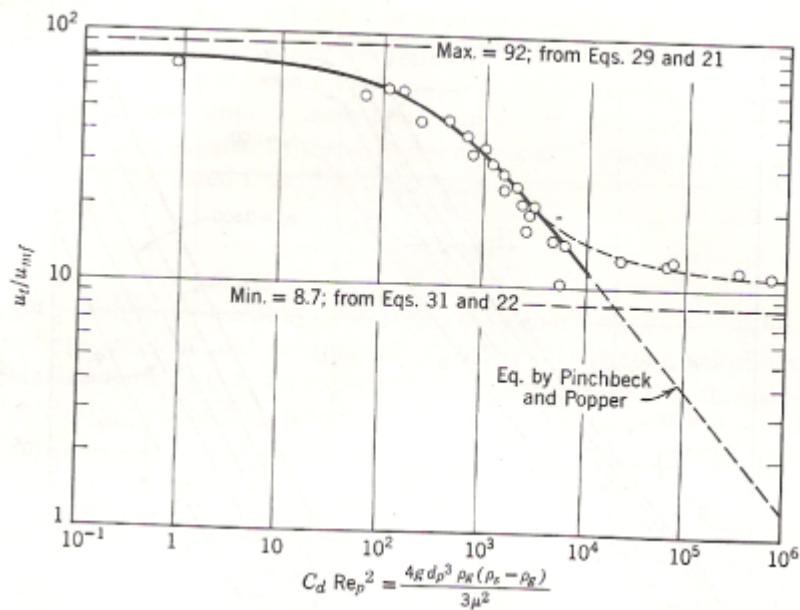
$$U_t = 0,0411 \text{ m/s}$$

$$Q_t = U_{tx} S_x 10^6 \times 60 = 2.797,0746 \text{ cm}^3 / \text{min.}$$

A relação teórica máxima permitida entre as velocidades terminal e mínima de fluidização não deve ultrapassar o número 91,6, ($\frac{U_t}{U_{mf}} = 91,6$).

A mesma relação teórica é valida para grandes partículas, com número de Reynolds elevado ($R_{e_p} > 1000$), de modo que o mínimo valor admissível é da ordem de 8,72 ($\frac{U_t}{U_{mf}} = 8,72$).

Para o presente trabalho a relação da velocidade terminal e a velocidade mínima de fluidização é da ordem de 17,1767 o que está de acordo com a Figura 7.

Figura 7- Relação entre U_t/U_m

3.3 - Tipos de fluidização

Em geral, o conceito de fluidização vigorosa, ou suave, está ligada aos grandes gradientes das massas específicas do sólido e do gás, tanto para os sistemas líquido-sólido como gás-sólido. Para sistema gás-sólido em altas pressões a situação não é definida, critérios para a faixa de transição, entre a fluidização homogênia e a fluidização heterogênia são estabelecidos. O grupo adimensional, chamado número de Frode tem dado bons resultados na distinção destes dois modos de fluidização (WILHELM & KWAUK, 1948).

Desta forma, o número de Frode mínimo de fluidização está estabelecido para dois critérios, que são:

- primeiro critério: O número adimensional de Frode é fornecido pela razão da energia cinética e a energia gravitacional

$$Fr_{mf} = \frac{(U_{mf})^2}{d_p \rho_g} \quad (40)$$

- para o primeiro critério é válida a seguinte condição:

$$\begin{cases} Fr_{mf} < 0,13 & Homogenia \text{ ou particulada fluidização} \\ Fr_{mf} > 1,30 & Heterogenia \text{ ou agregativa fluidização} \end{cases} \quad (41)$$

$$Fr_{mf} = \frac{(0,003233)^2}{(9 \cdot 10^{-5} \cdot 9,801)} = 0,01185 < 0,13$$

- por essa análise a fluidização é homogeneia.

O segundo critério oferece uma informação mais detalhada, onde analisa os efeitos do tipo de escoamento, medidos através do número de Reynolds, da relação da altura mínima de fluidização pelo diâmetro do reator, e da razão das diferenças de densidade do sólido e do gás.

$$\begin{cases} (Fr_{mf})(Re_{mf}) \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right) \left(\frac{H_{mf}}{d_{int}} \right) < 100 & Fluidização homogenia \\ (Fr_{mf})(Re_{mf}) \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right) \left(\frac{H_{mf}}{d_{int}} \right) > 100 & Fluidização heterogenea \end{cases} \quad (42)$$

- aplicando os parâmetros na Equação 42 encontra-se o seguinte valor:

$$(Fr_{mf})(Re_{mf}) \left(\frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_g} \right) \left(\frac{H_{mf}}{d_{int}} \right) = 0,7807 < 100$$

A partir destas informações, conclui-se que tem-se um processo do tipo fluidização homogênea, pois não tem-se os efeitos de coalescência nas bolhas

dentro do leito, o que evita problemas de baixa eficiência da fluidização, e consequentemente, baixa conversão dos reagentes.

3.4 - Velocidade do gás em um orifício da placa perfurada

A perda de carga dos gases ao cruzar a placa do distribuidor dos gases reagentes, é de aproximadamente 10% da perda de carga do leito mínimo, (AGARWAL, 1962).

$$\Delta P_{\min dist} = \text{Max}(0,1_x \Delta P_{mf}). \quad (43)$$

A Equação 43 pode ser usada como critério para se determinar a perda de carga causada pelos orifícios do distribuidor de gás. Desta forma, o valor estimado para a perda de carga no distribuidor será :

$$\Delta P_{\min dist} = 0,1_x 2.246,9814 = 224,6981 \text{ Pascal}$$

O tipo de fluidização que pretende-se ter no reator é fortemente influenciado pelo tipo de distribuidor escolhido, isto é, o tipo de fluidização é uma função do tipo de distribuidor que se adota no processo, como mostra a Figura 8.

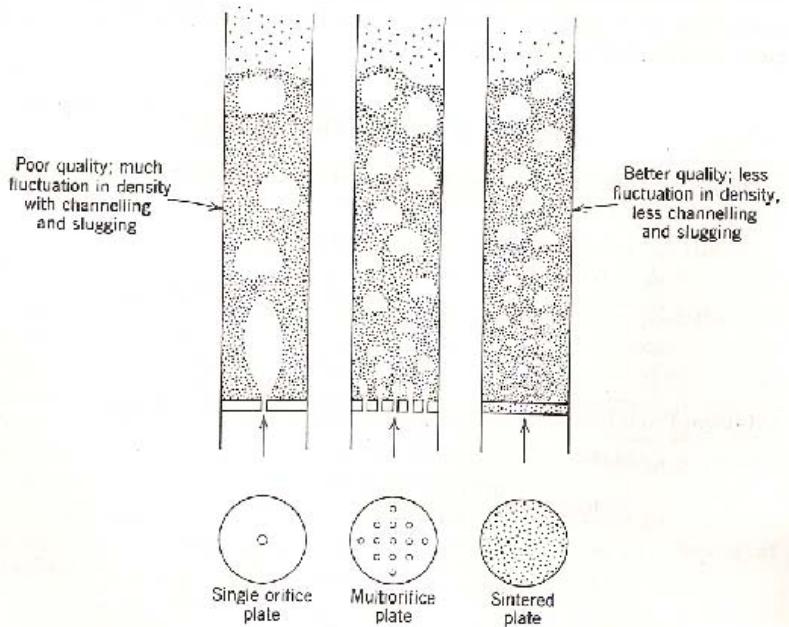


Figura 8. - Influência do tipo de distribuidor na fluidização

Afigura 8 faz ver que quanto menor o número de furos do distribuidor, mais pobre será a fluidização que se tem no processo, com grande flutuação na fase densa do leito, formação de canais preferenciais e bolhas do tipo “slugging”, que naturalmente irá proporcionar uma fluidização do tipo heterogênea.

A placa do distribuidor de gás pode ser desenhada conforme a teoria dos orifícios, desde de que a perda de carga dos orifícios seja apenas uma fração da perda de carga total do leito, e pode-se usar o seguinte procedimento:

- determina-se a perda de carga do distribuidor,
- calcula-se o número de Reynolds para o fluxo total que cruza o distribuidor de gás de forma aproximada, e seleciona-se o correspondente valor. pra o coeficiente de orifício (C_d) através da Figura 9, onde a curva é mostrada em função da abertura do distribuídos <10%, (PERRY, 1963, p. 405).

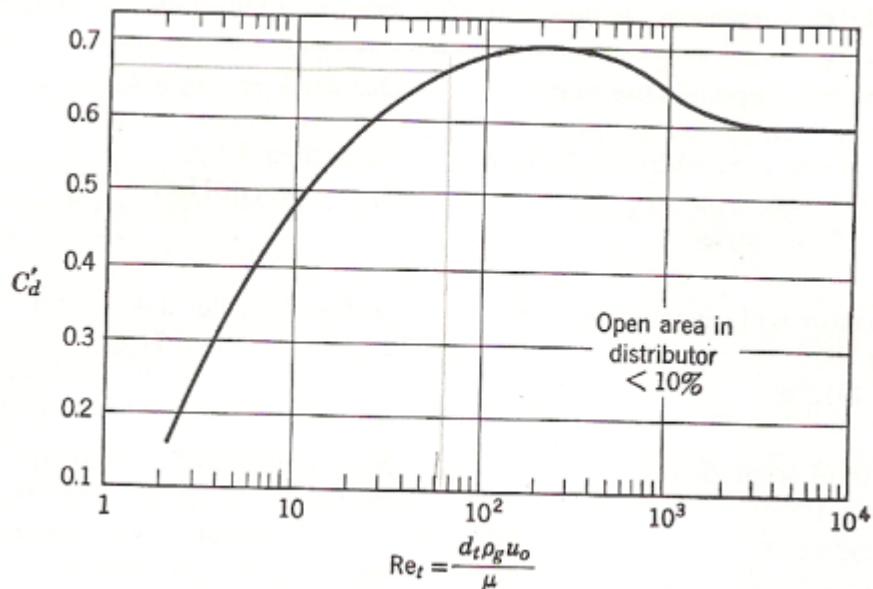


Figura 9 - Determinação do coeficiente de orifício C_d' para abertura do distribuidor $< 10\%$

Determina-se a velocidade do fluido através do orifício, avaliando a temperatura e densidade do fluido.

$$U_{or} = C_d' \left(\frac{2 \Delta P_{dist}}{\rho_g} \right)^{1/2} \quad (44)$$

A razão das velocidades superficiais de operação e do orifício $(\frac{U_o}{U_{or}})$ dão a fração da área de abertura em cada orifício do distribuidor.

Decidir o número de orifícios (N_{or}) por unidade de área do distribuidor, e encontrar o correspondente diâmetro do orifício.

$$U_o = \left(\frac{\pi d_{or}^2 U_{or} N_{or}}{4} \right) \quad (45):$$

Número de Reynolds baseado no diâmetro do leito

$$Re_t = \left(\frac{d_{int} \rho_g U_o}{\mu} \right) = 4,3748 \Rightarrow C_d' = 0,35 \quad (46)$$

cálculo da velocidade do gás em cada orifício do distribuidor

$$U_{or} = C_d' \left(\frac{2\Delta P_{dist}}{\rho_g} \right)^{1/2} = 11,409429 \text{ m/s} = 1140.9429 \text{ cm/s} \quad (47)$$

cálculo da fração de área de abertura em cada orifício do distribuidor.

$$\left(\frac{U_o}{U_{or}} \right) = 0,001246 = 0,1156\% \quad (48)$$

O cálculo do número de orifícios por área em centímetros quadrados calcula-se com base no diâmetro do orifício do distribuidor, que também é calculado com base no diâmetro da partícula do catalisador, assim, tem-se que:

$d_{or} = 250\mu = 0,025 \text{ cm}$, com esse diâmetro do distribuidor, calculemos a número de orifícios por unidade de área.

$$U_o = \left(\frac{\pi d_{or}^2 U_{or} N_{or}}{4} \right) = 4,8 \approx 5 \text{ orifícios/cm}^2 \quad (49)$$

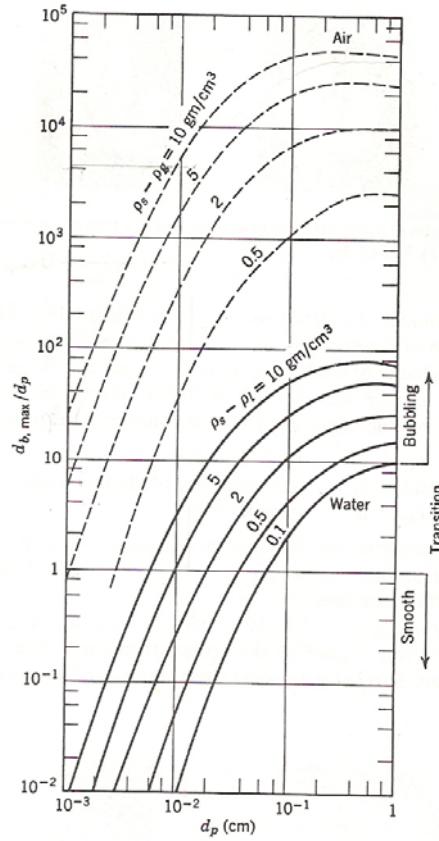


Figura 10 - Correlação para determinação do diâmetro máximo da bolha

Com o auxílio da Figura 10 pode-se determinar o diâmetro máximo da bolha através do diâmetro da partícula, desta forma, obtém-se o diâmetro máximo da bolha no leito, isto é, o diâmetro da bolha que coalesce enquanto sobe no leito até atingir o seu diâmetro máximo antes de explodir, esta é uma informação primordial para se saber se o diâmetro máximo da bolha está compatível com o diâmetro do reator

$$\frac{d_{bMáx}}{d_p} = 190 \Rightarrow d_{bMáx} = 0,009 \times 190 = 1,71 \text{ cm} \quad (50)$$

Área da secção transversal do orifício é obtida através da Equação 51 representada abaixo.

$$S_{or} = \left(\frac{\pi d_{or}^2}{4} \right) = 0,0004909 \text{ cm}^2 \quad (51)$$

A vazão volumétrica do orifício pode ser fornecida com base na secção transversal deste.

$$Q_{or} = S_{or} \times U_{or} = 0,5600 \text{ cm}^3/\text{s} \quad (52)$$

Com base na vazão volumétrica do orifício, calcula-se o volume da bolha no momento em que a mesma deixa o orifício do distribuidor.

$$V_b = 1,138 \frac{Q_{or}^{6/5}}{g^{3/5}} = 0,01826 Q_{or}^{6/5} = 0,0001127 \text{ cm}^3 \quad (53)$$

Sendo este é o volume de cada bolha que sai do orifício da placa do distribuidor. Um dado importante na teoria da fluidização é a freqüência em que as bolhas estão sendo formadas no orifício do distribuidor, uma vez que ela é fracamente dependente da taxa de fluxo dos gases, e praticamente independe do diâmetro dos orifícios do distribuidor, e é determinada pelo rearranjo da equação do volume da bolha (Eq.42) (HARRISON & LEUNG, 1962).

$$\eta = \left(\frac{Q_{or}}{V_b} \right) = \left(\frac{g^{3/5}}{1,138 Q_{or}^{1/5}} \right) = \left(\frac{54,80}{Q_{or}^{1/5}} \right) = 61.5370 \text{ s}^{-1} \quad (54)$$

O próximo passo a ser considerado é a velocidade das várias bolhas que ascendem no leito simultaneamente. Para isso supõe-se o leito nas condições mínimas de fluidização, uma vez que a velocidade do gás passa da velocidade mínima de fluidização para a velocidade superficial de operação (U_{mf} para U_o), se a velocidade relativa entre a bolha e a emulsão não é afetada pelas bolhas que ascendem na vizinhança, então essa velocidade pode ser dada pela velocidade de uma única bolha no leito, nas condições mínimas de fluidização, desta forma, a velocidade absoluta das bolha em um leito borbulhante é obtida pela relação da

Equação 55, estas correlações foram desenvolvidas para gás-líquido (NICKLIN, 1962), e mais tarde estendida para os sistemas gás-sólido (DAVIDSON & HARRISON, 1963)

$$U_b = U_o - U_{mf} + U_{br} \quad (55)$$

em que a velocidade de uma única bolha é dada por:

$$U_{br} = 0,711(gd_b)^{1/2} \quad (56)$$

Assumindo que a bolha seja uma esfera perfeita, podemos encontrar o diâmetro da bolha baseado no volume da esfera.

$$V_{esf} = \left(\frac{4\pi R^3}{4} \right) \Rightarrow \left(\frac{4 \times 3,1415 \times R^3}{4} \right) = 0,00011268 \Rightarrow R = 0,02996 \text{ cm} \quad (57)$$

Como o diâmetro é o dobro do raio, significa que o diâmetro da bolha é igual a duas vezes o raio $d_b = 0,05993 \text{ cm}$.

A relação do diâmetro do reator pelo diâmetro da bolha, fornece uma informação teórica da quantidade de bolhas que é possível fluir através do diâmetro do reator.

$$\frac{d_t}{d_b} = \frac{3.8 \text{ cm}}{0,05992 \text{ cm}} = 63.41$$

O cálculo das velocidades das bolhas pode ser realizado através das Equações 55 e 56, e vistas através da Figura 11.

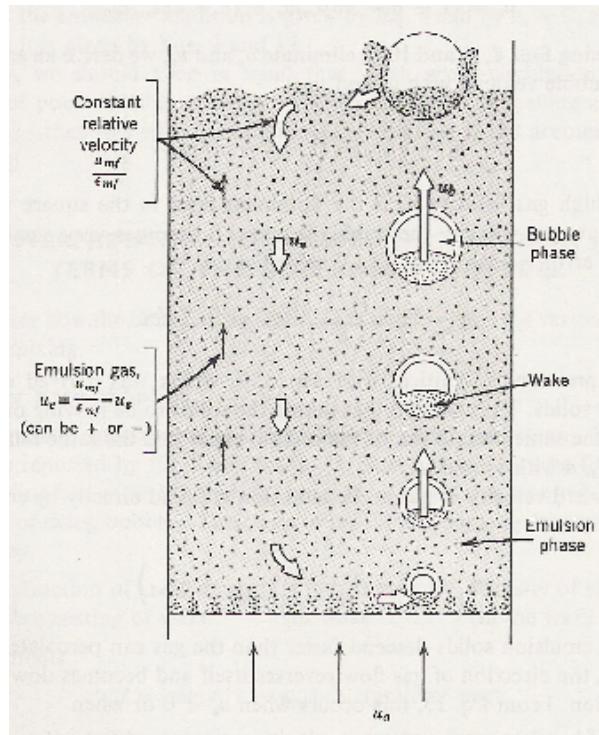


Figura 11. - Aspecto do movimento dos sólidos e do gás vistos no interior do leito fluidizado.

$U_{br} = 0,2088 \text{ cm/s}$ Velocidade de uma bolha no leito.

$U_b = 1,2043 \text{ cm/s}$ Velocidade de todas as bolhas no leito.

A velocidade de escoamento descendente (U_s) dos sólidos na fase da emulsão é fornecido pela Equação 58, e vale lembrar que (U_s) tem um valor negativo.

$$U_s = \frac{\alpha \delta U_b}{1 - \delta - \alpha \delta} \quad (58)$$

$$U_s = \frac{\alpha \delta U_b}{1 - \delta - \alpha \delta} = -02388 \text{ m/s}$$

Sendo α é a fração de rastro na bolha, que é obtido pela Figura 12 para o presente trabalho: $\alpha = 0,42$.

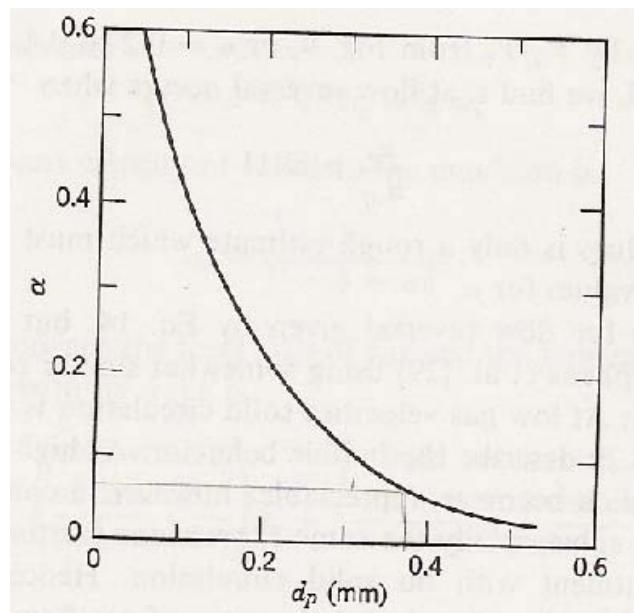


Figura 12. - Determinação de α através do diâmetro da partícula

Existem ainda as velocidades do gás na fase da emulsão (U_e), e a velocidade ascendente do gás acima das condições mínimas de fluidização (U_f) que serão fornecidas pelas Equações 59 e 60, relacionadas abaixo.

$$U_e = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_l} - U_s = 0,02768 \text{ m/s} \quad (59)$$

$$U_f = \frac{U_{mf}}{\varepsilon_{mf}} = 0,003637 \text{ m/s} \quad (60)$$

A fração de bolhas indica freqüência de bolhas passando em um determinado ponto do leito. A freqüência de bolhas passando em um ponto é fornecida pela seguinte relação:

$$n = \frac{U_b}{h} \quad (61)$$

no qual h é a altura entre dois registros sucessivos de passagem da bolha. Se a medição entre dois registros da passagem da bolha for feito no centro do diâmetro da bolha, então o h médio será relacionado pela fração de bolhas no leito (δ) que é fornecida por:

$$\delta = \left(\frac{(\pi/6)d_b^3}{(\pi/4)d_b^2 h} \right) = \left(\frac{2d_b}{3h} \right) \quad (61)$$

De modo que, delta (δ) também pode ser fornecida pela seguinte relação:

$$\delta = \frac{U_o - U_{mf}}{U_b} = 0,8379$$

$$h = 0,048351\text{m}$$

Desta forma, o cálculo da freqüência de bolhas passando em um determinado ponto h médio do leito tem o seguinte valor:

$$n = 27,0203\text{s}^{-1}$$

As Figuras 13 e a 14, além das informações seguintes, mostram que neste trabalho, tem-se bolhas olhas estáveis, de tamanho constante, e que a operação do processo de fluidização deverá está inserida em uma faixa de tamanho de bolhas intermediária, com as bolhas apresentando uma tendência para bolhas pequenas, conforme expõe-se:

- $U_{br} < U_t = 0,002088 < 0,041106 \Rightarrow$ Processo com bolhas estáveis
- $U_{br} = U_t \Rightarrow$ Processo com bolhas de tamanho no limite para estabilidade
- $U_{br} > U_t \Rightarrow$ Processo com bolhas instáveis

$$- \frac{U_b}{U_f} = 3.542188641$$

$$- \frac{U_b}{U_{mf}} = 5.383265411$$

$$- \frac{U_o}{U_{mf}} = 5.510773663$$

Onde os três primeiros itens, referem-se a Figura 11, e os outros três itens referem-se a Figura 14. As informação apresentada são confirmadas através das figuras 11 13 e 14. Como pode-se observar na Figura 11, o valor da velocidade do gás na fase da emulsão (U_e), pode ser positiva ou negativa, como é o caso da velocidade de escoamento descendente dos sólidos na fase da emulsão (U_s). Na Figura 14 observa-se que o valor do termo ($\frac{U_b}{U_{mf}} = 5.38$) é metade da região de bolhas intermediárias, o mesmo ocorre com ($\frac{U_o}{U_{mf}} = 5.51$).

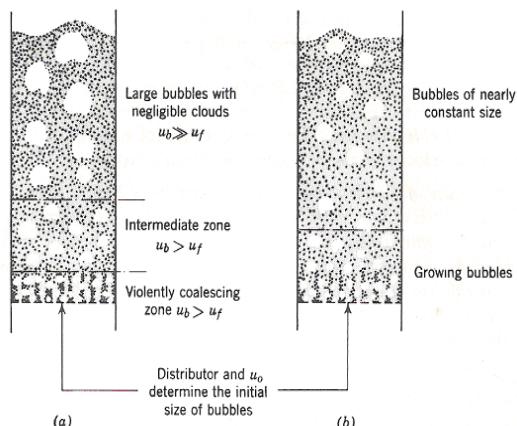


Figura 13. - O tipo de distribuidor e a velocidade superficial de fluidização determinam o tamanho da bolha

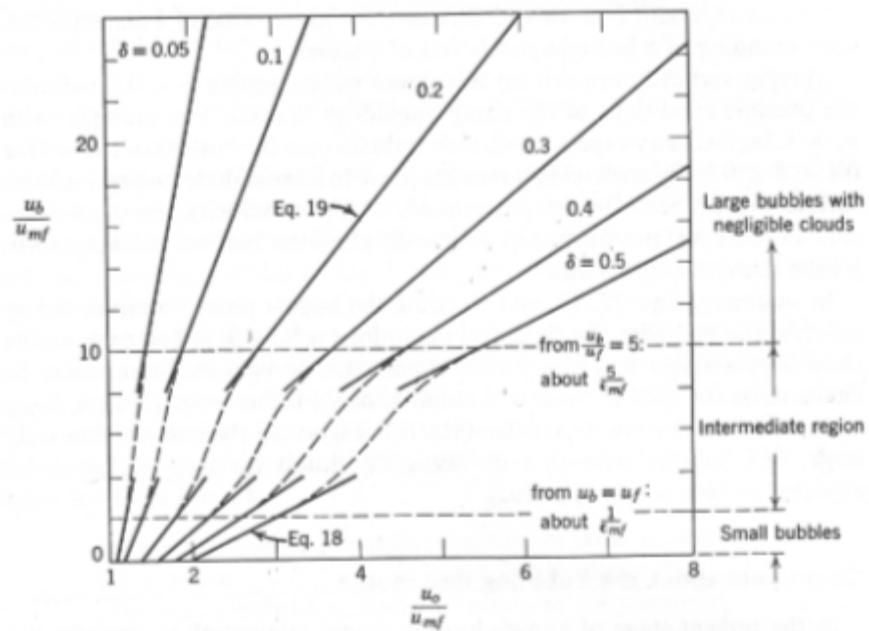


Figura.14 – Relação entre as velocidade da bolha e mínima de fluidização U_b e U_{mf}

4.0 - CONCLUSÃO

Conclui-se estão, que foram determinados todos os parâmetros físicos necessários para projetar e construir o reator de leito fluidizado projetado, construído e instalado.

Conclui-se ainda que o processo de fluidização a ser realizado neste trabalho é do tipo homogênea, com bolhas pequenas, de modo a favorecer altas conversões dos reagentes da reforma do metano com dióxido de carbono, recorrendo-se ao catalisador de níquel suportado em gama alumina.

ANEXO B

ANEXO B

O objetivo do presente anexo é apresentar os resultados experimentais representados nas Tabela abaixo, e ainda, os balanços de massa do reagentes e produtos realizados para as reações experimento e para os dados experimentos nos modelos propostos em cada temperatura praticada.

Tabela 1 - Balanço de massa experimental dos reagentes de produtos da reforma do metano com dióxido de carbono. Condições: $M_{cat}=0,13g$, $P=1atm$, $T=1.023,15K$

CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	Fração CH ₄	Fração CO ₂
19.1433	78.986	2.4943	0.0364	0.0362	0.195873251	0.808179624
13.5093	75.013	9.341	1.0861	0.0998	0.138226456	0.767527071
12.7894	72.428	13.135	1.8043	0.205	0.173455341	0.741077486
9.8931	68.254	19.284	2.4327	0.4422	0.134174475	0.698372404
7.7918	62.459	24.851	2.6942	0.5854	0.105675741	0.639076219
6.2126	59.258	28.858	2.7155	0.9839	0.084257952	0.60632273
3.8972	54.568	36.173	2.8191	1.1369	0.052855502	0.55834001
2.1161	49.479	42.78	2.9277	1.3014	0.021651825	0.506268603
1.7664	48.854	45.913	2.9459	1.4026	0.018073713	0.499871589
1.3191	44.728	50.365	3.0269	1.5371	0.013496963	0.457654571

Cont... Tabela 1

Fração CO	Fração H ₂	Fração H ₂ O	SOMA DAS FRAÇÕES	SOMA DAS CONCENTRAÇÕES
0.025521548	0.000372443	0.000370321	1.030317186	100.6961
0.095576627	0.011112919	0.001021148	1.01346422	99.049
0.134393568	0.018461504	0.002097549	1.069485447	100.3612
0.197308793	0.02489126	0.004524567	1.0592715	100.3057
0.254276187	0.027566914	0.005989782	1.032584844	98.3815
0.295272533	0.027784855	0.013344075	1.026982145	98.0277
0.370117187	0.028844885	0.011632702	1.021790284	98.5942
0.437725806	0.029956074	0.013315857	1.008918166	98.6047
0.469777384	0.030453898	0.01435133	1.032527914	100.8817
0.515330016	0.030971083	0.015727527	1.033180161	100.9759

Tabela 2 – Dados experimentais no modelo obtidos a partir da reação de reforma do metano com dióxido de carbono em T=1023,15K sob condições atmosféricas

Tempo de contato $\times 10^3$	CO ₂	CH ₄	H ₂	CO	H ₂ O
0.1800	78.6775	19.0567	0.0000	0.0000	0.0000
0.1800	78.6775	19.0567	0.0000	0.0001	0.0000
0.1800	78.6774	19.0566	0.0000	0.0001	0.0000
0.1800	78.6774	19.0566	0.0000	0.0002	0.0000
0.1800	78.6773	19.0565	0.0000	0.0002	0.0000
0.1800	78.6771	19.0564	0.0001	0.0005	0.0000
0.1800	78.6769	19.0562	0.0001	0.0007	0.0000
0.1800	78.6768	19.0560	0.0002	0.0010	0.0000
0.1800	78.6766	19.0558	0.0002	0.0012	0.0000
0.1801	78.6756	19.0548	0.0005	0.0025	0.0000
0.1801	78.6746	19.0538	0.0007	0.0037	0.0000
0.1801	78.6736	19.0529	0.0010	0.0050	0.0000
0.1802	78.6726	19.0519	0.0012	0.0062	0.0000
0.1803	78.6677	19.0471	0.0024	0.0125	0.0000
0.1805	78.6627	19.0422	0.0036	0.0188	0.0000
0.1806	78.6578	19.0374	0.0048	0.0251	0.0000
0.1808	78.6529	19.0326	0.0060	0.0313	0.0000
0.1816	78.6282	19.0084	0.0121	0.0627	0.0000
0.1824	78.6036	18.9843	0.0181	0.0941	0.0000
0.1832	78.5789	18.9602	0.0241	0.1255	0.0000
0.1840	78.5543	18.9361	0.0301	0.1569	0.0000
0.1880	78.4314	18.8162	0.0599	0.3136	0.0002
0.1919	78.3088	18.6969	0.0895	0.4702	0.0004
0.1959	78.1864	18.5783	0.1189	0.6267	0.0007
0.1999	78.0643	18.4604	0.1479	0.7830	0.0011
0.2198	77.4581	17.8809	0.2895	1.5622	0.0045
0.2397	76.8587	17.3176	0.4249	2.3374	0.0099
0.2596	76.2658	16.7704	0.5543	3.1086	0.0172
0.2794	75.6795	16.2389	0.6780	3.8757	0.0264
0.3202	74.4975	15.1972	0.9145	5.4345	0.0504
0.3609	73.3406	14.2167	1.1294	6.9756	0.0806
0.4017	72.2075	13.2945	1.3243	8.4987	0.1162
0.4424	71.0969	12.4277	1.5009	10.0034	0.1564
0.4832	70.0078	11.6134	1.6605	11.4895	0.2003
0.5239	68.9392	10.8490	1.8044	12.9567	0.2475
0.5647	67.8902	10.1318	1.9339	14.4049	0.2973
0.6054	66.8600	9.4593	2.0503	15.8338	0.3491
0.6462	65.8477	8.8290	2.1545	17.2434	0.4024
0.6869	64.8525	8.2385	2.2477	18.6336	0.4568
0.7277	63.8739	7.6857	2.3309	20.0042	0.5119
0.7684	62.9112	7.1684	2.4048	21.3554	0.5673
0.8092	61.9639	6.6844	2.4704	22.6870	0.6226
0.8499	61.0312	6.2318	2.5285	23.9990	0.6777

0.8907	60.1129	5.8088	2.5798	25.2916	0.7321
0.9314	59.2084	5.4135	2.6250	26.5648	0.7858
0.9722	58.3174	5.0443	2.6646	27.8185	0.8385
1.0129	57.4393	4.6995	2.6993	29.0531	0.8900
1.0537	56.5739	4.3776	2.7296	30.2684	0.9401
1.0944	55.7209	4.0772	2.7561	31.4648	0.9888
1.1352	54.8799	3.7969	2.7790	32.6422	1.0359
1.1759	54.0506	3.5355	2.7989	33.8010	1.0814
1.2167	53.2328	3.2917	2.8162	34.9411	1.1251
1.2574	52.4263	3.0644	2.8311	36.0629	1.1670
1.2982	51.6308	2.8524	2.8440	37.1664	1.2070
1.3389	50.8460	2.6549	2.8552	38.2519	1.2452
1.3797	50.0719	2.4709	2.8650	39.3195	1.2815
1.4204	49.3082	2.2994	2.8735	40.3696	1.3158
1.4612	48.5548	2.1397	2.8810	41.4022	1.3482
1.5019	47.8115	1.9909	2.8877	42.4175	1.3788
1.5427	47.0781	1.8523	2.8937	43.4159	1.4074
1.5834	46.3546	1.7233	2.8993	44.3975	1.4341
1.6242	45.6407	1.6032	2.9045	45.3626	1.4589
1.6649	44.9364	1.4914	2.9094	46.3113	1.4819
1.7057	44.2415	1.3873	2.9142	47.2439	1.5031
1.7464	43.5559	1.2904	2.9190	48.1606	1.5226
1.7623	43.2911	1.2544	2.9209	48.5138	1.5297
1.7782	43.0277	1.2195	2.9227	48.8646	1.5366
1.7941	42.7657	1.1855	2.9246	49.2131	1.5432
1.8100	42.5051	1.1525	2.9266	49.5592	1.5495

Tabela 3 - Balanço de massa experimental dos reagentes de produtos da reforma do metano com dióxido de carbono. Condições: $M_{cat}=0,13g$, $P=1atm$, $T=1073,15K$

CH_4	CO_2	CO	H_2	H_2O	Fração CH_4	Fração CO_2
15.401	75.013	3.4594	0.3289	0.1841	0.16539124	0.805556749
11.705	66.452	14.649	1.0962	0.3061	0.125701252	0.713626191
9.4003	55.858	27.612	1.1993	0.9234	0.100949106	0.599852662
5.9874	51.617	32.153	1.4529	0.9655	0.064298233	0.554314255
3.1999	48.452	41.208	1.6883	1.2699	0.034363483	0.520326635
1.3803	37.236	53.47	2.3159	1.3474	0.014822937	0.399872422
0.6808	30.167	60.672	2.4296	1.6703	0.007311059	0.323955747
0.5596	26.217	64.002	2.6686	1.86	0.006009502	0.281542367
0.2807	22.299	66.451	3.1509	1.9379	0.003014416	0.239467263
0.2579	19.622	68.928	3.6103	2.1481	0.002769568	0.21072346

Cont..Tabela3

Fração CO	Fração H_2	Fração H_2O	SOMA DAS FRAÇÕES	SOMA DAS CONCENTRAÇÕES
0.037150233	0.003532032	0.001977036	1.01360729	94.3863
0.157318791	0.011772008	0.003287185	1.011705427	94.2092
0.296527462	0.012879191	0.009916322	1.020124743	94.9932
0.34528325	0.015602582	0.010368431	0.989866751	92.1756
0.442524206	0.018130525	0.013637359	1.028982208	95.818
0.574209186	0.024870274	0.014469626	1.028244444	95.7493
0.651551989	0.026091289	0.017937225	1.02684731	95.6192
0.68731368	0.028657892	0.019974398	1.023497839	95.3073
0.71361223	0.033837275	0.020810961	1.010742146	94.1195
0.740207175	0.038770737	0.023068282	1.015539223	94.5662

Tabela 4 – Dados experimentais no modelo obtidos a partir da reação de reforma do metano com dióxido de carbono em $T=1073,15K$ sob condições atmosféricas

Tempo de contato $\times 10^3$	CO_2	CH_4	H_2	CO	H_2O
0.1800	74.9496	18.1696	0.0000	0.0000	0.0000
0.1800	74.9496	18.1696	0.0000	0.0001	0.0000
0.1800	74.9495	18.1695	0.0000	0.0001	0.0000
0.1800	74.9495	18.1695	0.0000	0.0002	0.0000
0.1800	74.9494	18.1695	0.0000	0.0002	0.0000
0.1800	74.9492	18.1693	0.0001	0.0005	0.0000
0.1800	74.9490	18.1692	0.0001	0.0007	0.0000
0.1800	74.9489	18.1691	0.0001	0.0010	0.0000

0.1800	74.9487	18.1689	0.0002	0.0012	0.0000
0.1800	74.9477	18.1682	0.0003	0.0025	0.0000
0.1801	74.9467	18.1675	0.0005	0.0037	0.0000
0.1801	74.9457	18.1668	0.0007	0.0050	0.0000
0.1801	74.9447	18.1661	0.0009	0.0062	0.0000
0.1802	74.9398	18.1626	0.0018	0.0125	0.0000
0.1803	74.9348	18.1591	0.0026	0.0188	0.0000
0.1803	74.9299	18.1556	0.0035	0.0251	0.0000
0.1804	74.9250	18.1520	0.0044	0.0313	0.0000
0.1809	74.9003	18.1345	0.0088	0.0627	0.0000
0.1813	74.8757	18.1169	0.0131	0.0941	0.0000
0.1817	74.8511	18.0994	0.0175	0.1255	0.0001
0.1822	74.8265	18.0819	0.0218	0.1569	0.0001
0.1843	74.7038	17.9945	0.0433	0.3139	0.0005
0.1865	74.5815	17.9075	0.0645	0.4708	0.0011
0.1887	74.4597	17.8210	0.0853	0.6277	0.0019
0.1909	74.3383	17.7348	0.1058	0.7846	0.0029
0.2009	73.7817	17.3413	0.1967	1.5100	0.0104
0.2110	73.2336	16.9561	0.2812	2.2344	0.0222
0.2210	72.6935	16.5792	0.3598	2.9573	0.0378
0.2311	72.1610	16.2103	0.4329	3.6785	0.0569
0.2492	71.2194	15.5656	0.5518	4.9729	0.0992
0.2673	70.2991	14.9455	0.6561	6.2595	0.1499
0.2854	69.3981	14.3494	0.7476	7.5371	0.2075
0.3036	68.5148	13.7762	0.8278	8.8045	0.2705
0.3290	67.3017	13.0089	0.9245	10.5647	0.3656
0.3544	66.1168	12.2830	1.0057	12.3006	0.4659
0.3799	64.9571	11.5965	1.0745	14.0104	0.5688
0.4053	63.8199	10.9475	1.1335	15.6924	0.6720
0.4382	62.3799	10.1607	1.1990	17.8234	0.8033
0.4710	60.9704	9.4293	1.2556	19.9041	0.9295
0.5039	59.5885	8.7494	1.3065	21.9336	1.0486
0.5368	58.2321	8.1176	1.3540	23.9110	1.1590
0.5775	56.5835	7.3962	1.4109	26.2896	1.2824
0.6183	54.9697	6.7379	1.4676	28.5887	1.3903
0.6590	53.3895	6.1374	1.5256	30.8092	1.4824
0.6998	51.8422	5.5897	1.5858	32.9530	1.5592
0.7405	50.3276	5.0902	1.6485	35.0220	1.6214
0.7813	48.8456	4.6349	1.7137	37.0186	1.6699
0.8220	47.3963	4.2199	1.7815	38.9450	1.7060
0.8628	45.9799	3.8417	1.8513	40.8038	1.7307
0.9035	44.5969	3.4971	1.9227	42.5977	1.7455
0.9443	43.2470	3.1832	1.9953	44.3290	1.7513
0.9850	41.9304	2.8973	2.0688	46.0001	1.7493
1.0258	40.6472	2.6369	2.1427	47.6133	1.7405
1.0665	39.3974	2.3997	2.2165	49.1710	1.7260
1.1073	38.1807	2.1838	2.2899	50.6754	1.7066

1.1480	36.9968	1.9872	2.3627	52.1283	1.6829
1.1888	35.8455	1.8083	2.4345	53.5320	1.6558
1.2295	34.7265	1.6453	2.5051	54.8883	1.6259
1.2703	33.6393	1.4970	2.5744	56.1989	1.5938
1.3110	32.5833	1.3621	2.6421	57.4657	1.5597
1.3518	31.5580	1.2392	2.7083	58.6901	1.5243
1.3925	30.5629	1.1275	2.7726	59.8739	1.4880
1.4333	29.5974	1.0257	2.8351	61.0185	1.4509
1.4740	28.6607	0.9331	2.8958	62.1252	1.4133
1.5148	27.7524	0.8489	2.9546	63.1955	1.3756
1.5555	26.8716	0.7723	3.0115	64.2307	1.3378
1.5963	26.0178	0.7025	3.0665	65.2319	1.3003
1.6370	25.1903	0.6391	3.1196	66.2005	1.2630
1.6778	24.3883	0.5814	3.1709	67.1374	1.2261
1.7108	23.7560	0.5384	3.2112	67.8750	1.1966
1.7439	23.1398	0.4986	3.2503	68.5931	1.1675
1.7769	22.5392	0.4617	3.2882	69.2922	1.1387
1.8100	21.9539	0.4276	3.3250	69.9729	1.1105

Tabela 5 - Balanço de massa dos reagentes de produtos da reforma do metano com dióxido de carbono. Condições: $M_{cat}=0,13g$, $P=1atm$, $T=1.123,15K$

CH ₄	CO ₂	CO	H ₂	H ₂ O	Fração CH ₄	Fração CO ₂
15.408	72.59	1.2589	0.172	0.3618	0.173179334	0.815886668
10.988	62.138	14.649	0.545	0.4445	0.123496407	0.698410254
4.4479	52.639	30.259	1.8043	0.4494	0.049993144	0.59164754
1.9548	35.523	47.274	2.2764	0.8168	0.021971402	0.399273015
1.2897	30.259	53.288	2.6085	0.9628	0.014495865	0.340101517
0.7018	24.259	58.259	2.9578	1.1525	0.007888034	0.272663206
0.5596	18.453	64.251	3.1986	1.3566	0.006289746	0.207400905
0.5168	14.308	67.501	3.4534	1.5016	0.005808687	0.160812272
0.2807	12.051	71.22	3.5055	1.556	0.003154989	0.135452095
0.2579	6.2578	77.39	3.6507	1.9265	0.002898723	0.07033591

Cont...Tabela 5

Fração CO	Fração H ₂	Fração H ₂ O	SOMA DAS FRAÇÕES	SOMA DAS CONCENTRAÇÕES
0.014149682	0.001933232	0.00406653	1.009215445	89.7901
0.164655132	0.006125647	0.004996055	0.997683494	88.7641
0.340099269	0.020279824	0.005051129	1.007070907	89.5993
0.531341955	0.025586095	0.009180602	0.987353069	87.845
0.598940994	0.029318806	0.010821601	0.993678782	88.4078
0.654813634	0.033244839	0.012953776	0.98156349	87.3299
0.722167647	0.035951363	0.015247802	0.987057464	87.8187
0.758689988	0.038815244	0.016877561	0.981003752	87.2801
0.800490501	0.039400833	0.017489002	0.995987421	88.6132
0.86983844	0.04103284	0.021653318	1.005759232	89.4826

Tabela 6 – Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do metano com dióxido de carbono em T=1123,15K sob condições atmosféricas

Tempo de. contato X(10 ³)	CH ₄	CO ₂	H ₂	CO	H ₂ O
0.1800	17.3600	71.6102	0	0	0
0.1800	17.3600	71.6102	0.0000	0.0001	0.0000
0.1800	17.3599	71.6101	0.0000	0.0001	0.0000
0.1800	17.3599	71.6101	0.0000	0.0002	0.0000
0.1800	17.3599	71.6100	0.0000	0.0002	0.0000
0.1800	17.3597	71.6098	0.0001	0.0005	0.0000
0.1800	17.3596	71.6096	0.0001	0.0007	0.0000
0.1800	17.3594	71.6095	0.0001	0.0010	0.0000
0.1800	17.3593	71.6093	0.0002	0.0012	0.0000
0.1800	17.3585	71.6083	0.0004	0.0025	0.0000
0.1800	17.3577	71.6073	0.0006	0.0037	0.0000
0.1800	17.3569	71.6063	0.0008	0.0050	0.0000
0.1801	17.3562	71.6053	0.0010	0.0062	0.0000
0.1801	17.3523	71.6004	0.0019	0.0125	0.0000
0.1802	17.3485	71.5954	0.0029	0.0188	0.0000
0.1802	17.3446	71.5905	0.0038	0.0251	0.0000
0.1803	17.3408	71.5856	0.0048	0.0314	0.0000
0.1806	17.3215	71.5610	0.0095	0.0628	0.0001
0.1809	17.3023	71.5365	0.0143	0.0943	0.0002
0.1812	17.2830	71.5120	0.0189	0.1258	0.0003
0.1815	17.2639	71.4875	0.0235	0.1573	0.0005
0.1831	17.1682	71.3659	0.0460	0.3154	0.0020

0.1846	17.0731	71.2455	0.0673	0.4741	0.0044
0.1862	16.9784	71.1262	0.0877	0.6335	0.0077
0.1877	16.8843	71.0079	0.1071	0.7934	0.0118
0.1911	16.6816	70.7542	0.1461	1.1428	0.0235
0.1944	16.4812	70.5047	0.1813	1.4943	0.0384
0.1978	16.2832	70.2591	0.2129	1.8476	0.0563
0.2012	16.0875	70.0170	0.2413	2.2023	0.0768
0.2061	15.8024	69.6647	0.2782	2.7287	0.1112
0.2111	15.5222	69.3184	0.3099	3.2568	0.1496
0.2161	15.2469	68.9773	0.3370	3.7857	0.1913
0.2210	14.9764	68.6406	0.3604	4.3148	0.2355
0.2276	14.6238	68.1983	0.3868	5.0181	0.2973
0.2343	14.2793	67.7615	0.4088	5.7196	0.3614
0.2409	13.9428	67.3293	0.4275	6.4183	0.4268
0.2475	13.6142	66.9008	0.4438	7.1136	0.4927
0.2558	13.2090	66.3624	0.4620	7.9876	0.5758
0.2642	12.8157	65.8278	0.4784	8.8541	0.6577
0.2726	12.4340	65.2962	0.4939	9.7123	0.7376
0.2810	12.0635	64.7670	0.5092	10.5616	0.8149
0.2915	11.6140	64.1058	0.5288	11.6141	0.9077
0.3020	11.1810	63.4471	0.5493	12.6516	0.9954
0.3125	10.7640	62.7908	0.5713	13.6739	1.0776
0.3230	10.3624	62.1366	0.5950	14.6810	1.1544
0.3347	9.9300	61.4065	0.6233	15.7914	1.2342
0.3465	9.5155	60.6793	0.6539	16.8830	1.3072
0.3582	9.1181	59.9549	0.6869	17.9558	1.3736
0.3700	8.7372	59.2339	0.7218	19.0105	1.4339
0.3818	8.3720	58.5170	0.7582	20.0477	1.4888
0.3935	8.0219	57.8039	0.7963	21.0676	1.5382
0.4053	7.6864	57.0949	0.8361	22.0702	1.5823
0.4171	7.3647	56.3903	0.8771	23.0564	1.6217
0.4296	7.0368	55.6454	0.9217	24.0896	1.6591
0.4421	6.7233	54.9061	0.9674	25.1048	1.6918
0.4547	6.4237	54.1724	1.0142	26.1023	1.7198
0.4672	6.1373	53.4449	1.0618	27.0829	1.7439
0.4806	5.8457	52.6762	1.1126	28.1114	1.7660
0.4939	5.5679	51.9149	1.1639	29.1215	1.7841
0.5073	5.3032	51.1610	1.2160	30.1132	1.7982
0.5207	5.0510	50.4150	1.2681	31.0875	1.8092
0.5351	4.7925	49.6202	1.3237	32.1194	1.8182
0.5495	4.5471	48.8348	1.3794	33.1319	1.8238
0.5639	4.3142	48.0586	1.4353	34.1250	1.8261
0.5783	4.0932	47.2922	1.4909	35.0998	1.8259
0.5939	3.8673	46.4771	1.5496	36.1320	1.8236
0.6095	3.6539	45.6733	1.6080	37.1437	1.8186
0.6250	3.4522	44.8805	1.6662	38.1350	1.8108
0.6406	3.2616	44.0994	1.7236	39.1069	1.8010

0.6573	3.0679	43.2712	1.7837	40.1345	1.7893
0.6741	2.8856	42.4562	1.8431	41.1403	1.7755
0.6909	2.7141	41.6539	1.9021	42.1247	1.7593
0.7077	2.5528	40.8652	1.9600	43.0887	1.7419
0.7254	2.3925	40.0461	2.0190	44.0881	1.7229
0.7432	2.2422	39.2416	2.0770	45.0655	1.7024
0.7609	2.1014	38.4511	2.1345	46.0211	1.6802
0.7786	1.9693	37.6753	2.1905	46.9562	1.6572
0.7972	1.8401	36.8801	2.2467	47.9138	1.6332
0.8158	1.7193	36.1003	2.3019	48.8496	1.6083
0.8343	1.6065	35.3353	2.3562	49.7639	1.5822
0.8529	1.5010	34.5856	2.4090	50.6580	1.5557
0.8723	1.3980	33.8181	2.4619	51.5730	1.5286
0.8917	1.3021	33.0666	2.5136	52.4666	1.5009
0.9112	1.2128	32.3303	2.5644	53.3390	1.4724
0.9306	1.1296	31.6098	2.6137	54.1913	1.4439
0.9509	1.0487	30.8739	2.6628	55.0622	1.4151
0.9712	0.9736	30.1544	2.7106	55.9119	1.3860
0.9915	0.9038	29.4504	2.7576	56.7407	1.3564
1.0118	0.8391	28.7624	2.8031	57.5498	1.3271
1.0330	0.7765	28.0630	2.8481	58.3731	1.2977
1.0541	0.7186	27.3799	2.8920	59.1757	1.2684
1.0753	0.6650	26.7125	2.9350	59.9578	1.2387
1.0965	0.6155	26.0611	2.9765	60.7207	1.2096
1.1184	0.5680	25.4032	3.0173	61.4924	1.1807
1.1403	0.5241	24.7613	3.0570	62.2440	1.1520
1.1623	0.4837	24.1348	3.0959	62.9758	1.1231
1.1842	0.4463	23.5241	3.1335	63.6890	1.0950
1.2068	0.4109	22.9124	3.1700	64.4047	1.0673
1.2293	0.3783	22.3162	3.2055	65.1012	1.0399
1.2519	0.3483	21.7348	3.2404	65.7790	1.0125
1.2745	0.3206	21.1685	3.2740	66.4391	0.9859
1.2975	0.2947	20.6072	3.3063	67.0948	0.9601
1.3205	0.2709	20.0605	3.3377	67.7327	0.9346
1.3435	0.2490	19.5276	3.3686	68.3531	0.9091
1.3665	0.2289	19.0089	3.3984	68.9571	0.8844
1.3897	0.2102	18.5005	3.4266	69.5505	0.8608
1.4129	0.1931	18.0054	3.4542	70.1278	0.8375
1.4361	0.1774	17.5230	3.4813	70.6890	0.8144
1.4593	0.1629	17.0537	3.5074	71.2353	0.7919
1.4825	0.1497	16.5977	3.5320	71.7673	0.7706
1.5056	0.1375	16.1537	3.5559	72.2848	0.7497
1.5288	0.1263	15.7211	3.5796	72.7881	0.7288
1.5520	0.1160	15.3001	3.6024	73.2779	0.7086
1.5751	0.1066	14.8926	3.6237	73.7534	0.6896
1.5982	0.0979	14.4958	3.6446	74.2159	0.6709
1.6213	0.0900	14.1091	3.6652	74.6658	0.6523

1.6444	0.0827	13.7328	3.6851	75.1037	0.6343
1.6674	0.0760	13.3676	3.7038	75.5298	0.6173
1.6905	0.0698	13.0119	3.7220	75.9445	0.6005
1.7135	0.0642	12.6653	3.7401	76.3477	0.5839
1.7366	0.0590	12.3281	3.7575	76.7403	0.5677
1.7550	0.0551	12.0664	3.7707	77.0455	0.5555
1.7733	0.0516	11.8103	3.7836	77.3442	0.5435
1.7917	0.0482	11.5595	3.7964	77.6364	0.5316
1.8100	0.0451	11.3140	3.8088	77.9224	0.5200