



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



**ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE REFORMA DO  
METANO E DO GLP PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

TATIANA VILARINHO FRANCO

Uberlândia - MG

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



## **ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE REFORMA DO METANO E DO GLP PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO**

**Autor:** Tatiana Vilarinho Franco

**Orientador:** Prof. Dr. Adilson José de Assis

**Co-Orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Carla Eponina Hori

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

**Uberlândia - MG**

**2009**

---

F825a Franco, Tatiana Vilarinho, 1983-  
Análise termodinâmica das reações de reforma do metano e do GLP  
para a produção de hidrogênio / Tatiana Vilarinho Franco. - 2009.  
143 f. : il.

Orientador: Adilson José de Assis.

Co-orientadora: Carla Eponina Hori.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui bibliografia.

1. Hidrogênio - Teses. 2. Metano - Teses. I. Assis, Adilson José de. II. Hori, Carla Eponina. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.074.36

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 31 DE MARÇO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

---

*Prof. Dr. Adilson José de Assis*  
*Orientador (PPGEQ/UFU)*

---

*Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Carla Eponina Hori*  
*Co-Orientadora (PPGEQ/UFU)*

---

*Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Lucienne Lobato Romanielo*  
*(PPGEQ/UFU)*

---

*Prof.<sup>a</sup>. Dr.<sup>a</sup>. Maria Alvina Krähenbühl*  
*(FEQ/UNICAMP)*

*Dedico este trabalho à minha avó, Aurora David Vilarinho.*

## AGRADECIMENTOS

*Expresso meu agradecimento e meu respeito aos meus orientadores Prof. Dr. Adilson José de Assis e Profa. Dra. Carla Eponina Hori.*

*À Profa. Dra. Lucienne Lobato Romanielo pelo apoio e enriquecimento deste trabalho.*

*À minha família; meus pais, Sônia e Vanderlei, meu irmão, Ricardo e meu noivo, Bráulio, agradeço o amor, o apoio e o incentivo constantemente presentes.*

*Ao programa de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela formação acadêmica.*

*Ao CNPq pelo apoio financeiro.*

*Aos colegas de trabalho que auxiliaram e participaram do mesmo.*

*Por fim, a todos que me acompanharam e me incentivaram durante este percurso.*

*“Não te deixes destruir...  
Ajuntando novas pedras  
e construindo novos poemas.  
Recria tua vida, sempre, sempre.  
Remove pedras e planta roseiras e faz doces.  
Recomeça.  
Faz de tua vida mesquinha  
um poema.  
E viverás no coração dos jovens  
e na memória das gerações que hão de vir.  
Esta fonte é para uso de todos os sedentos.  
Toma a tua parte.  
Vem a estas páginas  
e não entres seu uso  
aos que têm sede.”*

*Cora Coralina*



# SUMÁRIO

<i>Lista de Figuras</i> .....	<i>i</i>
<i>Lista de Tabelas</i> .....	<i>iii</i>
<i>Lista de Símbolos</i> .....	<i>iv</i>
<i>Resumo</i> .....	<i>vi</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>vii</i>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>5</b>
2.1- <u>HIDROGÊNIO APLICADO ÀS CÉLULAS A COMBUSTÍVEL</u> .....	5
2.2- <u>PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE HIDROCARBONETOS</u> .....	7
2.3- <u>O METANO</u> .....	8
2.3.1- <i>Reações de Reforma do Metano</i> .....	9
2.3.2- <i>Reforma a vapor do metano</i> .....	10
2.3.3- <i>Oxidação parcial do metano</i> .....	13
2.3.4- <i>Reforma autotérmica do metano</i> .....	14
2.3.5- <i>Reforma seca ou reforma com CO<sub>2</sub> do metano</i> .....	15
2.4- <u>O GLP</u> .....	17
2.4.1- <i>Produção de hidrogênio a partir do propano e do GLP</i> .....	18
2.5- <u>ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REAÇÕES DE REFORMA DE HIDROCARBONETOS PARA A PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO</u> .....	22
2.5.1- <i>Análise termodinâmica da reforma do metano</i> .....	23
2.5.2- <i>Análise termodinâmica da reforma do GLP</i> .....	28
<b>CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA</b> .....	<b>31</b>
3.1- <u>MÉTODO DA AVALIAÇÃO DAS CONSTANTES DE EQUILÍBRIO (MÉTODO ACE)</u> .....	31
3.2- <u>MÉTODO DOS MULTIPLICADORES DE LAGRANGE (MÉTODO ML)</u> .....	36
3.3- <u>MÉTODOS DE SIMULAÇÃO</u> .....	41
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>43</b>
4.1- <u>SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DO METANO</u> .....	43
4.1.1- <i>Simulação termodinâmica da reforma a vapor do metano considerando formação de Carbono sólido</i> .....	52
4.2- <u>SIMULAÇÃO TERMODINÂMICA DA REFORMA SECA DO METANO</u> .....	55
4.3- <u>REFORMA A VAPOR DO GLP</u> .....	61
4.3.1- <i>Simulação da reforma a vapor do GLP: composição do GLP (50% butano e 50% propano)</i> .....	65
4.3.2- <i>Simulação da reforma a vapor do GLP: composição média do GLP na cidade de Uberlândia</i> .....	68
<b>CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	<b>73</b>
5.1- <u>CONCLUSÕES</u> .....	73
5.2- <u>SUGESTÕES</u> .....	74

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>75</b>
<b>APÊNDICE A - PROGRAMA REFORMA A VAPOR DO METANO (MÉTODO ML - SCILAB).....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE B - PROGRAMA REFORMA A VAPOR DO METANO (MÉTODO ACE - SCILAB).....</b>	<b>107</b>
<b>APÊNDICE C - PROGRAMA REFORMA A VAPOR DO GLP (MÉTODO ACE - MAPLE) .....</b>	<b>113</b>

## LISTA DE FIGURAS

<i>Figura 1 – Principais gasodutos do Brasil em 2000, fonte EletroMec On line (2008).</i>	2
<i>Figura 2 – Organograma da distribuição do GLP no Brasil, fonte Petrobras (2008).</i>	3
<i>Figura 3 – Esquema da produção de energia em uma célula a combustível, fonte IPEN (2008).</i>	6
<i>Figura 4 – Diagrama da unidade de processamento de propano para a produção de hidrogênio para geração de energia elétrica através de células a combustível. (Dokupil et al. (2006))</i>	7
<i>Figura 5 – Esquema do processamento do gás natural, fonte EletroMec On Line (2008).</i>	9
<i>Figura 6 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma oxidativa do metano em função da razão de alimentação do reator (<math>O_2/CH_4</math>) para duas temperaturas. <math>P = 1</math> atm. (Ávila-Neto, 2009).</i>	14
<i>Figura 7 – Concentração de <math>H_2</math> como função do tempo de reação. (Ayabe et al. (2003)).</i>	21
<i>Figura 8 – Deposição de carbono para a reforma autotérmica do propano em catalisador de <math>Ni/Al_2O_3</math>. (Ayabe et al. (2003)).</i>	22
<i>Figura 9 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da temperatura do reator. <math>P = 10</math> atm, razão de alimentação <math>H_2O/CH_4 = 2</math> (Lutz et al. (2003)).</i>	23
<i>Figura 10 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da temperatura do reator. <math>P = 1</math> bar, razão de alimentação <math>H_2O/CH_4 = 1</math> (Seo et al. (2002)).</i>	24
<i>Figura 11 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da pressão do reator. <math>T = 700</math> °C, razão de alimentação <math>H_2O/CH_4 = 1</math> (Seo et al. (2002)).</i>	25
<i>Figura 12 – Composição de equilíbrio em função da temperatura e da pressão para uma razão <math>H_2O/CH_4 = 1</math>. (Grotendorst e Dornseiffer (2000)).</i>	27
<i>Figura 13 – Conversão de equilíbrio de <math>CH_4</math> da reforma seca em função da temperatura. <math>P = 1</math> atm, razão <math>CH_4:CO_2:N_2 = 2:2:1</math> (Akpan et al. (2007)).</i>	28
<i>Figura 14 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor de <math>C_3H_8</math>. Razões de alimentação de <math>H_2O/ C_3H_8 = 2,8; 3,0</math> e <math>3,2</math>; <math>P = 1</math> bar. (Dokupil et al. (2006)).</i>	30
<i>Figura 15 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da temperatura do reator. <math>P = 1</math> bar, razão <math>H_2O/CH_4 = 1</math>.</i>	44
<i>Figura 16 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor em função da pressão do reator, razão <math>H_2O/CH_4 = 1</math> e <math>T = 500</math> °C.</i>	45
<i>Figura 17 – Conversão de <math>CH_4</math> como função da razão <math>H_2O/CH_4</math>, <math>T = 500</math> °C e <math>P = 1</math> atm.</i>	45
<i>Figura 18 – Rendimento de <math>H_2</math> em função da temperatura do reator.</i>	46
<i>Figura 19 – Seletividade de <math>H_2</math> em relação a <math>CO</math> (razão <math>H_2/CO</math>) em função da temperatura do reator.</i>	47

<i>Figura 20 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da temperatura, sem considerar regra de mistura, razão <math>H_2O/CH_4 = 2</math> e <math>P = 10</math> atm. ....</i>	<i>47</i>
<i>Figura 21 – Constantes de equilíbrio das reações consideradas na reforma a vapor do metano em função da temperatura. ....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 22 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano, considerando a presença de <math>C_{(sólido)}</math>, <math>P = 1</math> bar e razão <math>H_2O/CH_4 = 1</math>. ....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 23 – Fração molar de deposição de carbono em função da razão de <math>H_2O/CH_4</math> inicial, <math>T = 500</math> °C e <math>P = 1</math> atm. ....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 24 – Deposição de carbono como função da temperatura, <math>P = 1</math> atm e razão inicial de <math>H_2O/CH_4 = 1</math>. ....</i>	<i>54</i>
<i>Figura 25 – Deposição de carbono como função da pressão, <math>T = 500</math> °C e razão inicial de <math>H_2O/CH_4 = 1</math>. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 26 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma seca do metano em função da temperatura do reator. <math>P = 1</math> atm, razão <math>CH_4:CO_2:N_2 = 2:2:1</math>. ....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 27 – Rendimento de <math>H_2</math> em função da temperatura do reator para a reforma seca do metano. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 28 – Seletividade ou razão <math>H_2/CO</math> em função da temperatura do reator, <math>P = 1</math> atm, razão <math>CH_4:CO_2:N_2 = 2:2:1</math>. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 29 – Seletividade ou razão de <math>H_2/CO_2</math> em função da temperatura do reator para o processo de reforma seca, <math>P = 1</math> atm, razão <math>CH_4:CO_2:N_2 = 2:2:1</math>. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 30 – Conversão de metano em função da temperatura do reator para a reforma seca. ....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 31 – Constantes de equilíbrio para o sistema reacional da reforma a vapor do GLP em função da temperatura (sistema com 7 reações). ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 32 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP. ....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 33 – Deposição de carbono sólido da reforma a vapor do GLP em função da temperatura. <math>P = 1</math> atm e alimentação de 3,5 mols de <math>H_2O</math>. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 34 – Constantes de equilíbrio para o sistema reacional da reforma a vapor do GLP considerando a presença de insaturados, em função da temperatura. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 35 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 36 – Deposição de carbono sólido da reforma a vapor do GLP em função da temperatura. <math>P = 1</math> atm e alimentação de 3,57 mols de <math>H_2O</math>. ....</i>	<i>71</i>

## LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1 – Comparação das características principais do GN e do GLP .....</i>	4
<i>Tabela 2 – Condições operacionais favoráveis para os três tipos de reforma (Seo et al. (2002)).....</i>	25
<i>Tabela 3 – Matriz dos coeficientes estequiométricos dos produtos das reações consideradas por Grotendorst e Dornseiffer (2000). .....</i>	27
<i>Tabela 4 – Parâmetros fixos para a simulação termodinâmica da unidade de geração de energia apresentada por Dokupil et al. (2006).....</i>	29
<i>Tabela 5 – Parâmetros <math>A_k</math> e <math>a_{ik}</math> para a minimização da energia livre de Gibbs.....</i>	40
<i>Tabela 6 – Resultados da simulação da composição de equilíbrio para a reforma a vapor do metano e comparação com os dados de Lutz et al. (2003).....</i>	50
<i>Tabela 7 – Resultados da simulação da composição de equilíbrio para a reforma a vapor do metano e comparação com os dados de Seo et al. (2002). .....</i>	51
<i>Tabela 8 – Cálculo da taxa intrínseca das reações da reforma a vapor do metano, em equilíbrio termodinâmico, como função da temperatura, razão <math>H_2O/CH_4 = 1</math> e <math>P = 1</math> bar. ....</i>	52
<i>Tabela 9 – Matriz dos coeficientes estequiométricos das possíveis reações consideradas na reforma seca do metano.....</i>	60
<i>Tabela 10 – Comparação entre os dados simulados e da literatura para a conversão de equilíbrio da reforma seca do metano.....</i>	61
<i>Tabela 11 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP em função da temperatura. <math>P = 1</math> atm e alimentação de 3,5 mols de <math>H_2O</math>. .....</i>	67
<i>Tabela 12 – Composição média do GLP na cidade de Uberlândia, .....</i>	68
<i>Tabela 13 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP em função da temperatura. <math>P = 1</math> atm e alimentação de 3,57 mols de <math>H_2O</math>. .....</i>	71
<i>Tabela 14 – Comparação da quantidade de carbono depositado e do número total de mols no produto gasoso das composições do GLP alimentado, <math>T = 900</math> °C. ....</i>	72

## LISTA DE SÍMBOLOS

### Notação

$\hat{a}_i$	<i>Atividade da molécula i na mistura reacional</i>
$a_{ik}$	<i>Número de átomos de cada elemento k da molécula i</i>
$A_k$	<i>Número total de massas atômicas alimentadas do elemento k</i>
$B^0, B^1$	<i>Parâmetros da equação de virial</i>
$B_{ii}$	<i>Parâmetro de interação entre os gases da correlação de Tsonopoulos e Reidman</i>
$C_{pi}$	<i>Capacidade calorífica da espécie i</i>
$\hat{f}_i$	<i>Fugacidade da molécula i na mistura</i>
$G_{fi}$	<i>Energia livre de Gibbs de formação da espécie i</i>
$H_i$	<i>Entalpia da espécie i</i>
$k_1$	<i>Constante da taxa para a reação de reforma a vapor do metano</i>
$k_2$	<i>Constante da taxa para a reação de deslocamento gás d'água (shift)</i>
$k_3$	<i>Constante da taxa para a reação de soma das duas anteriores</i>
$K_I$	<i>Constante de equilíbrio para a reação de reforma a vapor do metano</i>
$K_{II}$	<i>Constante de equilíbrio para a reação de deslocamento gás d'água (shift)</i>
$K_{III}$	<i>Constante de equilíbrio para a reação de soma das duas anteriores</i>
$K_{CO}$	<i>Constante de adsorção de CO</i>
$K_{H_2}$	<i>Constante de adsorção de H<sub>2</sub></i>
$K_{CH_4}$	<i>Constante de adsorção de CH<sub>4</sub></i>
$K_{H_2O}$	<i>Constante de adsorção de H<sub>2</sub>O</i>
$M_{ijk}$	<i>Parâmetro de interação entre os gases da correlação de Tsonopoulos e Reidman</i>
$n_i$	<i>Número de mols da espécie i</i>
$N_i^{entrada}$	<i>Número de mols da espécie i na entrada do reator</i>
$N_i^{saída}$	<i>Número de mols da espécie i na saída do reator</i>
$P$	<i>Pressão operacional</i>
$P_c$	<i>Pressão crítica</i>
$P_r$	<i>Pressão reduzida</i>
$p_i$	<i>Pressão parcial das espécies i</i>
$R$	<i>Constante dos gases</i>
$R_1$	<i>Taxa reacional da reforma a vapor do metano</i>
$R_2$	<i>Taxa reacional de deslocamento gás d'água</i>
$R_3$	<i>Taxa reacional da reação de soma das reações de reforma a vapor e de shift</i>
$S_i$	<i>Entropia da espécie i</i>
$T$	<i>Temperatura operacional</i>
$T_0$	<i>Temperatura de referência, 298,15 K</i>

$T_c$	<i>Temperatura crítica</i>
$T_r$	<i>Temperatura reduzida</i>
$Y_{H_2}$	<i>Rendimento de <math>H_2</math></i>
$S_{H_2/CO}$	<i>Seletividade de <math>H_2</math> em relação ao <math>CO</math></i>

#### Letras Gregas

$\nu_{i,j}$	<i>Coefficiente estequiométrico da espécie <math>i</math> na reação <math>j</math></i>
$\phi_i$	<i>Coefficiente de fugacidade da espécie pura <math>i</math></i>
$\hat{\phi}_i$	<i>Coefficiente de fugacidade da espécie <math>i</math> na mistura</i>
$\delta_{ki} \delta_{kj}$	<i>Parâmetros da regra de mistura da correlação de Tsonopoulos e Reidman</i>
$\Delta_i$	<i>Varição da quantidade de mols da molécula <math>i</math> no sistema reacional</i>
$\Delta G_0^\circ$	<i>Varição da energia livre de Gibbs padrão de formação</i>
$\Delta H_0^\circ$	<i>Varição da entalpia padrão de formação</i>
$\Delta Cp^\circ$	<i>Varição da capacidade calorífica padrão</i>
$\lambda_k$	<i>Multiplificador de Lagrange</i>
$\omega$	<i>Fator acêntrico, parâmetro da equação de Virial</i>
$\Omega$	<i>Denominador das taxas reacionais propostas por Xu e Froment</i>

## RESUMO

As composições de equilíbrio químico das reações de reforma a vapor e reforma seca do metano são calculadas usando dois métodos distintos: (1) avaliação das constantes de equilíbrio (ACE); (2) multiplicadores de Lagrange (ML). As composições de equilíbrio da reforma a vapor do gás liquefeito de petróleo (GLP) são calculadas apenas pelo método ACE. Ambos os métodos resultam em sistemas de equações algébricas não lineares, resolvidos numericamente no *software* livre Scilab © INRIA-ENPC. A principal contribuição deste trabalho é realizar uma análise termodinâmica comparativa para estas reações, determinando a influência das principais variáveis operacionais sobre o equilíbrio químico. São estudados os efeitos da temperatura, pressão, razão inicial  $H_2O/CH_4$  (reforma a vapor do metano), razão inicial  $CH_4:CO_2:N_2$  (reforma seca do metano) e razão inicial  $C_3H_8:C_4H_{10}:H_2O$  (reforma a vapor do GLP) sobre os produtos das reações. Para a reforma a vapor do metano avaliou-se a composição de equilíbrio como função da temperatura e da pressão, o rendimento de  $H_2$  e a seletividade de  $H_2/CO$ , ambos como função da temperatura, a conversão de  $CH_4$  e a deposição de carbono, como função da razão de alimentação  $H_2O/CH_4$  e da temperatura. Para a reforma seca do metano, avaliou-se a composição de equilíbrio, o rendimento de  $H_2$ , a seletividade de  $H_2/CO$ , a seletividade  $H_2/CO_2$  e a conversão de  $CH_4$ , todos como função da temperatura. Foram avaliadas as constantes de equilíbrio das reações consideradas na reforma a vapor do GLP com o intuito de se definir o sistema reacional que represente este processo. Para a validação dos resultados, empregam-se dois procedimentos: (1) comparação com dados experimentais e de simulação, específicos de equilíbrio químico, publicados na literatura; (2) cálculo da taxa de reação intrínseca, que no equilíbrio deve ser nula.



## ABSTRACT

The chemical equilibrium compositions of steam and dry methane reforming reactions, (SMR) and (DMR), respectively, are calculated by two distinct methods: (1) evaluation of the equilibrium constants; (2) Lagrange multipliers. The chemical equilibrium compositions of LPG steam reforming reaction are calculated by the method of evaluation of equilibrium constants. Both methods result in systems of non-linear algebraic equations, solved numerically using the open-source software Scilab © INRIA-ENPC. The main contribution of this study is, therefore, to conduct a comparative thermodynamic analysis for these reactions, determining the influence of key operational variables on chemical equilibrium. Effects of temperature, pressure, initial  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$  ratio (steam methane reforming), initial  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2$  ratio (dry methane reforming) and  $\text{C}_3\text{H}_8:\text{C}_4\text{H}_{10}:\text{H}_2\text{O}$  ratio (steam reforming of LPG) on the reaction products are evaluated. For the steam methane reforming, the equilibrium compositions were calculated as a function of temperature and pressure,  $\text{H}_2$  yield and  $\text{H}_2/\text{CO}$  selectivity, both as a function of temperature,  $\text{CH}_4$  conversion and carbon deposition, as function of the initial ratio  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ . For the dry methane reforming, the equilibrium compositions,  $\text{H}_2$  yield,  $\text{H}_2/\text{CO}$  selectivity,  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  selectivity and  $\text{CH}_4$  conversion were calculated as a function of temperature. Also, the equilibrium constants for the reactions considered in the steam reforming process of LPG were evaluated as a temperature function. For results validation, two procedures are employed: (1) comparison between experimental data and simulated equilibrium data, published in the literature; (2) calculation of the intrinsic reaction rates, which should be equal to zero at equilibrium conditions.

## **CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO**

Tecnologias recentes tornam o hidrogênio ainda mais importante no contexto dos novos combustíveis, pelo fato deste ser produzido a partir de fontes renováveis como biomassa, energia solar, dentre outras. No entanto, para se utilizar o hidrogênio, é necessário estabelecer métodos viáveis de produção, pois a sua síntese não ocorre de forma espontânea, precisando ser produzido através da água ou de compostos orgânicos (Youn et al. (2006)).

Existem várias rotas para a produção de hidrogênio, incluindo quebra elétrica ou foto-química da água, ciclos termoquímicos, e reforma de combustíveis orgânicos como gás natural (principalmente metano), alcoóis (metanol e etanol), gasolina, biogás, dimetil éter. O desenvolvimento da produção do hidrogênio tem resultado em diversos processos, tais como a reforma a vapor, a oxidação parcial e a reforma autotérmica de combustíveis (Youn et al. (2006); Faungnawakij et al. (2006)).

O consumo mundial de hidrogênio está em torno de 50 milhões de toneladas por ano (137 milhões de Kg de H<sub>2</sub>/dia) sendo que sua demanda aumenta rapidamente. Hidrogênio com alta pureza é exigido para alimentar células a combustível (CaC) e produzir eletricidade com eficiência de 45-55% e proporciona uma diminuição da emissão de poluentes na atmosfera (Chen et al. (2007)).

As células a combustível obtiveram notável progresso na última década, e são desenvolvidas para transporte, assim como para geração de energia tanto em instalações estacionárias quanto portáteis. Seus avanços e suporte tecnológico têm tido um grande estímulo em função do reconhecimento do potencial de alta eficiência além da diminuição da emissão de poluentes. O sistema de células a combustível tem sido considerado para diversas aplicações, tais como: grandes estações de energia; geradores de distribuição de energia, os quais podem ser usados em prédios e residências na área urbana; e também sistemas pequenos localizados em áreas remotas. A alta eficiência das CaCs irá reduzir as emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), sendo que, comissões de diversos países se comprometeram a reduzir estas emissões nas conferências sobre o aquecimento global (*UN Framework Convention on Climate Change*) em Kyoto, Japão em 1992 e em Buenos Aires, Argentina (1998) (Ahmed e Krumpelt (2001)).

O uso de sistemas com células a combustível vai gerar uma demanda de hidrogênio de alta pureza, sendo que este deve ser fornecido por um tanque de armazenamento ou ser produzido localmente. O armazenamento de hidrogênio não é um problema de solução trivial. Sendo assim, a

produção de  $H_2$  a partir de hidrocarbonetos que já possuem uma rede de distribuição bem estabelecida como o metano (principal constituinte do gás natural, GN), o gás liquefeito de petróleo (GLP) e a gasolina vêm sendo apontados como uma boa alternativa a curto e médio prazo para o problema de produção e distribuição de  $H_2$  (Ahmed e Krumpelt (2001); Liu et al. (2001); Çaglayan et al. (2005)).

Além de possuir uma rede de distribuição bem estabelecida, é possível destacar outras vantagens do metano, tais como: baixo impacto ambiental, sendo considerado um combustível ecológico, pelo fato de sua queima produzir uma combustão limpa, melhorando a qualidade do ar, por substituir formas de energias poluidoras como carvão, lenha e óleo combustível. O gás natural contribui ainda para a redução do desmatamento, para a redução do tráfego de caminhões que transportam outros tipos de combustíveis, e por não requerer estocagem, elimina os riscos do armazenamento de combustíveis (Ambiente Brasil (2008)). A Figura 1 apresenta a rede de distribuição do gás natural no Brasil, no ano de 2000, com os principais gasodutos.

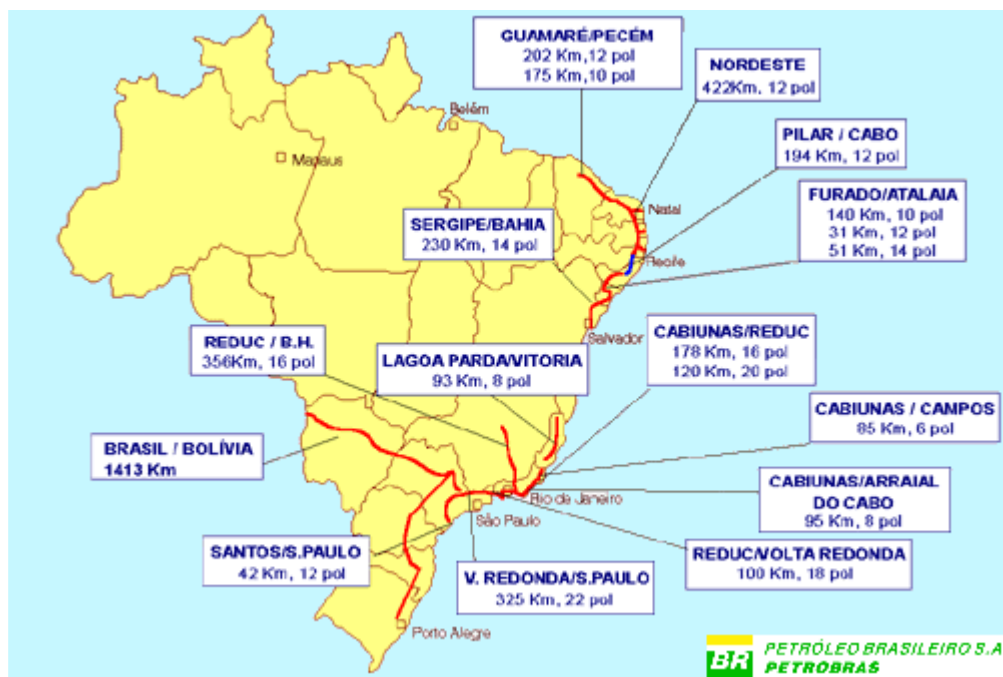


Figura 1 – Principais gasodutos do Brasil em 2000, fonte EletroMec On line (2008).

O GLP também tem ganhado notoriedade nos processos catalíticos para a geração de hidrogênio e, no caso do Brasil, mesmo as regiões remotas da Amazônia ou de outras partes do interior do país têm um suprimento de GLP já que este é o principal combustível usado para cocção. Assim, a produção de H<sub>2</sub> a partir do GLP pode ser uma rota bastante interessante para locais distantes dos grandes centros urbanos. A Figura 2 apresenta o esquema da distribuição nacional do GLP.

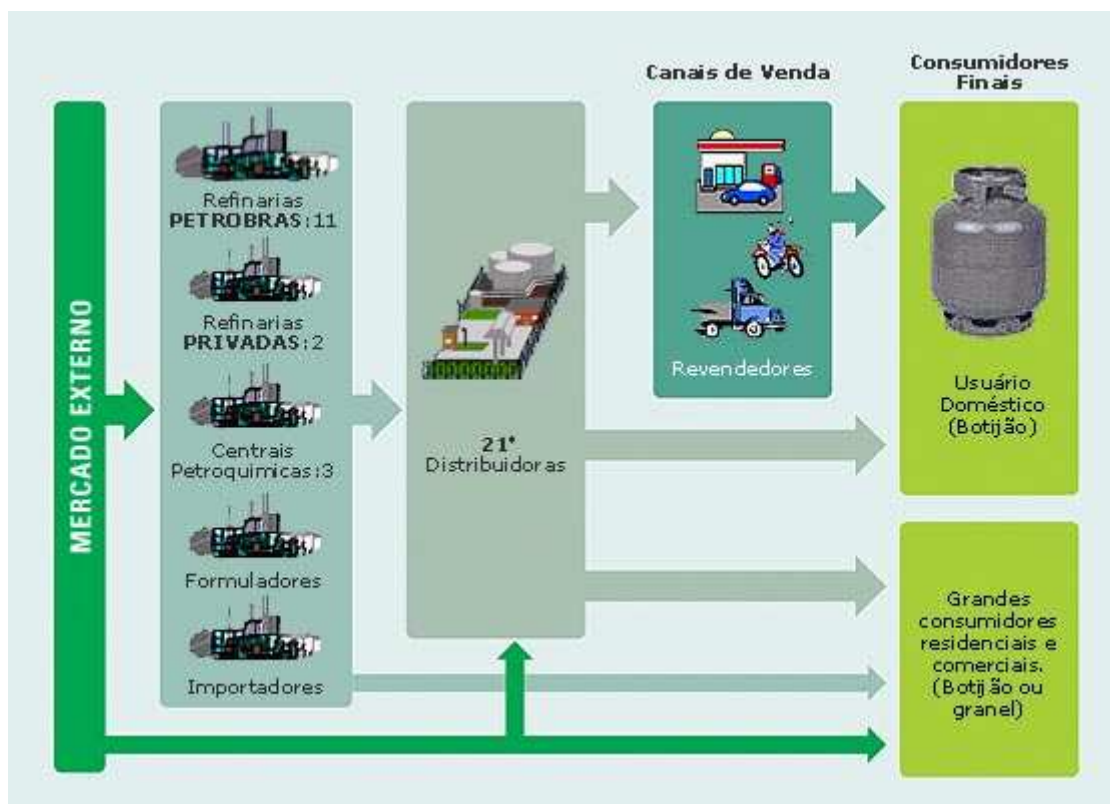


Figura 2 – Organograma da distribuição do GLP no Brasil, fonte Petrobras (2008).

Existe uma diferença fundamental entre a origem do GN e do GLP, pois o primeiro é encontrado na natureza em reservatórios no subsolo, ao passo que o segundo provém de processos industriais. A Tabela 1 contém algumas das principais características do GN e do GLP.

*Tabela 1 – Comparação das características principais do GN e do GLP  
fonte EletroMec On Line (2008)*

	<b>GÁS NATURAL (GN)</b>	<b>GLP</b>
<b>ORIGEM</b>	<i>reservatórios de petróleo e de gás não- associado</i>	<i>destilação de petróleo e processamento de gás natural</i>
<b>PRINCIPAIS COMPONENTES</b>	<i>metano, etano</i>	<i>propano, butano</i>
<b>PRINCIPAIS UTILIZAÇÕES</b>	<i>residencial, comercial, automotivo e geração (combustível, petroquímica e siderúrgica)</i>	<i>industrial, residencial e comercial (combustível)</i>

Embora a termodinâmica do equilíbrio químico seja um assunto bem consolidado, a sistematização é escassa e os *softwares* disponíveis no mercado são todos proprietários, exceto o *software* CANTERA, e é por isso, o grande interesse em se desenvolver um código em uma plataforma livre como o Scilab. Como este trabalho faz parte de um projeto maior do laboratório de cinética, catálise, termodinâmica e reatores, relacionado à produção de hidrogênio, tem-se como objetivo realizar uma ampla análise termodinâmica das reações de reforma dos hidrocarbonetos em questão.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica referente à produção de hidrogênio para aplicação em células a combustível, a partir do metano e do GLP, demonstrando as principais reações envolvidas em cada processo.

O Capítulo 3 demonstra a metodologia utilizada na simulação das análises termodinâmicas, assim como a descrição dos métodos utilizados no cálculo do equilíbrio termodinâmico.

O Capítulo 4 fornece os resultados obtidos através das simulações e suas discussões, apresentando a composição de equilíbrio dos produtos das reações de reforma, o rendimento de hidrogênio e a seletividade de  $H_2/CO$ , a conversão de metano para a reforma a vapor e seca, avaliação das constantes de equilíbrio das reações reforma do metano e do GLP.

O Capítulo 5 apresenta as conclusões deste trabalho, juntamente com as sugestões para a sua continuação.

## **CAPÍTULO 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1- Hidrogênio aplicado às células a combustível**

O hidrogênio destaca-se no desenvolvimento, aprimoramento e intensificação de tecnologias para a produção de energia. Pelo fato de este gás ser produzido a partir de outras fontes naturais, como hidrocarbonetos e água, a um custo energético significativo, ele é, na verdade, um vetor energético (Lutz et al. (2003)), e possibilita a armazenagem e transporte de energia para aplicações potenciais em células a combustível para produção de eletricidade.

Existem várias rotas para a produção de hidrogênio, incluindo quebra elétrica ou foto-química da água, reforma de alcoóis (metanol e etanol), reforma de combustíveis orgânicos como o gás natural, entre outras. Atualmente, seu principal meio de produção é a reforma catalítica de hidrocarbonetos, a qual produz uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, a qual é denominada gás de síntese.

A maioria das pesquisas na produção de hidrogênio é destinada à aplicação deste gás em células a combustível, as quais convertem o hidrogênio em energia por via eletroquímica, e que prometem ser uma alternativa para geração de energia devido à alta eficiência energética e a baixa poluição (Seo et al. (2002)).

As células a combustível têm recebido crescente atenção nos últimos anos pelo fato de serem consideradas uma alternativa viável para a geração de energia limpa (Cipití et al. (2008)). Elas consistem em sistemas que produzem energia renovável e não poluente. A célula combustível, ao contrário do que indica o nome, não envolve combustão, mas sim um processo eletroquímico que combina hidrogênio e oxigênio, para produzir eletricidade e água. Uma variedade de tipos de célula a combustível tem sido desenvolvida, sendo que cada tipo de célula visa um mercado diferente. Proprietários de estações elétricas investigam o uso das células FAFC (*Phosphoric acid fuel cell*), MCFC (*Molten carbonate fuel cell*) e SOFC (*Solid oxide fuel cell*). Esta última promete alta eficiência (45% a 60%) e possui um tipo de mercado que não é restrito ao tamanho ou peso da célula, mas requer sistemas muito duráveis. Paralelamente, células residenciais representam um grande e atrativo segmento de mercado. No entanto, para estes fins, assim como para o uso em automóveis, existe limitação de tamanho e peso, e é necessário avaliar-se a possibilidade de operação intermitente, sendo que a célula a combustível do tipo PEFC (*Polymer electrolyte fuel cell*) é a mais

estudada para estes fins (Escritori (2007); Ahmed e Krumepl (2001)). De acordo com Cipití et al. (2008), este tipo de célula a combustível, a PEFC, é notada como a opção chave, tanto para a utilização em transportes como para instalações em pequena escala de geração de energia e calor, em função da compactabilidade, modularidade, altas conversões e baixa emissão de poluentes e ruídos sonoros.

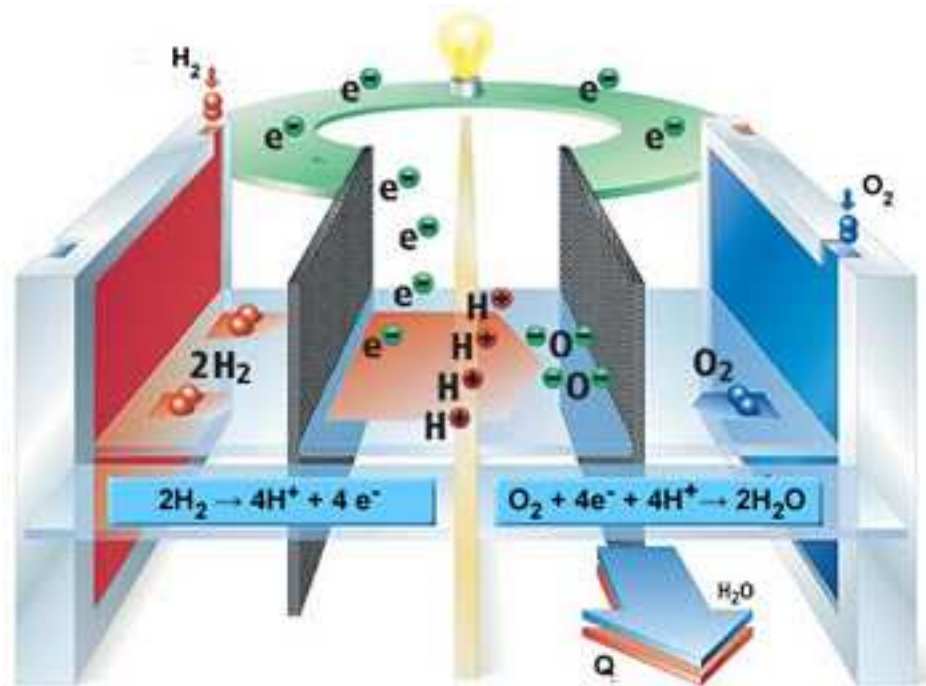


Figura 3 – Esquema da produção de energia em uma célula a combustível, fonte IPEN (2008).

Dokupil et al. (2006) apresentam uma unidade auxiliar de geração de energia usando células a combustível, alimentadas com GLP ou propano, focadas em aplicações móveis como barcos e pequenos iates, assim como para acampamentos e caravanas. Os autores afirmam o alto potencial de inserção destas unidades auxiliares no mercado em questão. O sistema apresentado na Figura 4 consiste de um compacto e integrado processador de combustíveis leves (*Reformer/Burner module*), não necessariamente o GLP, pois o processador pode ser adaptado a outros hidrocarbonetos, como o gás natural. A unidade também possui uma célula a combustível de baixa temperatura, do tipo PEMFC (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*) com uma geração de energia elétrica em torno de 300W. Com o intuito de produzir um gás com alta concentração de hidrogênio e maior eficiência no processador de

combustíveis, o processo catalítico de reforma a vapor, combinado a um reator de deslocamento gás d'água (WGS) foi o sistema escolhido por Dokupil et al. (2006) para o desenvolvimento desta unidade de geração de energia.

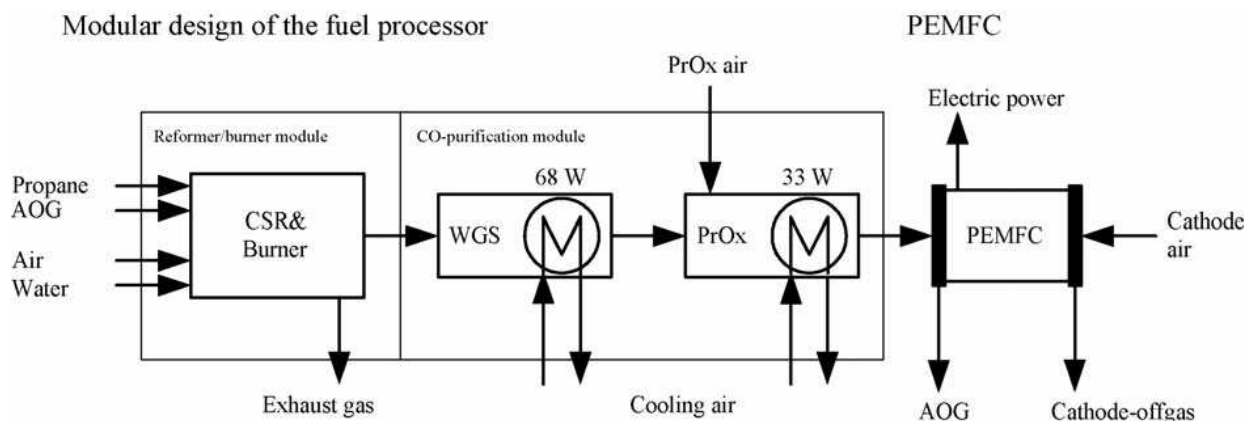


Figura 4 – Diagrama da unidade de processamento de propano para a produção de hidrogênio para geração de energia elétrica através de células a combustível. (Dokupil et al. (2006))

## 2.2- Produção de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos

Os processos químicos e as indústrias petroquímicas usam o hidrogênio em diversos processos e o produzem durante décadas. A conversão de combustíveis, principalmente hidrocarbonetos, a hidrogênio é procedida a partir de três principais técnicas: a reforma a vapor (*Steam Reforming - SR*), a oxidação parcial (*Partial Oxidation - PO*) e a reforma autotérmica (*Autothermal Reforming - ATR*). Dentre estas, a reforma a vapor é o método mais comumente utilizado na produção de hidrogênio pelas indústrias de processos químicos (Ahmed e Krumpelt (2001)).

Assim, tem-se a reação geral para a reforma a vapor:



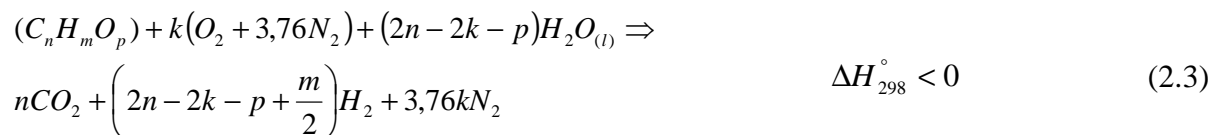


A reação de oxidação parcial ocorre em quantidades subestequiométricas de oxigênio. A reação de oxidação inicial resulta em altas temperaturas e na conseqüente geração de calor (Ahmed e Krumpelt (2001)).



O calor gerado pela reação de oxidação eleva a temperatura do gás além de 1000°C, o que auxilia na reforma a vapor dos produtos restantes (geralmente metano e outros produtos da pirólise).

Assim, a reforma autotérmica é a combinação da geração de calor, pela reação de oxidação, e da reforma a vapor, alimentando-se hidrocarbonetos, água e ar ao reator:



Sendo  $k$  a razão molar de oxigênio para hidrocarboneto.

O processo de reforma autotérmica ocorre na presença de catalisadores, os quais determinam a extensão das reações de oxidação e de reforma a vapor. A reação de reforma a vapor absorve parte do calor gerado pela reação de oxidação, limitando assim a temperatura máxima do reator, o que resulta em um processo levemente exotérmico. Porém, com o intuito de se alcançar uma conversão e uma seletividade desejadas, a busca pelo catalisador apropriado é essencial (Ahmed e Krumpelt (2001)).

### **2.3- O metano**

O metano é o principal constituinte do gás natural (GN), sendo o combustível fóssil mais utilizado como fonte para a produção de hidrogênio. O gás natural é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo. O acúmulo de energia solar sobre matérias orgânicas do tempo pré-histórico, soterradas em grandes profundidades, forma o gás natural, graças à acomodação da crosta

terrestre. Ele é composto por gases inorgânicos e hidrocarbonetos saturados, predominando o metano e, em menores quantidades o propano e o butano (Petrobrás (2008)).

Após tratado e processado (ver Figura 5), o GN é utilizado largamente em residências, no comércio, em indústrias e em veículos. Nos países de clima frio, seu uso residencial e comercial é predominantemente para aquecimento ambiental. Já no Brasil, esse uso é quase exclusivo em cocção de alimentos e aquecimento de água. Na indústria, o GN é utilizado como combustível para fornecimento de calor, geração de eletricidade e de força motriz, como matéria-prima nos setores químico, petroquímico e de fertilizantes, e como redutor siderúrgico na fabricação de aço. Na área de transportes, é utilizado em ônibus e automóveis, substituindo o óleo diesel, a gasolina e o álcool (Ambiente Brasil (2008)).

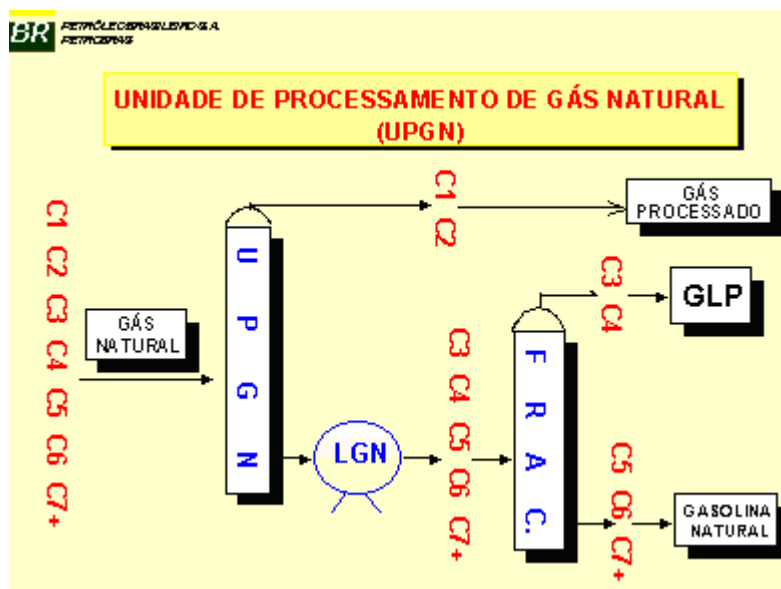


Figura 5 – Esquema do processamento do gás natural, fonte EletroMec On Line (2008).

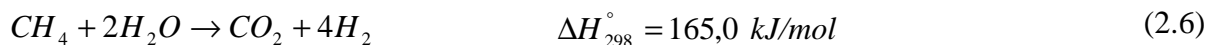
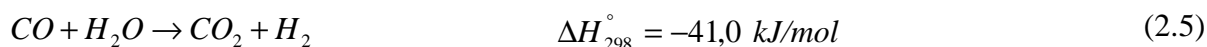
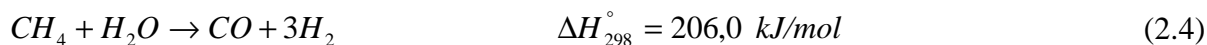
### 2.3.1- Reações de Reforma do Metano

A conversão de metano em hidrogênio, através da produção de gás de síntese ( $H_2 + CO$ ) é o meio mais utilizado industrialmente devido à abundância do metano na natureza, e também devido à rede de distribuição bem estabelecida do mesmo.

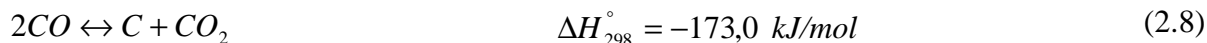
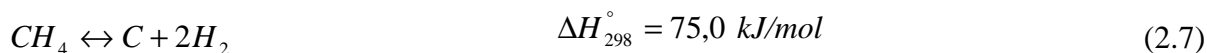
### 2.3.2- Reforma a vapor do metano

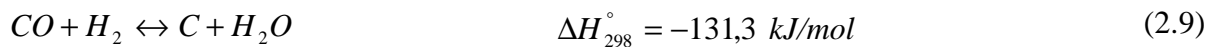
A reação de reforma a vapor do metano é o processo industrial mais importante e economicamente viável para a produção de hidrogênio (Chen et al. (2007)). Esta reação é também o principal processo de produção de gás de síntese e consiste na reação de vapor de água e metano. A razão  $H_2/CO$  produzida na reforma a vapor é igual a 3, sendo mais adequada à produção de hidrogênio.

A reação de reforma a vapor do metano ocorre juntamente à reação de deslocamento gás d'água (*Water-Gas Shift*), representadas, respectivamente, pelas Equações (2.4) e (2.5) (Bottino et al. (2006)) que, quando somadas, geram a Equação (2.6):



Apesar de a reforma a vapor ser a rota mais empregada industrialmente, esta possui a desvantagem de apresentar grandes gastos energéticos, pois é um conjunto de reações globalmente endotérmico. Sendo assim, são necessárias altas temperaturas para se obter altos graus de conversão de metano (Dantas (2007)). Além disso, a necessidade de operar nestas condições severas leva à desativação do catalisador pela sinterização (queda da atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa) ou pela formação de coque (carbono depositado sobre a superfície do catalisador), pois o catalisador passa a promover reações paralelas de formação de carbono (Equações 2.7-2.9) o qual se deposita na superfície do catalisador (Pedernera et al. (2007)).





As equações acima representam as reações de decomposição do metano (Equação 2.7), reação de Boudouard ou de Desproporcionamento (Equação 2.8) e a reação de redução do CO (Equação 2.9), respectivamente (Pedernera et al. (2007); Xu e Froment (1989); Gallucci et al. (2008)).

Como se objetiva a produção de hidrogênio, é importante salientar a necessidade de um processo de separação deste dos demais produtos formados, como CO e CO<sub>2</sub>. Estudos recentes demonstram a grande eficiência no processo de separação dos reatores com membrana seletiva a hidrogênio, propiciando uma alta pureza do hidrogênio, o qual pode ser alimentado diretamente à célula a combustível e propiciando também maior produtividade uma vez que, a retirada do hidrogênio do meio reacional permite o deslocamento do equilíbrio no sentido de formação dos produtos.

Xu e Froment (1989) desenvolveram a cinética intrínseca da reforma a vapor do metano em níquel suportado em aluminato de magnésio (Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) com detalhamento dos mecanismos das reações, sendo as três reações seguintes: reação de reforma a vapor do metano ( $R_1$ ); reação de deslocamento gás d'água ( $R_2$ ) e a soma das reações anteriores ( $R_3$ ).

$$R_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left( p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_I} \right) \frac{1}{\Omega^2} \quad (2.10)$$

$$R_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}^{3,5}} \left( p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_{II}} \right) \frac{1}{\Omega^2} \quad (2.11)$$

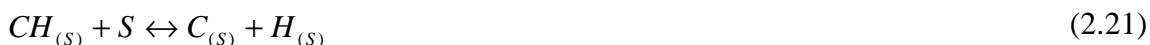
$$R_3 = \frac{k_3}{p_{H_2}} \left( p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_{III}} \right) \frac{1}{\Omega^2} \quad (2.12)$$

$$\Omega = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad (2.13)$$

Trimm (1999) descreveu o mecanismo do processo catalítico da reação de reforma do metano, no qual o metano se decompõe em um sítio ativo ( $S$ ), com geração de  $H_2$  e espécies  $CH_x$  (Escritori (2007)).



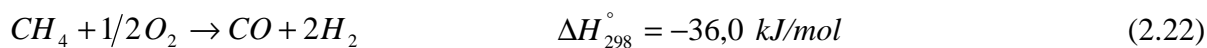
Akpan et al. (2007) apresentaram a adsorção e a dissociação do metano em  $CH_x$ :



Para evitar a desativação pela formação de coque, deve-se utilizar catalisadores com alta estabilidade. Embora catalisadores a base de metais nobres como Platina (Pt) e Paládio (Pd) sejam menos suscetíveis às reações de formação de carbono, apresentam alto custo. Por isso, busca-se melhorar as propriedades do catalisador de Níquel (Ni), que é ativo, de custo reduzido e muito utilizado (Pistonesi et al. (2007)).

### 2.3.3- Oxidação parcial do metano

Como alternativa para se produzir hidrogênio ou mesmo gás de síntese diminuindo os custos energéticos via reforma a vapor, tem-se voltado a atenção para o estudo da oxidação parcial do metano (Corbo e Migliardini (2007)). O metano é oxidado a CO e H<sub>2</sub> de acordo com a Equação (2.22):



Ávila-Neto (2009) desenvolveu o estudo termodinâmico da reação de oxidação parcial do metano, com a simulação da composição de equilíbrio em função da razão de alimentação de O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> para diferentes temperaturas. Para a reforma oxidativa do metano, o autor considerou os seguintes produtos: CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Como pode ser visto na Figura 6, apesar do aumento da temperatura favorecer a conversão do CH<sub>4</sub>, esta é mais fortemente influenciada pela razão O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na entrada do reator. Para  $T = 1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ , por exemplo, o CH<sub>4</sub> é completamente consumido para a razão O<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> = 0,5.

Contraopondo-se à reforma vapor que é altamente endotérmica, a oxidação parcial é moderadamente exotérmica, motivo pelo qual se reduz a energia gasta para se produzir o gás de síntese. Outro ponto importante é que essa reação ocorre à pressão atmosférica. Os primeiros estudos datam da década de 30, mas por ser uma reação que apresentava grande formação de coque na presença de catalisadores metálicos, foi esquecida durante algum tempo, mas, com o aumento da busca por fontes de energia alternativas, esta reação tem sido alvo de grande estudo.

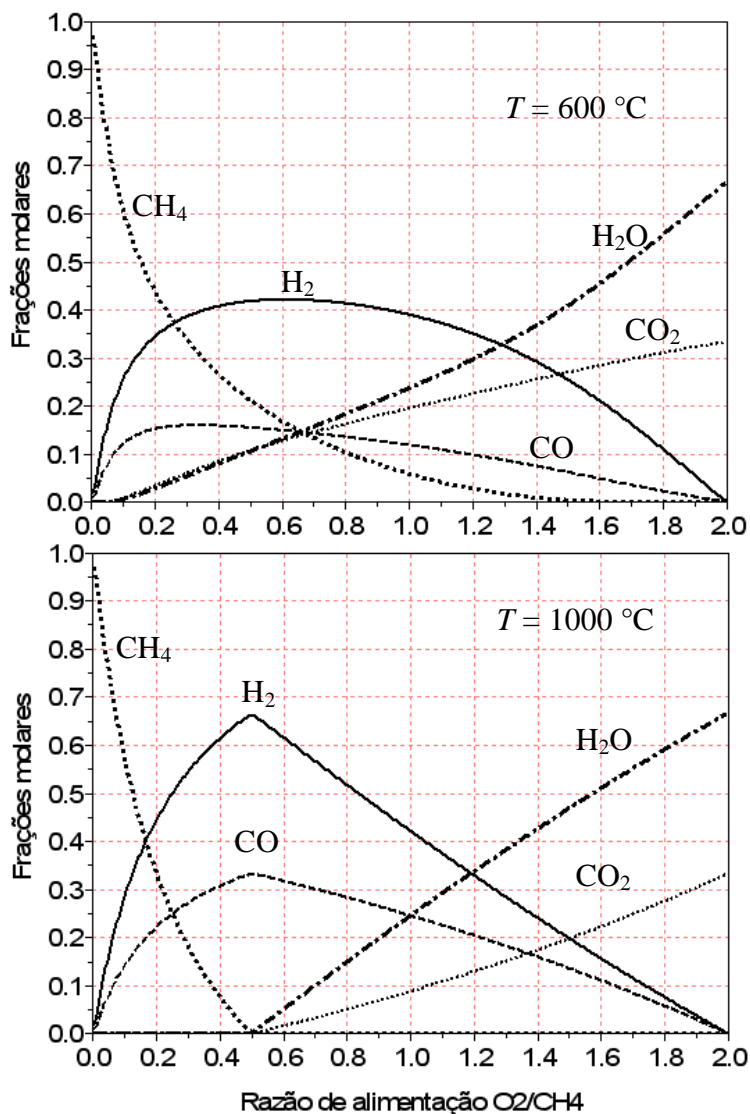


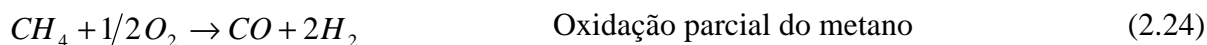
Figura 6 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma oxidativa do metano em função da razão de alimentação do reator ( $O_2/CH_4$ ) para duas temperaturas.  $P = 1 \text{ atm}$ . (Ávila-Neto, 2009).

### 2.3.4- Reforma autotérmica do metano

O conjunto de reações formado pela reforma a vapor do metano (Equação 2.4) juntamente com a reação de deslocamento gás-água (Equação 2.5) é altamente endotérmico, necessitando de um fornecimento de energia externa para que o processo possa ocorrer. Todavia, estas reações produzem

uma alta razão  $H_2/CO$ , sendo altamente recomendadas para processos de produção de  $H_2$  (Dias e Assaf (2004)).

Geralmente, o aquecimento interno de um reator é mais eficiente que o aquecimento externo, e a inserção de uma reação que libere energia no leito catalítico pode tornar o processo de produção de gás de síntese mais econômico energeticamente (Li et al. (2004)). Por outro lado, as reações de oxidação do metano (Equações 2.23 e 2.24) (Horn et al. (2007)) não possuem a desvantagem de serem endotérmicas, mas geram uma baixa razão  $H_2/CO$  em comparação à reforma a vapor (Dias e Assaf (2004)).



Considerando, então, que reações de oxidação do metano possam ocorrer juntamente à reforma a vapor, o processo tornar-se-ia auto-sustentável, e os gastos energéticos seriam reduzidos consideravelmente (Li et al. (2004)). A reforma a vapor do metano é então considerada ocorrer em condições autotérmicas, quando é realizada adiabaticamente juntamente às reações de oxidação parcial e total do metano, visando produzir uma razão  $H_2/CO$  viável sem o consumo externo de energia (Dias e Assaf (2004)).

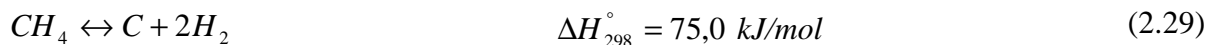
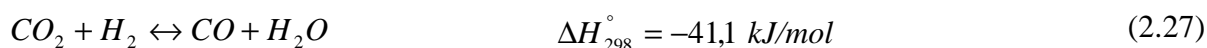
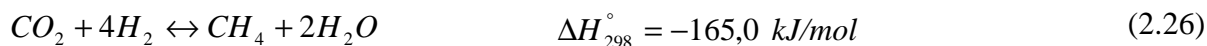
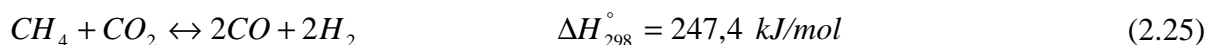
A seletividade dos produtos na zona de oxidação é altamente dependente da temperatura, ou seja, reações de oxidação parcial são favorecidas pelo aumento da temperatura, e a oxidação total é favorecida pela diminuição da temperatura (Horn et al. (2007)).

### 2.3.5- Reforma seca ou reforma com $CO_2$ do metano

Por mais de uma década, a reforma catalítica do metano com dióxido de carbono tem sido de grande interesse pelas perspectivas industriais e ambientais. A motivação ambiental é o fato de a reação consumir dois gases do efeito estufa,  $CH_4$  e  $CO_2$ , e proporcionar meios de diminuir a emissão de  $CO_2$ . Esta vantagem não é tão direta quanto parece, pois o calor requerido pela reação endotérmica,



geralmente, está acoplado à geração de CO<sub>2</sub>. A perspectiva industrial é devido à apresentação de uma rota alternativa para a produção do gás de síntese com uma relação de H<sub>2</sub>/CO próxima de um que pode ser usada na reforma a vapor, sendo apropriada para a produção de metanol ou produtos da síntese de Fischer-Tropsch e reações de hidroformilação (Horn et al. (2007)).



A reação principal (Equação 2.25) é acompanhada pelas reações de: Metanação (Equação 2.26), Deslocamento gás d'água inversa (Equação 2.27), reação indesejada de decomposição do monóxido de carbono através da reação de Boudouard (Equação 2.28), e pela reação indesejada de decomposição do metano (Equação 2.29) (Gallucci et al. (2008); Djaidja et al. (2006); Chang et al. (2006)).

A análise termodinâmica para a reforma seca do metano prediz um potencial elevado para a formação de coque (O'Connor et al. (2006); Gallucci et al. (2008); Djaidja et al. (2006); Chang et al. (2006)). Assim, o principal foco das pesquisas é o desenvolvimento de catalisadores que não favoreçam a formação de coque.

Akpan et al. (2007) desenvolveram um estudo cinético da reforma seca do metano e, além de avaliarem o ajuste dos dados cinéticos para um modelo *power law*, os autores também propuseram quatro modelos para a cinética intrínseca, nos quais as taxas reacionais determinantes consideradas em cada modelo são: adsorção e dissociação do CH<sub>4</sub> (modelo 1); reação de superfície do carbono sólido com o oxigênio do sítio (modelo 2); reação de superfície do sítio reduzido com o CO<sub>2</sub> (modelo 3) e a reação de superfície de dois átomos de hidrogênio adsorvidos (modelo 4). A validação dos modelos

através do ajuste em relação aos dados cinéticos demonstra a seguinte ordem de ajuste: modelo 1 > modelo 4 > modelo 2 > modelo 3. O melhor ajuste dos dados cinéticos foi obtido com o modelo *power law* o que sugere os dados cinéticos do trabalho é adequado para descrever quantitativamente a cinética da reforma seca do metano. Além do estudo cinético, Akpan et al. (2007) desenvolveram uma análise termodinâmica da reforma seca do metano e, para os cálculos termodinâmicos, os autores consideram as espécies: CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO e H<sub>2</sub>, e calcularam a conversão de equilíbrio de CH<sub>4</sub> para avaliarem as condições operacionais (principalmente a razão de alimentação) que minimizem a influência da reação de metanação na investigação cinética.

## **2.4- O GLP**

O gás liquefeito de petróleo, mais conhecido como GLP, é o produto derivado de petróleo de consumo mais popular. Ele é o combustível de uso doméstico, utilizado principalmente nos fogões residenciais (Petrobras (2008)). Normalmente comercializado em botijões no estado líquido, torna-se gasoso à pressão atmosférica e temperatura ambiente, na hora de sua utilização em fogão. É caracterizado por sua grande aplicabilidade como combustível, graças à facilidade de armazenamento e transporte a partir do seu engarrafamento em vasilhames (botijões, cilindros ou tanques). Por ser um produto inodoro, é adicionado um composto a base de enxofre para caracterizar seu cheiro. Dessa forma, é possível detectar eventuais vazamentos. É o mais leve dos derivados do petróleo, formado por uma mistura de gases propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) e butano (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), gerando uma combustão sem resíduos tóxicos. Apesar de, no Brasil, ser usado em sua grande maioria para fins residenciais de cocção, uma parcela da produção de GLP é utilizada pela indústria, por exemplo, de vidros, cerâmica, agrícola e alimentícia (Ultragaz (2008)). Na composição do GLP, a mistura ideal é de 50% de propano + 50% de butano, mas ocorrem variações nesta composição. Se tivermos uma proporção de propano maior do que a de butano, teremos um GLP rico, com mais pressão e menos peso. Se ocorrer o inverso, teremos um GLP pobre, com mais peso e menos pressão. Por ser o mais leve dos derivados do petróleo, o GLP é o último produto comercial resultante da cadeia de extração. Antes dele são produzidos os óleos combustíveis, a gasolina, o querosene, o diesel e a nafta. Depois de produzido, este é mandado para as companhias de gás por caminhões e gasodutos e, posteriormente engarrafados ((Ultragaz (2008)).

### 2.4.1- Produção de hidrogênio a partir do propano e do GLP

Nos últimos anos, diversos estudos sobre a produção de hidrogênio a partir do propano e do GLP têm sido publicados, principalmente, devido à presença de uma rede de distribuição bem estabelecida do mesmo (Gökaliler et al. (2008)).

A literatura apresenta diversos estudos catalíticos da produção de hidrogênio a partir da reação de oxidação parcial do propano (OPP). Dentre estes, destaca-se o trabalho de Huff et al. (1994), o qual apresenta algumas reações do propano com o oxigênio, tais como:

Oxidação total do propano:



Produção de gás de síntese:



Desidrogenação oxidativa formando propeno:



Desidrogenação térmica:



Craqueamento do propano:



Sabe-se que parte do propano pode reagir com a água formada a partir da reação de oxidação total, assim tem-se a reforma a vapor do propano (Equação 2.35).

Maillet et al. (1996) desenvolvem um estudo catalítico da reforma oxidativa e autotérmica do propano, e apresentam diversas reações a partir do propano, dentre elas a reação de oxidação (Equação

2.30) e as reações de reforma a vapor do propano (Equações 2.35 e 2.36), com o intuito de se estudar o efeito do vapor d'água na oxidação do propano.



Laosiripojana e Assabumrungrat (2006) comentaram sobre a grande dificuldade da reforma de GLP, que é a degradação do catalisador devido à deposição de carbono proveniente da decomposição de hidrocarbonetos, especialmente a temperaturas elevadas. Os autores afirmam que um suporte de alta área superficial de óxido de cério ( $CeO_2$ ) fornece uma alta reatividade na reforma do GLP e uma excelente resistência à deposição de carbono comparado ao catalisador convencional de  $Ni/Al_2O_3$ .

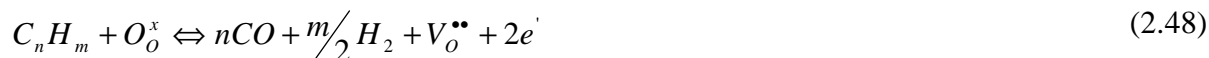
A formação de carbono durante a reforma do GLP pode ocorrer devido às seguintes reações listadas abaixo (Equações 2.40-2.47):





A baixas temperaturas, as Equações 2.46 e 2.47 são favorecidas, enquanto que as Equações 2.41-2.45 são termodinamicamente desfavorecidas. A reação de Boudouard (Equação 2.37) e as reações de decomposição dos hidrocarbonetos (Equações 2.41-2.44) são as principais rotas para a formação de carbono a altas temperaturas.

A utilização do CeO<sub>2</sub> como catalisador pode inibir a deposição de carbono pela decomposição de hidrocarbonetos nas reações gás-sólido entre os hidrocarbonetos presentes (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>) e o oxigênio da rede cristalina na superfície do óxido de cério (Equação 2.48), formando CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> sendo que a formação de carbono é desfavorável termodinamicamente a altas temperaturas (Laosiripojana e Assabumrungrat (2006)).



Liu et al. (2001) reportaram a abundância de misturas gasosas contendo CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, provenientes do processo de FCC (*Fluidized Catalytic Cracking*) das refinarias, e a busca por catalisadores que não sejam convenientes apenas para as reações de oxidação parcial do metano (OPM) e do etano (OPE), mas também para a reação de oxidação parcial do propano (OPP), com o objetivo de se produzir gás de síntese (H<sub>2</sub> + CO) com altas conversões e seletividade a partir dessa mistura gasosa.

Ayabe et al. (2003) desenvolveram a reforma autotérmica do propano, avaliando a razão de H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, para uma razão fixa de O<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> igual a 2, e afirmaram que os testes experimentais alcançaram uma conversão de propano em torno de 100%, sendo que para maiores quantidades de vapor, a conversão era próxima da conversão de equilíbrio. As condições operacionais utilizadas por Ayabe et al. (2003) nos testes experimentais da Figura 7 e da Figura 8 foram de: 11,1% de C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 5,56% de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> para fechar o balanço material; razão de H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> ou S/C (*steam to carbon*)

variando de 0 a 1,5 e velocidade espacial de  $7200 \text{ h}^{-1}$ . A Figura 7 mostra que a concentração de  $\text{H}_2$  decresce com o decréscimo da razão de  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$  e comparam a concentração de  $\text{H}_2$  obtida com a concentração de equilíbrio. Os autores comentaram que concentração de  $\text{H}_2$  diminui ao longo do tempo, para baixas razões de  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8$ , indicando deposição de carbono, sendo que a quantidade de carbono depositado ao longo da reação foi estimada através do balanço de carbono.

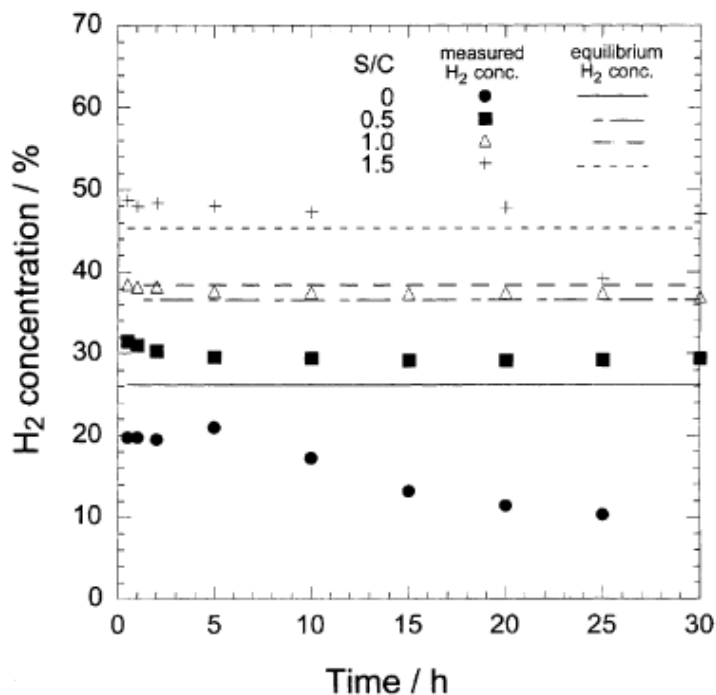


Figura 7 – Concentração de  $\text{H}_2$  como função do tempo de reação. (Ayabe et al. (2003)).

A Figura 8 apresenta a deposição de carbono, demonstrando significativa formação de coque para menores quantidades de vapor (condição seca), sendo este resultado coerente com o que é previsto pela literatura.

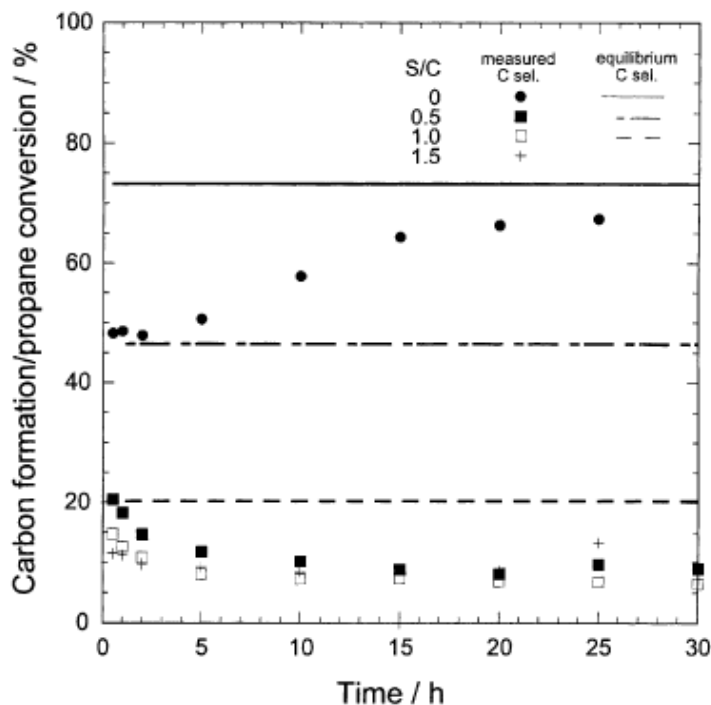


Figura 8 – Deposição de carbono para a reforma autotérmica do propano em catalisador de  $Ni/Al_2O_3$ . (Ayabe et al. (2003)).

## 2.5- Análise termodinâmica das reações de reforma de hidrocarbonetos para a produção de hidrogênio

Diversos autores apresentam trabalhos sobre a análise termodinâmica das reações de reforma de diferentes hidrocarbonetos com o intuito de determinar as condições operacionais favoráveis para cada processo.

Seo et al. (2002) afirmaram que o equilíbrio termodinâmico em um reator de reforma pode ser calculado a partir de dois métodos, um através do cálculo das constantes de equilíbrio e outro através da minimização da energia livre de Gibbs, e destacaram a dificuldade de se analisar a formação de carbono sólido (grafite ou coque) através do método da avaliação das constantes de equilíbrio. Assim, o método da minimização da energia livre de Gibbs (método dos multiplicadores de Lagrange) é preferido no cálculo da composição de equilíbrio quando se trata do processo de reforma.

### 2.5.1- Análise termodinâmica da reforma do metano

Lutz et al. (2003) desenvolveram a análise termodinâmica da reação de reforma a vapor do metano, utilizando o *software* proprietário Chemkin, o qual utiliza o método dos multiplicadores de Lagrange para o cálculo da composição de equilíbrio. Os autores afirmaram que a composição depende da seleção das espécies contidas no produto reacional, assim como da temperatura e da pressão operacionais. A composição de equilíbrio, em função da temperatura, obtida pelos autores é mostrada na Figura 9.

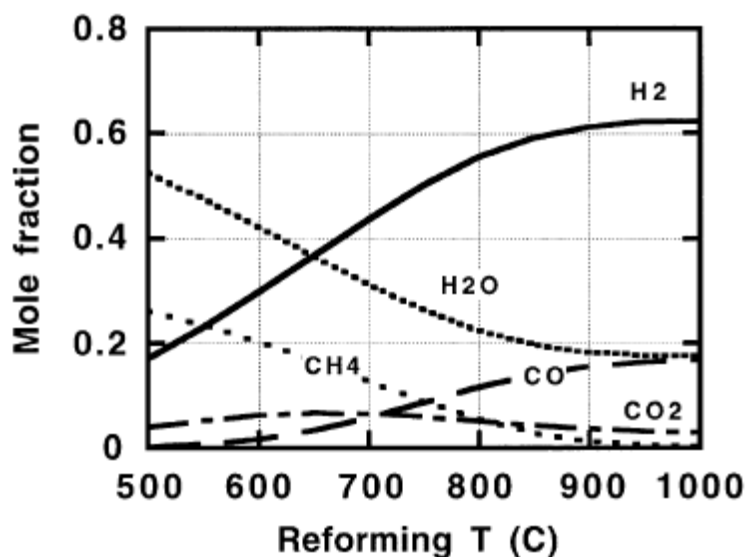


Figura 9 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da temperatura do reator.  $P = 10 \text{ atm}$ , razão de alimentação  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$  (Lutz et al. (2003)).

Seo et al. (2002) também realizaram uma simulação termodinâmica da reação de reforma a vapor do metano (SMR), e além desta, os autores estudaram a termodinâmica da reação de oxidação parcial (POX) e a reação sob condições autotérmicas (ATR). As características do tipo de reator de reforma foram avaliadas em função da análise do equilíbrio termodinâmico dos produtos e dos reagentes, pois esta etapa propicia estabelecer parâmetros operacionais tais como, a condição de entrada dos reagentes e as condições termodinâmicas no reator que afetam o equilíbrio.



Assim, Seo et al. (2002) reportaram a composição de equilíbrio dos produtos da SMR em função da temperatura (Figura 10) e em função da pressão (Figura 11). Os autores utilizaram o *software* AspenPlus™ para a simulação da composição de equilíbrio, e este *software* calcula a composição de equilíbrio através do método dos multiplicadores de Lagrange, método que será descrito no próximo capítulo.

A Figura 10 apresenta os resultados simulados por Seo et al. (2002), sendo que a fração molar dos produtos da reforma a vapor e a conversão de equilíbrio são apresentadas no eixo esquerdo das ordenadas e, a deposição de carbono sólido é apresentada no eixo direito das ordenadas, sendo que, na verdade, não se trata de fração molar, uma vez que o carbono depositado encontra-se na fase sólida.

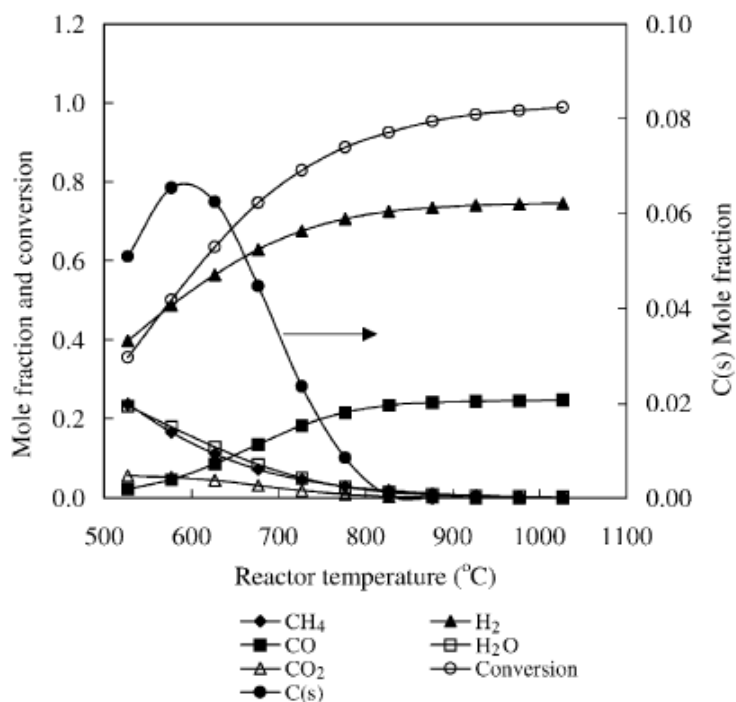


Figura 10 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da temperatura do reator.  $P = 1$  bar, razão de alimentação  $H_2O/CH_4 = 1$  (Seo et al. (2002)).

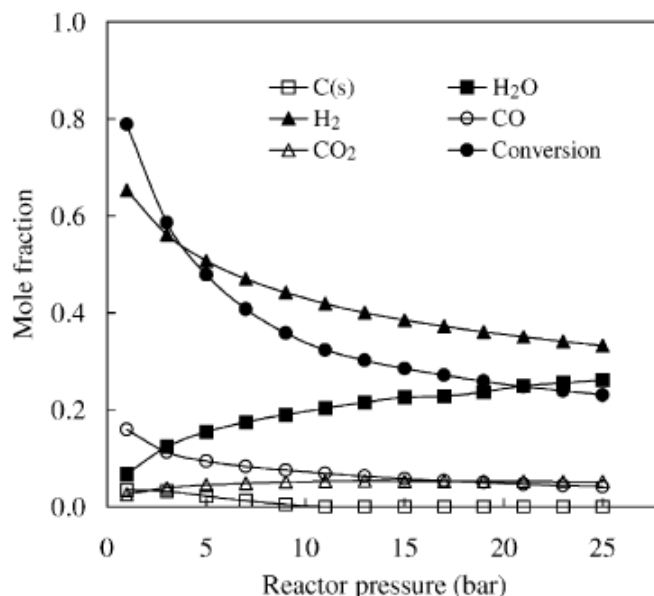


Figura 11 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da pressão do reator.  $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , razão de alimentação  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$  (Seo et al. (2002)).

Seo et al. (2002) apresentaram as condições operacionais favoráveis para cada tipo de reforma SMR, POX e ATR (ver Tabela 2), sendo que cada sistema é constituído pelo reator de reforma, pelo reator de *shift* (reação de deslocamento gás d’água), por um gerador de vapor e por um trocador de calor.

Tabela 2 – Condições operacionais favoráveis para os três tipos de reforma (Seo et al. (2002)).

	<b>SMR</b>	<b>POX</b>	<b>ATR</b>
Razão de alimentação de ar	-	0,3	0,29
Razão de vapor : hidrocarboneto	1,9	-	0,35
Temperatura do reator ( $^{\circ}\text{C}$ )	800	800	800
Pressão do reator (bar)	1,0	1,0	1,0
Conversão de metano	0,99	0,99	1,00

A temperatura do reator é limitada pela durabilidade térmica do catalisador e pelo valor máximo da razão entre vapor d’água e hidrocarboneto, sendo este limitado de acordo com custo energético do processo. Uma maior razão vapor/hidrocarboneto (*Steam:Carbon* ou *S:C ratio*) implica em um maior custo energético em função da quantidade de vapor requerido. A vantagem em se utilizar uma alta

razão vapor/hidrocarboneto é o aumento da vazão molar de  $H_2$  e a diminuição da vazão molar de  $CO$ , o que é de grande interesse na produção de hidrogênio (Seo et al. (2002)).

Grotendorst e Dornseiffer (2000) desenvolveram um estudo termodinâmico da reforma a vapor do metano através do método da avaliação das constantes de equilíbrio e consideraram um sistema com três reações, sendo estas: a própria reação de reforma a vapor, a reação de deslocamento gás d'água e a reação de decomposição do metano, Equações 2.4, 2.5 e 2.7, reescritas abaixo. Este método da avaliação das constantes de equilíbrio é dependente do sistema reacional adotado, uma vez que não se utiliza todas as equações linearmente independentes.



A Tabela 3 apresenta o balanço material para cada componente do sistema, sendo  $\alpha_{j,i}$  o coeficiente estequiométrico do componente  $j$  na reação  $i$  e  $\xi_i$  o grau de avanço da reação  $i$ . O número de mols de cada espécie química no produto,  $ne_j$ , satisfaz, simultaneamente a condição de equilíbrio para cada reação  $i$  (Grotendorst e Dornseiffer (2000)). A simulação para a análise termodinâmica desenvolvida pelos autores utiliza o conceito de computação científica que envolve métodos numéricos, algébricos, analíticos e gráficos. A combinação de todas estas ferramentas computacionais facilita a solução do problema. A Figura 12 apresenta resultados da composição de equilíbrio simulados por Grotendorst e Dornseiffer (2000) como função tanto da temperatura como da pressão.

Tabela 3 – Matriz dos coeficientes estequiométricos dos produtos das reações consideradas por Grotendorst e Dornseiffer (2000).

<i>Espécies</i>	$\alpha_{j,1}$	$\alpha_{j,2}$	$\alpha_{j,3}$	$ne_j$
$CH_4$	-1	0	-1	$n_1 - \zeta_1 - \zeta_3$
$H_2O$	-1	-1	0	$n_2 - \zeta_1 - \zeta_2$
$CO$	1	-1	0	$n_3 + \zeta_1 - \zeta_2$
$H_2$	3	1	2	$n_4 + 3\zeta_1 + \zeta_2 + 2\zeta_3$
$CO_2$	0	1	0	$n_5 + \zeta_2$
				$\Sigma ne_j = \Sigma n_j + 2\zeta_1 + \zeta_3$

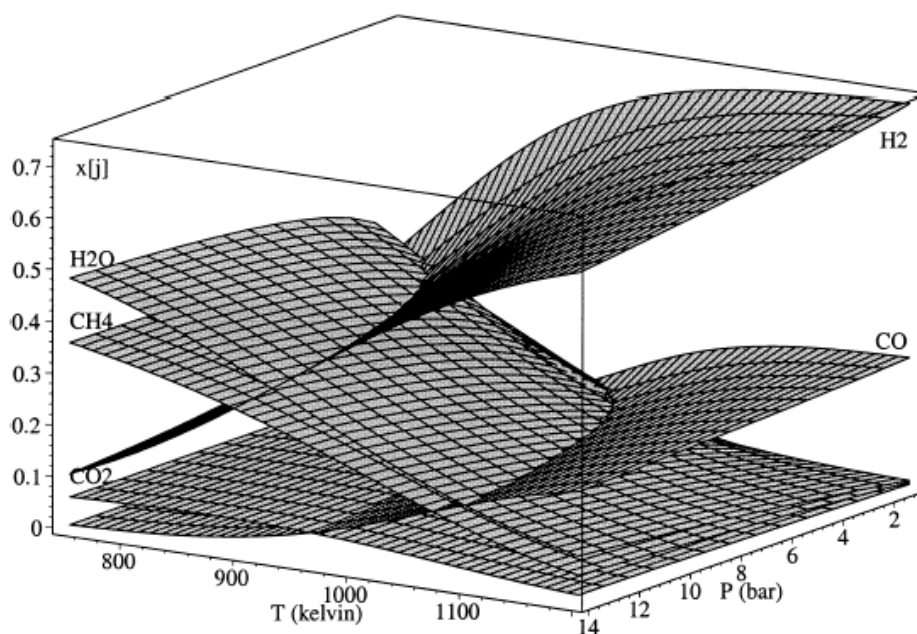


Figura 12 – Composição de equilíbrio em função da temperatura e da pressão para uma razão  $H_2O/CH_4 = 1$ . (Grotendorst e Dornseiffer (2000)).

Outro trabalho sobre a reforma do metano, porém sobre a reforma seca ou reforma com  $CO_2$ , é o trabalho de Akpan et al. (2007), os quais apresentam a conversão de equilíbrio como função da temperatura. Experimentos preliminares e cálculos teóricos foram realizados pelos autores, a fim de se determinar condições em que as transferências de massa interna e externa não fossem predominantes.

Os autores desenvolveram uma análise termodinâmica da reforma seca do metano e, para os cálculos termodinâmicos, os autores consideram as espécies:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ , e calcularam a conversão de equilíbrio de  $\text{CH}_4$  para avaliarem as condições operacionais e calculam a conversão de equilíbrio do metano sob as condições experimentais demonstradas na legenda da Figura 13.

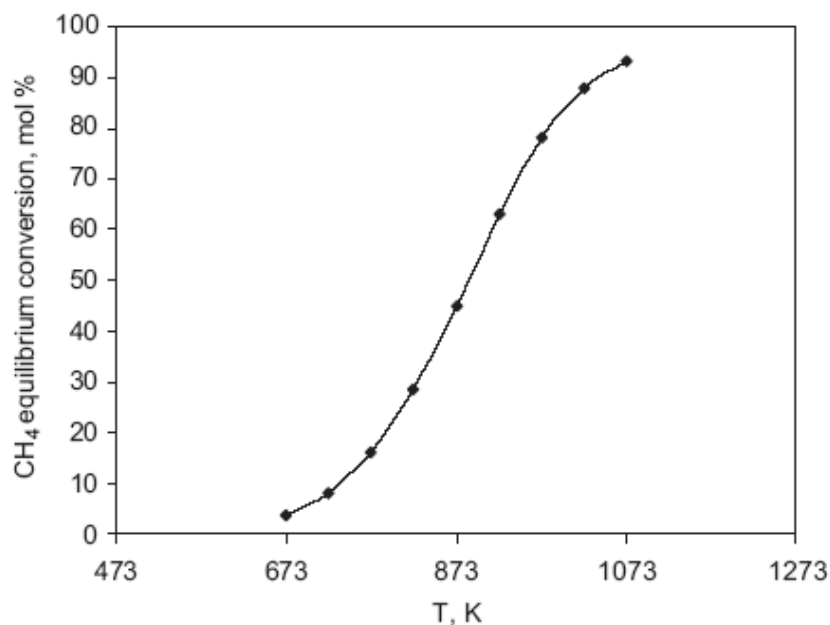


Figura 13 – Conversão de equilíbrio de  $\text{CH}_4$  da reforma seca em função da temperatura.  $P=1\text{atm}$ , razão  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 2:2:1$  (Akpan et al. (2007)).

### 2.5.2- Análise termodinâmica da reforma do GLP

Dokupil et al. (2006) apresentaram uma unidade de geração de energia através da reforma do propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), como substituto ao GLP, para a produção de hidrogênio, o qual após um processo de purificação (redução de  $\text{CO}$ ), é alimentado a uma célula a combustível (ver Figura 4).

Para a simulação termodinâmica da unidade de geração de energia, Dokupil et al. (2006) utilizaram os parâmetros fixos apresentados na Tabela 4 com o intuito de determinar as condições operacionais favoráveis e a eficiência do sistema. Os mesmos parâmetros foram utilizados para calcular o calor gerado e avaliar a possibilidade de integração energética no sistema de uma unidade auxiliar de

geração de energia. Os autores apresentam um diagrama característico das simulações da composição de equilíbrio na saída do reator de reforma (CSR), do reator de *shift* (WGS) e do reator de oxidação parcial do propano (PrOx).

*Tabela 4 – Parâmetros fixos para a simulação termodinâmica da unidade de geração de energia apresentada por Dokupil et al. (2006).*

<b>Parâmetros</b>	
<i>Temperatura operacional máxima (reator de reforma)</i>	$T = 650 \text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>Temperatura operacional mínima (reator de reforma)</i>	$T = 450 \text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>Temperatura mínima do reator de shift</i>	$T = 250 \text{ }^{\circ}\text{C}$
<i>Pressão operacional</i>	$P = 1 \text{ bar}$
<i>Razão de alimentação</i>	$\text{H}_2\text{O}/\text{C}_3\text{H}_8 = 2,8; 3,0 \text{ e } 3,2$
<i>Temperatura de saída do reator de shift (unidade de purificação de CO)</i>	$T_{\text{WGS}} = 280 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Para o processo de reforma a vapor, as concentrações de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano residual e água, em equilíbrio termodinâmico, são traçados na Figura 14. O metano é o único hidrocarboneto presente em temperaturas acima de 500 °C. As composições dos produtos na saída do reformador dependem da temperatura de reação, da razão de alimentação de H<sub>2</sub>O/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> e da pressão de operação. As composições dos produtos traçadas na Figura 14, na faixa da reação de *shift* (WGS), são determinadas para uma temperatura de saída de reformador de 650 °C. Segundo Dokupil et al. (2006), esta temperatura é descrita na literatura como razoável quando se avalia a relação entre a resistência mecânica do material, o catalisador e a taxa de conversão.

Como pode ser visto na Figura 14, não há presença de metano nos diagramas referentes ao reator de *shift* (WGS) e no reator da oxidação parcial do propano (PrOx). As composições de equilíbrio na saída do reator PrOx dos produtos, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O, foram simuladas com a restrição de haver 1 mol% de CO na composição de saída (em base seca) dos produtos da reação de *Shift*. Segundo os autores, as composições do produto da reação PrOx são representadas no diagrama por pontos porque não há dependência com a temperatura.

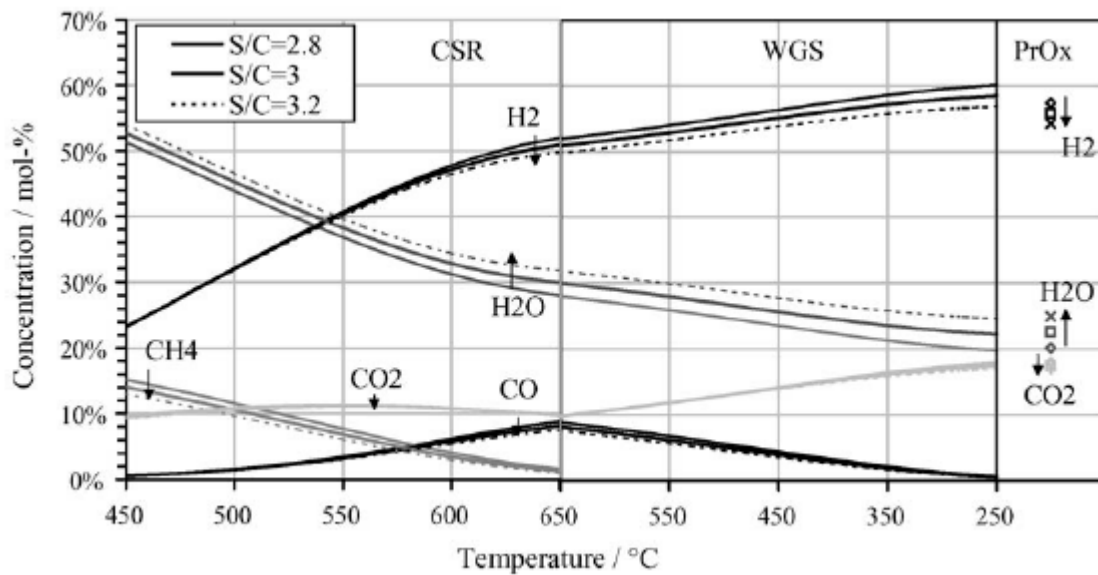


Figura 14 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor de  $C_3H_8$ . Razões de alimentação de  $H_2O/ C_3H_8 = 2,8; 3,0$  e  $3,2$ ;  $P = 1 \text{ bar}$ . (Dokupil et al. (2006))

## CAPÍTULO 3- METODOLOGIA

O estudo termodinâmico do equilíbrio químico de um sistema reacional é fundamental pelo fato da reversibilidade das reações envolvidas, ou seja, a conversão máxima permitida em um reator é ditada pelo equilíbrio. O equilíbrio termodinâmico em um reator de reforma pode ser calculado de duas maneiras distintas: (i) avaliando-se as constantes de equilíbrio de cada reação independente, método ACE; e (ii) utilizando-se o método dos multiplicadores de Lagrange, método ML; ambos descritos a seguir.

A energia de Gibbs total de um sistema fechado, a  $T$  e  $P$  constantes, deve diminuir durante um processo irreversível e que a condição de equilíbrio é atingida quando  $G^t$  alcança o seu valor mínimo, sendo que neste estado de equilíbrio tem-se:

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \tag{3.1}$$

Deste modo, se uma mistura de espécies químicas não está no equilíbrio químico, qualquer reação que ocorra a  $T$  e  $P$  constantes, deve levar a uma diminuição na energia de Gibbs total do sistema (Smith et al. (2000)).

### **3.1- Método da avaliação das constantes de equilíbrio (Método ACE)**

Para sistemas com múltiplas reações químicas independentes, cada reação está associada a uma coordenada de reação ( $\xi$ ) e a uma constante de equilíbrio distinta ( $K_j$ ). Como demonstrado pela Equação 3.1, no equilíbrio a taxa de variação da energia de Gibbs total do sistema em relação à coordenada de reação a  $T$  e  $P$  constantes, representada geralmente por  $\sum_i \nu_i \mu_i$ , é zero, assim, tem-se:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \tag{3.2}$$

A definição da fugacidade de uma espécie em uma solução é dada por Smith et al. (2000) como:



$$\mu_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (3.3)$$

Assim, a Equação 3.3 pode ser reescrita para espécies puras  $i$  no seu estado padrão na mesma temperatura:

$$G_i^\circ = \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^\circ \quad (3.4)$$

Subtraindo a Equação 3.3 pela 3.4, tem-se:

$$\mu_i - G_i^\circ = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} \quad (3.5)$$

A razão  $\frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ}$  é chamada de atividade  $\hat{a}_i$ , da espécie  $i$  em solução. Assim, a equação anterior se torna:

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i \quad (3.6)$$

A combinação da Equação 3.2 com a Equação 3.6 para eliminar  $\mu_i$  fornece para o estado de equilíbrio de uma reação química:

$$\sum_i \nu_i (G_i^\circ + RT \ln \hat{a}_i) = 0 \quad \text{ou} \quad \sum_i \nu_i G_i^\circ + RT \sum_i \ln(\hat{a}_i)^{\nu_i} = 0 \quad (3.7)$$

Ou ainda:

$$\ln \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \frac{-\sum_i \nu_i G_i^\circ}{RT} \quad \text{ou} \quad \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} = \exp \frac{-\sum_i \nu_i G_i^\circ}{RT} \equiv K \quad (3.8)$$

A definição da constante de equilíbrio de uma reação,  $K$ , encontra-se incluída nesta equação. Como  $G_i^\circ$  é uma propriedade da espécie pura  $i$  no seu estado padrão a uma pressão fixa, ela depende somente da temperatura.

Assim, a constante de equilíbrio para cada reação  $j$  é dada por Smith et al. (2000) como:

$$K = \prod_i (\hat{a}_i)^{\nu_i} \quad (3.9)$$

Em fase gasosa, tem-se que a atividade,  $\hat{a}_i$ , é definida como:

$$\hat{a}_i = \frac{\hat{f}_i}{f_i^\circ} = \frac{\hat{f}_i}{P^\circ} \quad (3.10)$$

A fugacidade de um gás ideal é igual à pressão do mesmo, pois o estado padrão para um gás é o estado de gás ideal do gás puro na pressão do estado padrão  $P^\circ$  de 1 bar, assim  $f_i^\circ = P^\circ$  para cada espécie  $i$  (Smith et al. (2000)). A fugacidade de cada espécie na mistura,  $\hat{f}_i$  dada por Smith et al. (2000) como:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \quad (3.11)$$

O cálculo do coeficiente de fugacidade para cada componente na mistura,  $\hat{\phi}_i$ , pode ser realizado a partir de diferentes correlações generalizadas, sendo uma delas a equação virial. Neste trabalho, utilizou-se três considerações no cálculo do coeficiente de fugacidade:

i. Considerando um sistema em condições de baixa pressão e alta temperatura, tem-se que a fugacidade de cada componente na mistura é unitário,  $\hat{f}_i = 1$ .

ii. Considerando um sistema de gases puros: a Equação 3.4 pode ser aplicada para qualquer gás apolar ou fracamente polar, quando em condições nas quais o fator de compressibilidade,  $Z$ , é, aproximadamente, linear com a pressão (Smith et al., 2000).

$$\ln \phi = \frac{P_r}{T_r} (B^0 + \omega B^1) \quad (3.12)$$

iii. Considerando um sistema em que há interação entre os gases: as Equações 3.13 e 3.14 são aplicadas e os coeficientes viriais cruzados,  $B$ , seguem a correlação de Tsonopoulos e Heidman (1990).

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \left[ B_{ii} + \frac{1}{2} M_{ijk} \right] \quad (3.13)$$

$$M_{ijk} = \sum_k \sum_j y_k y_j \left( 2\delta_{ki} - \delta_{kj} \right) \quad (3.14)$$

Assim, substituindo a Equação 3.14 em 3.13, tem-se:

$$\ln \hat{\phi}_i = \frac{P}{RT} \left[ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_k \sum_j y_k y_j \left( 2\delta_{ki} - \delta_{kj} \right) \right] \quad (3.15)$$

Sabe-se que qualquer reação química é restringida pelo balanço de massa, ou seja, a conservação dos elementos químicos envolvidos tais como: carbono, hidrogênio, oxigênio, etc. Esta conservação pode ser escrita na forma de equações algébricas e o número mínimo de reações,  $R$ , que descrevem o sistema, pode ser determinado encontrando-se o número de variáveis independentes destas equações.

Denbigh (1981) apresenta como exemplo, um sistema fechado contendo cinco espécies,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$  e as variações no número de mols devido às reações em um dado intervalo de tempo:  $\Delta_{\text{CO}}, \Delta_{\text{H}_2}, \text{etc.}$  Levando-se em conta a conservação dos átomos de C, H e O, respectivamente, obtem-se o seguinte sistema de equações:

$$\Delta_{CO} + 0\Delta_{H_2} + 0\Delta_{H_2O} + \Delta_{CH_3OH} + 2\Delta_{C_2H_6} = 0 \quad (3.16)$$

$$0\Delta_{CO} + 2\Delta_{H_2} + 2\Delta_{H_2O} + 4\Delta_{CH_3OH} + 6\Delta_{C_2H_6} = 0 \quad (3.17)$$

$$\Delta_{CO} + 0\Delta_{H_2} + \Delta_{H_2O} + \Delta_{CH_3OH} + 0\Delta_{C_2H_6} = 0 \quad (3.18)$$

Uma avaliação destas equações demonstra que quaisquer duas variáveis  $\Delta_i$  determinarão as outras três. Assim, escolhendo-se duas variáveis independentes,  $\Delta_{CH_3OH}$  e  $\Delta_{C_2H_6}$ , e se resolvendo o sistema de equações por determinantes, tem-se:

$$\Delta_{CO} = -\Delta_{CH_3OH} - 2\Delta_{C_2H_6} \quad (3.19)$$

$$\Delta_{H_2} = -2\Delta_{CH_3OH} - 5\Delta_{C_2H_6} \quad (3.20)$$

$$\Delta_{H_2O} = 2\Delta_{C_2H_6} \quad (3.21)$$

Pelo fato destas duas variáveis determinarem as demais, existem duas reações independentes neste sistema, e em função da escolha das duas variáveis independentes, essas duas reações podem ser convenientemente escolhidas como as reações de formação do  $CH_3OH$  e do  $C_2H_6$ , a partir das outras três substâncias, das demais variáveis dependentes:



Segundo Denbigh (1981), em geral, se existe  $N$  componentes presentes no sistema em equilíbrio, e se existe  $C$  elementos químicos, o número de reações independentes,  $R$  é:

$$R = N - C \quad (3.24)$$

Sendo que  $R$  corresponde ao *rank* da matriz reacional.

Sobre a deposição de coque, é importante salientar que a fugacidade do carbono é unitária, pois este se encontra na fase sólida, sendo que a avaliação da quantidade de carbono depositado é feita através do balanço de massa para o carbono.

O método da avaliação das constantes de equilíbrio (ACE) é útil para avaliar quando uma determinada condição operacional ( $T$ ,  $P$ , composição) favorece ou não uma reação, através da análise do valor numérico da constante de equilíbrio de uma reação frente às constantes das demais reações presentes (Smith *et al.*, 2000).

### **3.2- Método dos multiplicadores de Lagrange (Método ML)**

O método dos multiplicadores de Lagrange, também conhecido como o método da minimização da energia livre de Gibbs é baseado no fato de que, no equilíbrio, a energia de Gibbs total do sistema possui o seu valor mínimo, e pode ser usado para determinar a composição de equilíbrio, e consiste em encontrar um conjunto de números de mols que minimize a energia livre de Gibbs a uma  $T$  e  $P$  especificadas em um sistema monofásico.

A energia de Gibbs total de um sistema monofásico é descrito por Smith et al. (2000) como:

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, n_3, \dots, n_N) \quad (3.25)$$

O problema consiste em encontrar o conjunto de  $n_i$ 's que minimize  $G^t$  com  $T$  e  $P$  especificadas, sujeito às restrições dos balanços de massa. A solução padrão deste tipo de problema está baseada no método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange. O procedimento para um sistema de reações em fase gasosa é descrito por Smith et al. (2000):

1. A primeira etapa é formular as equações das restrições, isto é, os balanços de massa. Em um sistema fechado, as espécies moleculares em uma reação não se conservam, porém, o número total de átomos de cada elemento se conserva. Assim, considera-se o subscrito  $k$  como representante de um

átomo particular, e se define  $A_k$  como o número total de massa atômicas do  $k$ -ésimo elemento do sistema. Além disso, define-se  $a_{ik}$  como o número de átomos do  $k$ -ésimo elemento presentes em cada molécula da espécie química  $i$ . Então, o balanço de massa de cada elemento  $k$  pode ser descrito:

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (k = 1, 2, \dots, w) \quad (3.26)$$

Sendo  $w$ , o número total de elementos presentes no sistema.

2. Em seguida, introduzem-se os multiplicadores de Lagrange,  $\lambda_k$ , uma para cada elemento presente no sistema, através da multiplicação de cada balanço de elemento pelo seu  $A_k$ :

$$\lambda_k \left( \sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (k = 1, 2, \dots, w) \quad (3.27)$$

Estas equações são somadas sobre  $k$ , resultando em:

$$\sum_k \lambda_k \left( \sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (3.28)$$

3. Uma nova função  $F$  é então formada pela adição deste último somatório à  $G^t$ . Assim, tem-se:

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left( \sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) \quad (3.29)$$

Esta nova função é idêntica à  $G^t$ , pois o termo do somatório é igual a zero. Entretanto, as derivadas parciais de  $F$  e  $G^t$ , em relação à  $n_i$ , são diferentes pelo fato de a função  $F$  incorporar as restrições do balanço de massa.

4. Os valores mínimos de  $F$  e  $G^t$  ocorrem quando as derivadas parciais de  $F$  em relação a  $n_i$  são nulas. Por consequência, igualamos a zero, as expressões para estas derivadas:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j} + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (3.30)$$

Como a primeira parcela no lado direito é a definição do potencial químico, esta equação pode ser escrita na seguinte forma:

$$\mu_i + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.31)$$

Porém, o potencial químico é descrito pela seguinte Equação 3.6, sendo que, para reações em fase gasosa e estados padrões como gases ideais puros a uma determinada temperatura e a pressão de referência,  $P^\circ = 1$  bar (ou 1 atm), a Equação 3.6 pode ser reescrita da seguinte forma:

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln\left(\frac{\hat{f}_i}{P^\circ}\right) \quad (3.32)$$

A fugacidade pode ser substituída pelo coeficiente de fugacidade através da Equação 3.11 e, dessa forma tem-se:

$$\mu_i = G_i^\circ + RT \ln\left(\frac{y_i \hat{\phi}_i P}{P^\circ}\right) \quad (3.33)$$

Considerando a temperatura de referência  $T_0 = 298,15$  K e uma pressão de referência  $P^\circ = 1$  bar (ou 1 atm),  $\Delta G_{f_i}^\circ = G_i^\circ(298,15$  K).

Portanto, utilizando as relações de  $\Delta H$  e  $\Delta S$  em função da temperatura, tem-se que a variação da energia livre de Gibbs padrão de formação para cada espécie  $i$  é dada por:

$$\Delta G_{f_i}^\circ = \Delta H_0^\circ - \frac{T}{T_0} (\Delta H_0^\circ - \Delta G_0^\circ) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} \frac{dT}{T} \quad (3.34)$$

Para a Equação (3.34), os valores das variações de entalpia padrão e energia livre de Gibbs padrão para as espécies envolvidas foram retirados do Apêndice C de Smith et al. (2000), sendo que o

cálculo do  $(\Delta C_p)$  é função do cálculo do  $C_p$  de formação das espécies envolvidas, estes também retirados de Smith et al. (2000).

Finalmente, substituindo a Equação 3.33 na Equação 3.31, tem-se:

$$\Delta G_{fi}^{\circ} + RT \ln \left( y_i \hat{\phi}_i \frac{P}{P_0} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad i = ((C_n H_m O_p), CO_2, CO, H_2O, H_2, etc) \quad (3.35)$$

De acordo com Smith et al. (2000), a composição do sistema reacional no equilíbrio químico pode ser encontrada resolvendo-se  $N$  equações de equilíbrio,  $w$  equações de balanço de massa, submetidas a uma equação de restrição, o somatório das frações molares:

$$\sum_i y_i = 1 \quad ; \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.36)$$

Nas equações anteriores,  $\Delta G_{fi}$  representa a variação da energia livre de Gibbs padrão de formação da molécula  $i$ ,  $R$  a constante universal dos gases,  $y_i$  a fração molar da molécula  $i$  na mistura,  $\hat{\phi}_i$  o coeficiente de fugacidade da molécula  $i$  na mistura,  $\lambda_k$  o multiplicador de Lagrange de cada elemento  $k$ ,  $a_{ik}$  o número de átomos de cada elemento  $k$  da molécula  $i$  e  $A_k$  o número total de massas atômicas alimentadas do elemento  $k$ .

Como mostrado por Smith et al. (2000), os valores necessários de  $A_k$  são determinados a partir dos números de mols iniciais, e os valores dos  $a_{ik}$  vêm diretamente das fórmulas químicas das espécies; e são mostrados na Tabela 5. Desta forma, especificando a temperatura, a pressão e a composição inicial, tem-se a composição (fração molar ou conversão) de equilíbrio através do método dos multiplicadores de Lagrange. É importante notar que a condição de alimentação é diferente para cada tipo de reação de reforma. No caso das reações de oxidação parcial, da reforma seca ou da ATR, deve-se adicionar outros reagentes como  $O_2$ ,  $CO_2$  ou  $N_2$ , o que afetará o balanço material para cada elemento químico.



Tabela 5 – Parâmetros  $A_k$  e  $a_{ik}$  para a minimização da energia livre de Gibbs

Espécie $i$	Elemento $k$		
	Carbono	Oxigênio	Hidrogênio
	$A_k = n^\circ$ de massas atômicas de $k$ no sistema		
	$A_C=1$	$A_O=3$	$A_H=8$
	$a_{ik} = n^\circ$ de átomos de $k$ por molécula de $i$		
$CH_4$	$a_{CH_4,C} = 1$	$a_{CH_4,O} = 0$	$a_{CH_4,H} = 4$
$H_2O$	$a_{H_2O,C} = 0$	$a_{H_2O,O} = 1$	$a_{H_2O,H} = 2$
$CO$	$a_{CO,C} = 1$	$a_{CO,O} = 1$	$a_{CO,H} = 0$
$CO_2$	$a_{CO_2,C} = 1$	$a_{CO_2,O} = 2$	$a_{CO_2,H} = 0$
$H_2$	$a_{H_2,C} = 0$	$a_{H_2,O} = 0$	$a_{H_2,H} = 2$

A Equação (3.35) deve ser resolvida juntamente com o balanço material para cada elemento químico. Considerando como exemplo que a alimentação do sistema é constituída de 1 mol de metano e 3 mols de água, assim tem-se uma alimentação de 1mol de C, 8 mols de H e 3 mols de O e o balanço de massa estacionário (*saída = entrada*), para cada elemento é:

$$C : n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 1 \quad (3.37)$$

$$H : 4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} = 8 \quad (3.38)$$

$$O : n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = 3 \quad (3.39)$$

É importante salientar que todas as propriedades de espécies puras, tais como,  $T_c$ ,  $P_c$ ,  $\omega$ , etc, foram retiradas do Apêndice B, e as constantes da equação das capacidades caloríficas e propriedades de formação, foram retiradas do Apêndice C, ambos de Smith et al. (2000).

Para a avaliação da deposição de coque, segundo Laosiripojana e Assabumrungrat (2006) é possível avaliar a quantidade de carbono sólido depositado (coque), avaliando-se a diferença entre os

componentes alimentados contendo carbono, ou seja, através do balanço para o carbono. No caso da reforma a vapor do GLP, a diferença se dá entre os componentes contendo carbono na alimentação ( $C_4H_{10}$  e  $C_3H_8$ ) e os componentes contendo carbono no produto reacional:  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_6$  e  $C_2H_4$ . Esta avaliação é congruente com as espécies consideradas no sistema reacional das simulações da composição de equilíbrio.

O método ML possui a vantagem de ser independente do sistema reacional envolvido, pois a escolha de um conjunto de espécies é inteiramente equivalente à escolha de um conjunto de reações independentes entre as espécies (Smith et al., 2000).

### 3.3- Métodos de Simulação

Para o método ACE, os sistemas de reações independentes são estipulados através do método de Denbigh (1981) que demonstra uma regra para se determinar o número mínimo de equações (ver seção 3.1).

No método ML, as simulações são realizadas considerando sistemas em que há interação entre os gases e também considerando sistemas de gases puros.

As frações molares no equilíbrio,  $y_i$ , são calculadas através da resolução de um sistema de equações algébricas não lineares, baseado na equação para o cálculo de  $K_j$ . Nos dois casos, as variações das entalpias e energias de Gibbs padrões das reações envolvidas ( $\Delta H_j^\circ$  e  $\Delta G_j^\circ$ , respectivamente) são funções fortes de  $T$  e devem ser corrigidas com a utilização da capacidade calorífica dos gases ( $C_p$ ).

Os parâmetros de entrada do simulador são: fração molar dos reagentes, temperatura e pressão do sistema. A resolução das equações, com a função “fsolve”, que usa uma modificação do método híbrido de Powell, com uma tolerância de  $10^{-10}$ , é feita no ambiente livre de cálculo científico Scilab © INRIA-ENPC ([www.scilab.org](http://www.scilab.org)).

O rendimento de  $H_2$  e a seletividade  $H_2/CO$  são definidos por Fogler (1999) como sendo:

$$Y_{H_2} (\%) = \frac{N_{H_2}^{Saída}}{N_{CH_4}^{Entrada} - N_{CH_4}^{Saída}} \times 100 \quad (3.40)$$

$$S_{H_2/CO} (\%) = \frac{N_{H_2}^{Saída}}{N_{CO}^{Saída}} \times 100 \quad (3.41)$$

$$S_{H_2/CO_2} (\%) = \frac{N_{H_2}^{Saída}}{N_{CO_2}^{Saída}} \times 100 \quad (3.42)$$

## **CAPÍTULO 4- RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Este capítulo apresenta os resultados das simulações das análises termodinâmicas e é subdividido em três seções: reforma a vapor do metano, reforma seca do metano e reforma a vapor do GLP. As composições de equilíbrio foram simuladas para as análises termodinâmicas, avaliando-se a influência da composição de alimentação, da temperatura e da pressão.

### **4.1- Simulação termodinâmica da reforma a vapor do metano**

Para a análise termodinâmica da reforma a vapor do metano, avaliou-se a influência da temperatura e da pressão na composição de equilíbrio simulada; a influência da razão de alimentação vapor/metano na conversão de equilíbrio de  $\text{CH}_4$ ; o efeito da temperatura, da pressão e da razão de alimentação no rendimento de  $\text{H}_2$ ; a influência da temperatura e da razão de alimentação na seletividade ou razão de  $\text{H}_2/\text{CO}$  e o efeito da temperatura nas constantes de equilíbrio das reações que representam o sistema. As Figuras 15 a 21 apresentam os resultados simulados da reforma a vapor do metano através do método ML. Para esses cálculos, considerou-se as seguintes espécies presentes:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ .

A Figura 15 mostra a simulação da composição de equilíbrio, considerando interação entre os gases (ver Equação 3.13 e 3.14), para uma razão de alimentação  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ ,  $P = 1$  bar no intervalo de 500 a 1000 °C. Os resultados indicam que a temperatura afeta a conversão de equilíbrio significativamente, pois quando a temperatura é elevada de 600 a 800 °C, a conversão de  $\text{CH}_4$  aumenta de 44 a 90 %.

De acordo com o princípio de Le Chatelier, o aumento da pressão acarreta uma diminuição do grau de avanço da reforma e, conseqüentemente, diminui a produção de hidrogênio. A Figura 16 avalia a composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor em função da pressão, numa faixa de 1 a 11 bar, sendo possível notar que o aumento da pressão desfavorece a produção de hidrogênio, pois a composição de  $\text{H}_2$  decresce com o aumento da pressão.

A Figura 17 demonstra a variação da conversão de equilíbrio de  $\text{CH}_4$  com a razão de alimentação de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ , a qual varia de 0,5 a 3,0, sendo notório que o aumento da razão de alimentação favorece a conversão de equilíbrio de metano.

A Figura 18 mostra o efeito da temperatura, pressão e relação  $H_2O/CH_4$  alimentada, no rendimento de  $H_2$ . Os aumentos da pressão e da razão de alimentação favorecem o rendimento de  $H_2$  (ver linha 4 da Figura 18). Em geral, o aumento da temperatura leva a uma diminuição do rendimento de  $H_2$ , pois, a reação de deslocamento gás d'água é exotérmica, sendo que o aumento da temperatura propicia o deslocamento do equilíbrio no sentido dos reagentes, diminuindo a formação de  $H_2$ . Para temperaturas em torno de  $430\text{ }^\circ\text{C}$ , o rendimento de  $H_2$  é praticamente igual para todas as condições. Para temperaturas em torno de  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , o aumento da razão de alimentação de um para dois eleva o rendimento de  $H_2$  em  $4,67\%$ .

É importante ressaltar que esta definição de rendimento não é suficientemente boa para a avaliação, uma vez que para baixas temperaturas se atinge maiores rendimentos (exemplo,  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ ), o que não condiz com o que é reportado na literatura, uma vez que a reação de reforma a vapor é realizada a temperaturas superiores à  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Desta forma, o alto rendimento para baixas temperaturas não significa alta produtividade de  $H_2$ , mas sim, uma alta conversão de metano.

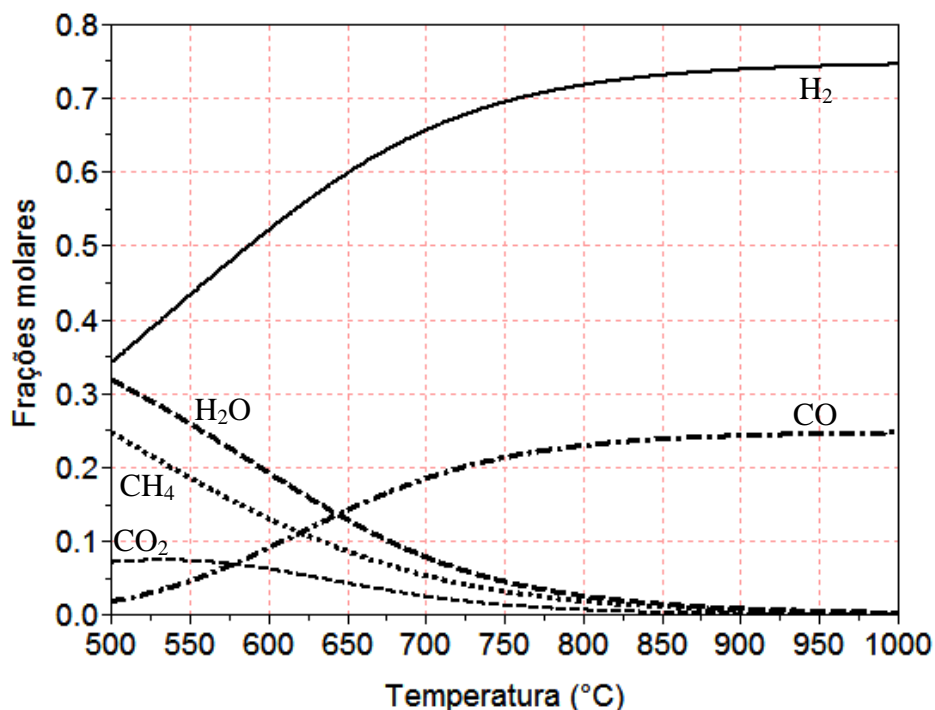


Figura 15 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da temperatura do reator.  $P = 1\text{ bar}$ , razão  $H_2O/CH_4 = 1$ .

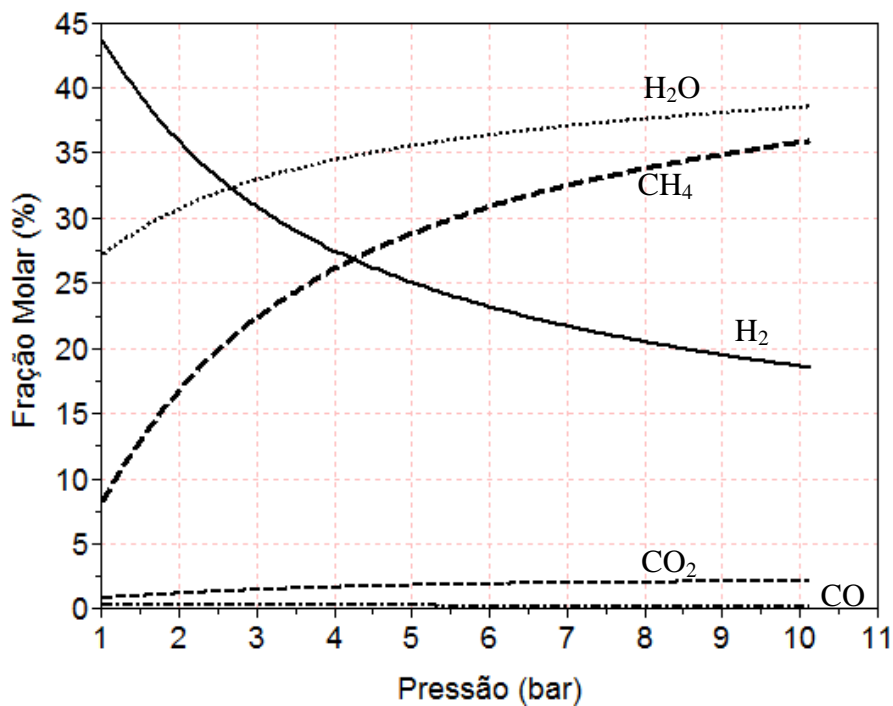


Figura 16 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor em função da pressão do reator, razão  $H_2O/CH_4 = 1$  e  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$ .

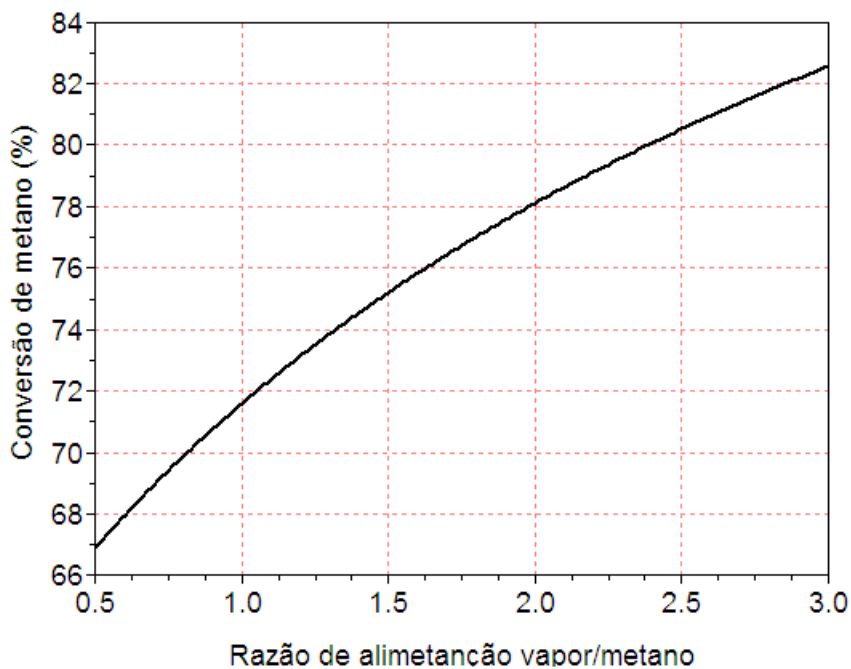


Figura 17 – Conversão de  $CH_4$  como função da razão  $H_2O/CH_4$ ,  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = 1\text{ atm}$ .

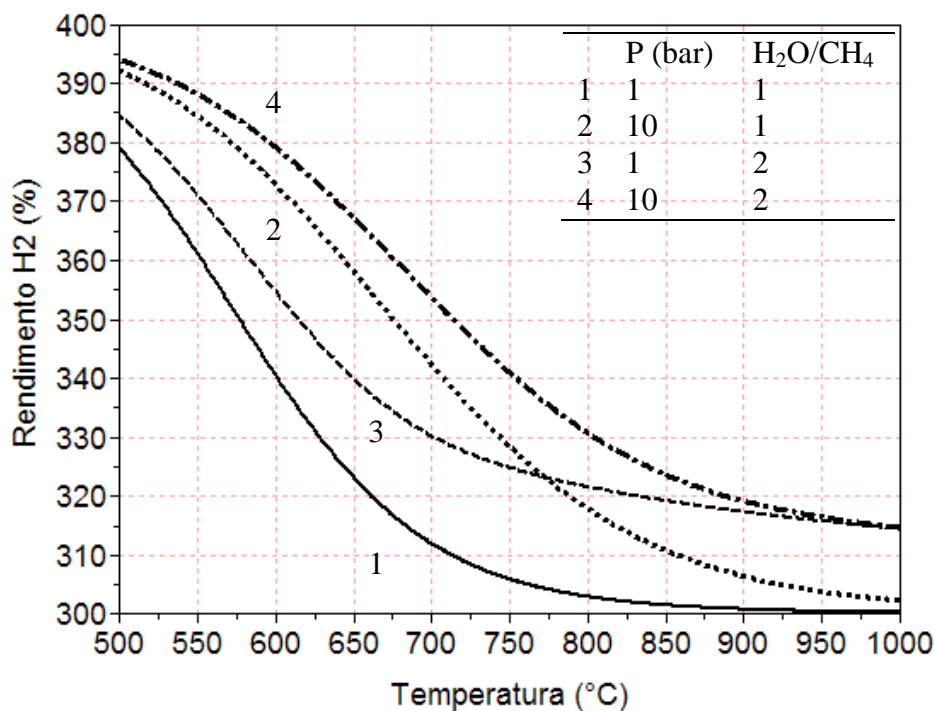


Figura 18 – Rendimento de H<sub>2</sub> em função da temperatura do reator.

A razão H<sub>2</sub>/CO aumenta exponencialmente com a diminuição da temperatura, e tem maiores valores para maiores pressões e maiores razões H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> na alimentação, ou seja, a seletividade é favorecida pelo aumento da pressão e da razão de alimentação (ver Figura 19).

O aumento da temperatura favorece a conversão de metano, mas desfavorece o rendimento de hidrogênio e a razão de H<sub>2</sub>/CO, sendo possível verificar a existência de uma faixa de operação ótima para o processo de reforma a vapor, o que pode ser em função da reação de deslocamento gás d'água.

A Figura 20 mostra a simulação da composição de equilíbrio da reforma a vapor do metano, simulada nas mesmas condições apresentadas por Lutz et al. (2003), através do método ML, porém agora desconsiderando o efeito de mistura (ver Equação 3.12). A consideração da interação entre os gases, ou seja, a aplicação da regra de mistura, não apresenta variações significativas na composição de equilíbrio dos produtos reacionais.

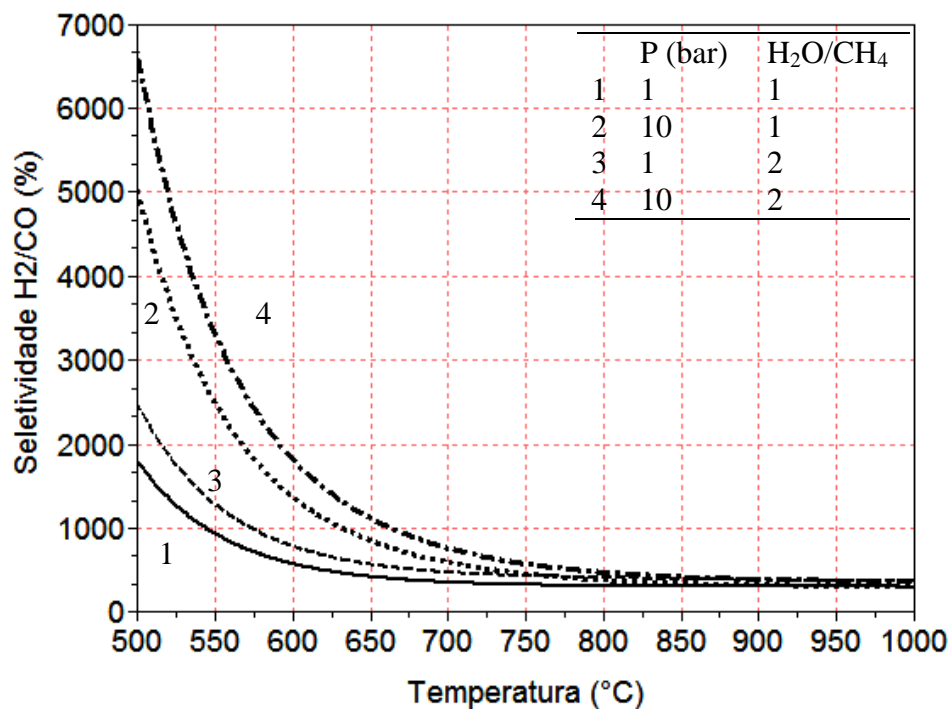


Figura 19 – Seletividade de H<sub>2</sub> em relação a CO (razão H<sub>2</sub>/CO) em função da temperatura do reator.

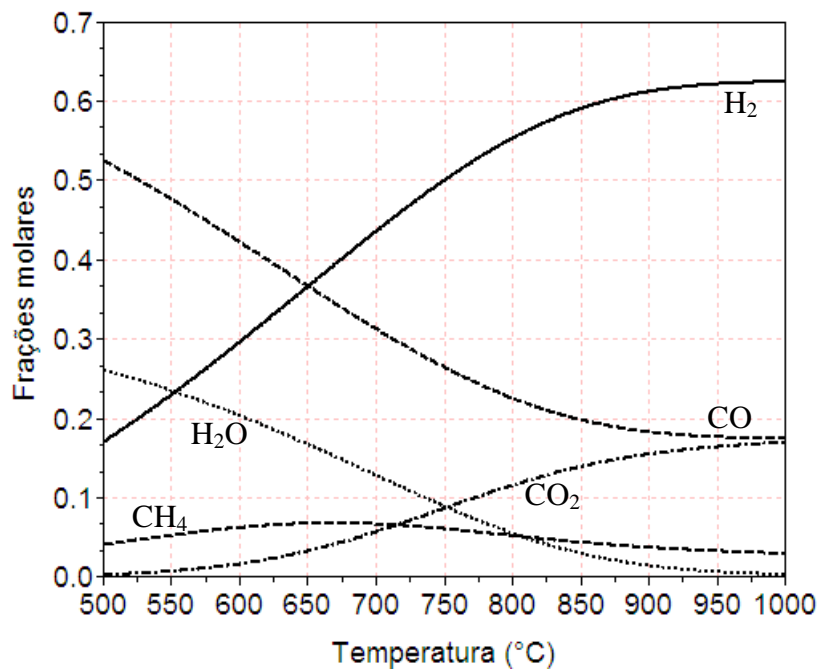


Figura 20 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano em função da temperatura, sem considerar regra de mistura, razão H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> = 2 e P = 10 atm.



A Figura 21 apresenta a variação das constantes de equilíbrio das reações, em função da temperatura, consideradas na reforma a vapor do metano, reações estas consideradas por Xu e Froment (1989), Equações 2.4 e 2.5, reescritas a seguir:

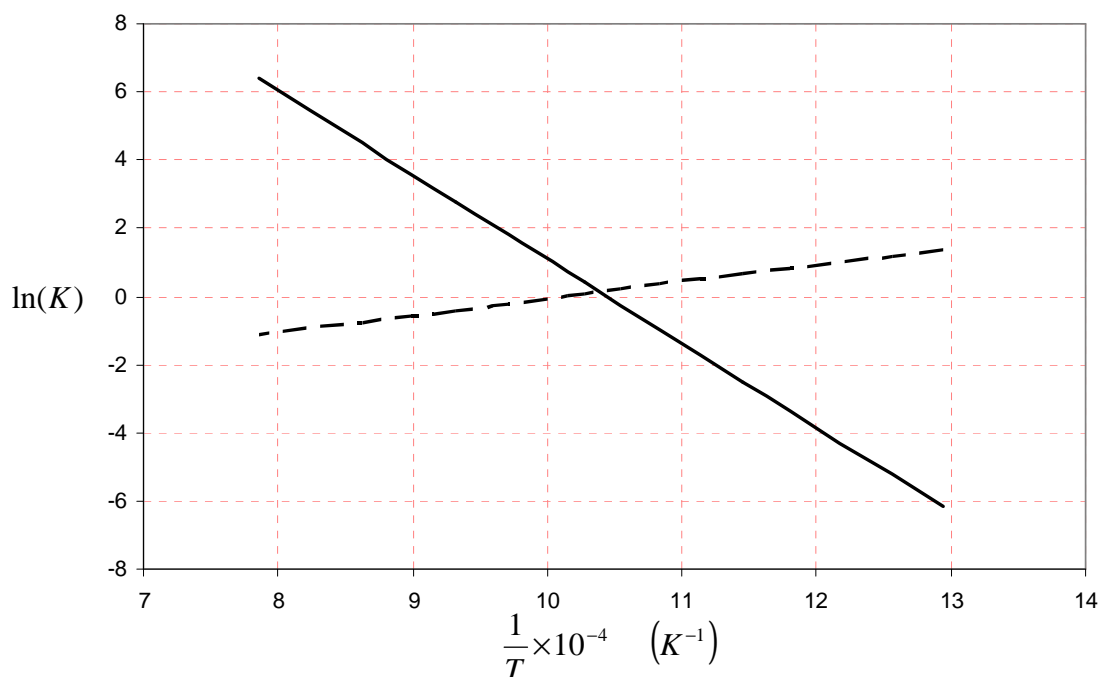


Figura 21 – Constantes de equilíbrio das reações consideradas na reforma a vapor do metano em função da temperatura.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados da composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano, simulados para uma faixa de temperatura de 500 a 1000 °C, através dos dois métodos (ML e ACE) e, apresentam também a validação destes resultados simulados, através da comparação com dados da literatura, apresentados por Lutz et al. (2003) e Seo et al. (2002), Tabela 6 e 7, respectivamente.

A primeira validação é feita através da comparação com dados simulados por Lutz et al. (2003), a partir do *software* CHEMKIN, juntamente com o programa para cálculo de equilíbrio químico Stanjan,

para uma razão  $H_2O/CH_4 = 2$  e  $P = 10$  atm (Tabela 6). O erro relativo médio obtido entre os resultados deste trabalho (método ACE) e os de Lutz et al. (2003) é de 7,21%, enquanto que o erro relativo médio para o método ML é de 7,68%.

Uma segunda validação dos resultados simulados é através da mesma análise feita com os dados simulados por Seo et al. (2002), os quais utilizam o *software* Aspen Plus<sup>TM</sup> para o cálculo da composição de equilíbrio e uma razão  $H_2O/CH_4 = 1$  e  $P = 1$  bar (Tabela 7). Desta vez, o erro relativo médio entre os resultados obtidos pelo método ACE e os dados daquele autor é de 24,85%, enquanto que o erro relativo médio referente ao método ML é de 24,89%. Os dados apresentados por Seo et al. (2002) são passíveis de questionamento pelo fato de os autores apresentarem fração molar de carbono sólido como forma de avaliação da deposição de carbono, sendo que este se encontra na fase sólida.

Outra validação para a reforma a vapor é o cálculo das taxas intrínsecas das reações, taxas estas desenvolvidas por Xu e Froment (1989), Equações 2.10 a 2.13, reescritas a seguir:

$$R_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}^{3,5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_{II}} \right) \frac{1}{\Omega^2}$$

$$R_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2,5}} \left( P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_I} \right) \frac{1}{\Omega^2}$$

$$R_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_{III}} \right) \frac{1}{\Omega^2}$$

$$\Omega = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

É importante ressaltar que ambos os *softwares*, Aspen Plus<sup>TM</sup> e CHEMKIN, utilizados respectivamente pelos autores, Seo et al. (2002) e Lutz et al. (2003), utilizam o método ML para o cálculo da composição de equilíbrio. Ambos os autores apresentam seus resultados na forma gráfica, por isso, utilizou-se o *software* ScanIt para a obtenção dos dados das Tabelas 6, 7 e 9. O *software* ScanIt pode ser encontrado no sítio: <http://www.amsterchem.com/scanit.html>.

*Tabela 6 – Resultados da simulação da composição de equilíbrio para a reforma a vapor do metano e comparação com os dados de Lutz et al. (2003).*

Condições operacionais	Componentes	500 °C			600 °C			700 °C			800 °C		
		Simulação		Autor	Simulação		Autor	Simulação		Autor	Simulação		Autor
		ML	ACE		ML	ACE		ML	ACE		ML	ACE	
<b>Lutz et al. (2003)</b> H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 2 P = 10 atm	CH <sub>4</sub>	0,267	0,260	0,260	0,210	0,202	0,203	0,133	0,126	0,126	0,058	0,054	0,050
	H <sub>2</sub> O	0,537	0,524	0,524	0,434	0,420	0,421	0,322	0,309	0,314	0,230	0,222	0,222
	CO	0,002	0,002	0,004	0,015	0,016	0,015	0,055	0,056	0,061	0,114	0,115	0,115
	CO <sub>2</sub>	0,037	0,041	0,038	0,059	0,063	0,061	0,065	0,068	0,065	0,051	0,053	0,050
	H <sub>2</sub>	0,157	0,173	0,174	0,282	0,299	0,300	0,425	0,441	0,434	0,547	0,556	0,563

Condições operacionais	Componentes	900 °C			1000 °C		
		Simulação		Autor	Simulação		Autor
		ML	ACE		ML	ACE	
<b>Lutz et al. (2003)</b> H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 2 P = 10 atm	CH <sub>4</sub>	0,015	0,013	0,015	0,003	0,00	0,004
	H <sub>2</sub> O	0,185	0,181	0,184	0,175	0,17	0,176
	CO	0,154	0,154	0,153	0,169	0,16	0,168
	CO <sub>2</sub>	0,036	0,038	0,038	0,029	0,03	0,027
	H <sub>2</sub>	0,610	0,614	0,61	0,624	0,62	0,625

*Tabela 7 – Resultados da simulação da composição de equilíbrio para a reforma a vapor do metano e comparação com os dados de Seo et al. (2002).*

Condições operacionais	Componentes	500 °C			600 °C			700 °C			800 °C		
		Simulação		Autor	Simulação		Autor	Simulação		Autor	Simulação		Autor
		ML	ACE		ML	ACE		ML	ACE		ML	ACE	
<b>Seo et al. (2002)</b> H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 1 P = 1 bar	CH <sub>4</sub>	0,320	0,317	—	0,194	0,192	0,137	0,079	0,078	0,055	0,027	0,026	0,018
	H <sub>2</sub> O	0,249	0,245	—	0,132	0,128	0,151	0,054	0,053	0,064	0,019	0,019	0,018
	CO	0,019	0,019	—	0,090	0,091	0,059	0,185	0,185	0,155	0,229	0,229	0,224
	CO <sub>2</sub>	0,071	0,072	—	0,062	0,063	0,046	0,025	0,025	0,023	0,007	0,007	0,004
	H <sub>2</sub>	0,341	0,347	—	0,522	0,526	0,525	0,657	0,659	0,652	0,718	0,719	0,716

Condições operacionais	Componentes	900 °C			1000 °C		
		Simulação		Autor	Simulação		Autor
		ML	ACE		ML	ACE	
<b>Seo et al. (2002)</b> H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> = 1 P = 1 bar	CH <sub>4</sub>	0,009	0,009	0,004	0,004	0,00	0,000
	H <sub>2</sub> O	0,007	0,007	0,004	0,003	0,00	0,000
	CO	0,243	0,243	0,242	0,247	0,24	0,246
	CO <sub>2</sub>	0,002	0,002	0,000	0,001	0,00	0,000
	H <sub>2</sub>	0,729	0,739	0,739	0,745	0,74	0,748

Os valores das taxas simuladas são demonstradas na Tabela 8 como função da temperatura, para uma pressão de 1 bar e uma razão de alimentação de 1 mol de metano para 1 mol de vapor. A partir da ordem de grandeza dos resultados obtidos, é possível afirmar o equilíbrio termodinâmico pelo fato de a taxa intrínseca possuir um valor considerado nulo.

*Tabela 8 – Cálculo da taxa intrínseca das reações da reforma a vapor do metano, em equilíbrio termodinâmico, como função da temperatura, razão  $H_2O/CH_4 = 1$  e  $P = 1$  bar.*

$T$ (°C)	$R_1$	$R_2$	$R_3$
500 °C	$0,3606984.10^{-23}$	$- 0,5261105.10^{-23}$	$0,0348980.10^{-23}$
600 °C	$0,5693952.10^{-20}$	$- 0,6477444.10^{-20}$	$0,0205064.10^{-20}$
700 °C	$1,8621472.10^{-18}$	$- 2,3851926.10^{-18}$	$0,023217.10^{-18}$

#### **4.1.1- Simulação termodinâmica da reforma a vapor do metano considerando formação de Carbono sólido**

Uma segunda simulação termodinâmica foi realizada, considerando-se a formação de  $C_{(sólido)}$  nos produtos da reação de reforma a vapor.

A Figura 22 apresenta a simulação da composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor, considerando-se a presença de  $C_{(sólido)}$  no sistema reagido. É possível notar que a fração molar de  $H_2$ , após considerar a formação de coque, foi em torno de 75%, sendo a mesma fração molar de  $H_2$  apresentada na Figura 12 (simulada desconsiderando a formação de  $C_{(sólido)}$ ).

A Figura 23 mostra a variação da deposição de carbono sólido (formação de coque) como função da razão de alimentação de  $H_2O/CH_4$ , sendo notória uma menor quantidade de formação de coque para uma maior razão de vapor/metano, demonstrando conformidade com o comportamento esperado, uma vez que a literatura reporta que a alimentação de vapor auxilia na prevenção de coque.

A Figura 24 apresenta a variação da deposição de carbono com a temperatura, numa faixa de 500 a 1000 °C, para uma razão de alimentação de  $H_2O/CH_4$  igual a 1, demonstrando que existe uma faixa operacional (500 a 650 °C), na qual a formação de carbono sólido é favorecida, o que justifica o fato de o processo da reforma a vapor do metano ser realizada a temperaturas superiores à esta faixa, para diminuir a formação de coque.

A Figura 25 apresenta a variação da quantidade de deposição de carbono em função da pressão, numa faixa de 1 a 11 bar, para uma temperatura de 500 °C e uma razão de alimentação de  $H_2O/CH_4$  igual a 1, demonstrando que o aumento da pressão diminui a formação de coque.

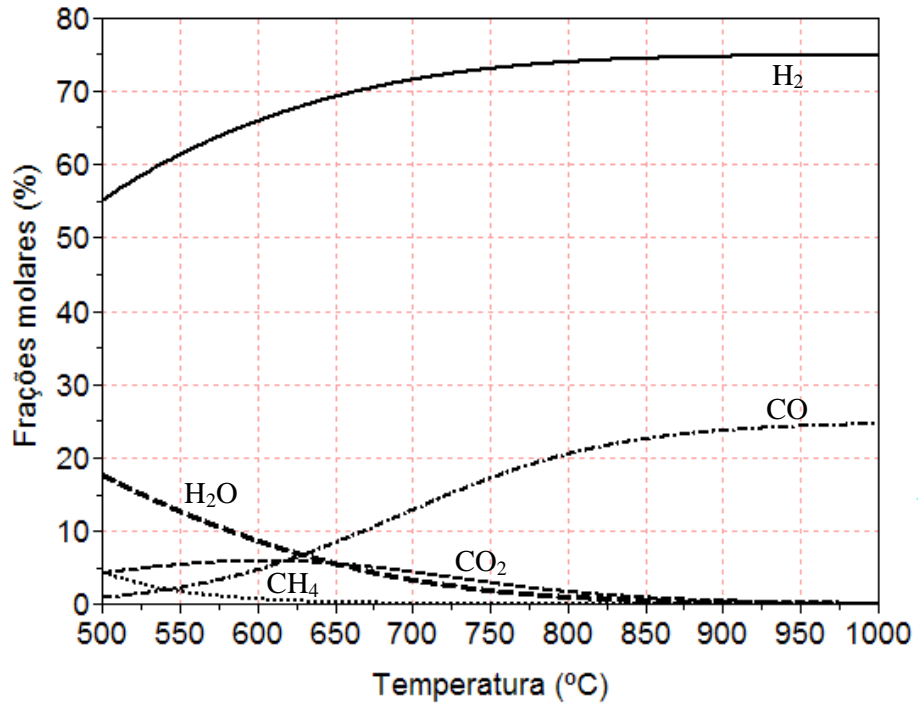


Figura 22 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do metano, considerando a presença de  $C_{(sólido)}$ .  $P = 1$  bar e razão  $H_2O/CH_4 = 1$ .

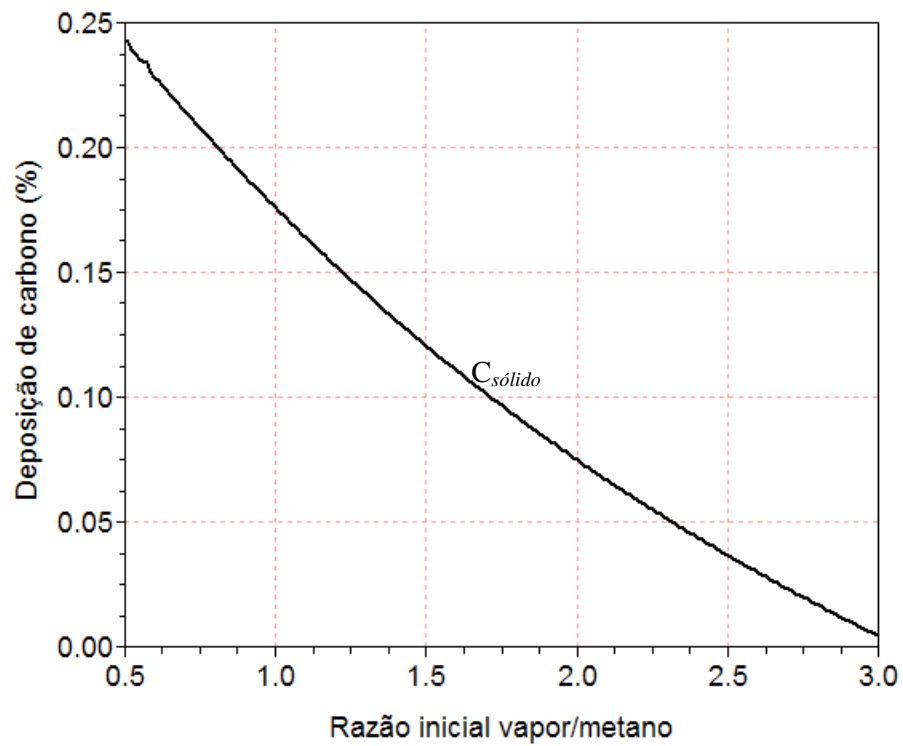


Figura 23 – Fração molar de deposição de carbono em função da razão de  $H_2O/CH_4$  inicial,  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$  e  $P = 1\text{ atm}$ .

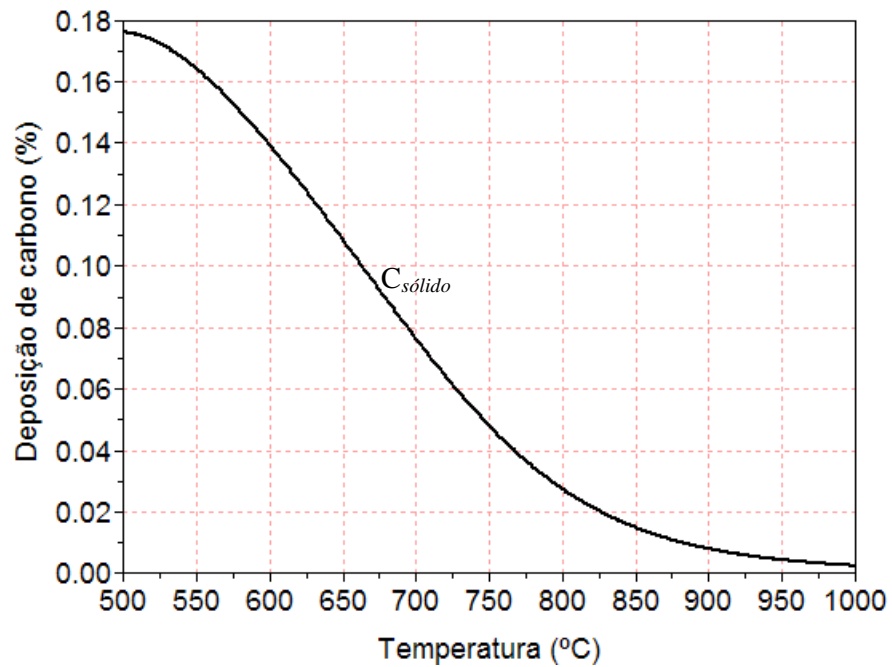


Figura 24 – Deposição de carbono como função da temperatura,  $P = 1\text{ atm}$  e razão inicial de  $H_2O/CH_4 = 1$ .

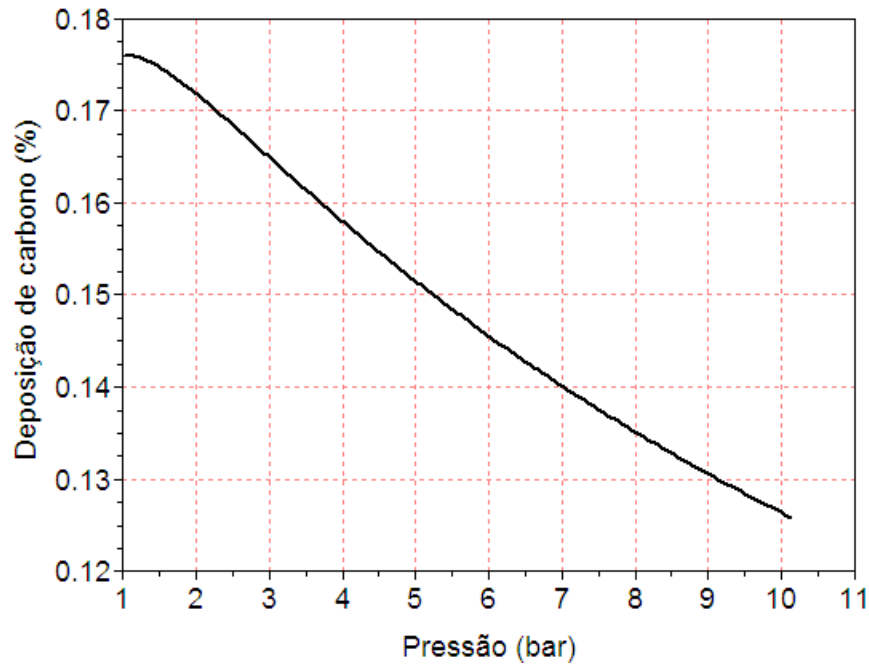


Figura 25 – Deposição de carbono como função da pressão,  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e razão inicial de  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 1$ .

#### **4.2- Simulação termodinâmica da reforma seca do metano**

Para as simulações da reforma seca do metano, através do método ML, são consideradas as seguintes espécies:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , em concordância com os autores Akpan et al. (2007).

A consideração de nitrogênio na mistura é em função de que a maioria dos autores reportam a presença de inerte,  $\text{N}_2$ , para a diluição do sistema reacional. Akpan et al. (2007) consideram uma alimentação de inerte,  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 2:2:1$ . A Figura 26 apresenta resultados do método ML, assumindo interação entre os gases para uma alimentação de  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 2:2:1$ ,  $P = 1\text{ atm}$ .



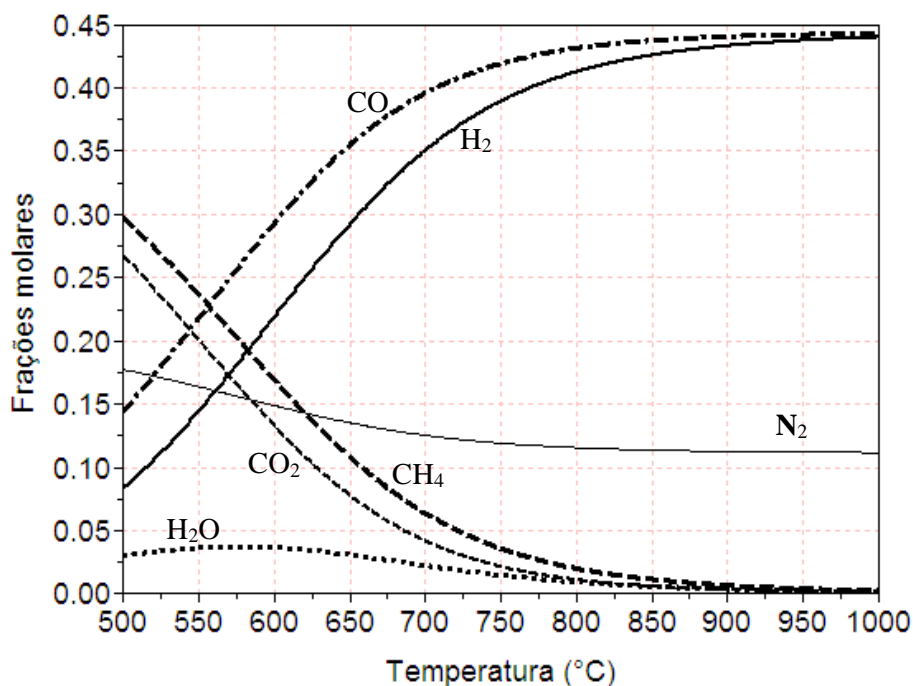


Figura 26 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma seca do metano em função da temperatura do reator.  $P = 1 \text{ atm}$ , razão  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 2:2:1$ .

Como pode ser observado na Figura 27, o rendimento de  $\text{H}_2$  no processo de reforma seca é diretamente proporcional à temperatura, assim como à fração de  $\text{N}_2$  (inerte) na alimentação.

É interessante comparar o rendimento de  $\text{H}_2$  dos processos de reforma a vapor e seca, pois na reforma a vapor o rendimento de  $\text{H}_2$  é desfavorecido pelo aumento da temperatura, e no caso da reforma seca ele é favorecido. Esse comportamento contrário pode ser explicado através da análise das reações envolvidas em cada processo, pois, na reforma a vapor do metano considera-se a reação de deslocamento gás d'água (ver Equação 2.5) e, na reforma seca, considera-se a reação de deslocamento gás d'água inversa (ver Equação 2.27).

A partir da Figura 28 é possível verificar o aumento da razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  com o aumento da temperatura no processo de reforma seca do metano.

A Figura 29 apresenta a seletividade ou razão de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  para a reforma seca do metano, demonstrando que o aumento da temperatura acarreta o aumento da seletividade de  $\text{H}_2$  em relação ao  $\text{CO}_2$ , uma vez que este é consumido na reforma seca.

A Figura 30 apresenta a simulação da conversão de equilíbrio do metano no processo de reforma seca, numa faixa de temperatura de 500 a 1000 °C para as mesmas condições operacionais da simulação da composição de equilíbrio, apresentadas na Figura 26. É possível

verificar o favorecimento da conversão de  $\text{CH}_4$  em função da temperatura, sendo que a elevação da temperatura do reator de 600 a 800 °C aumenta a conversão de  $\text{CH}_4$  de 43 a 91 %.

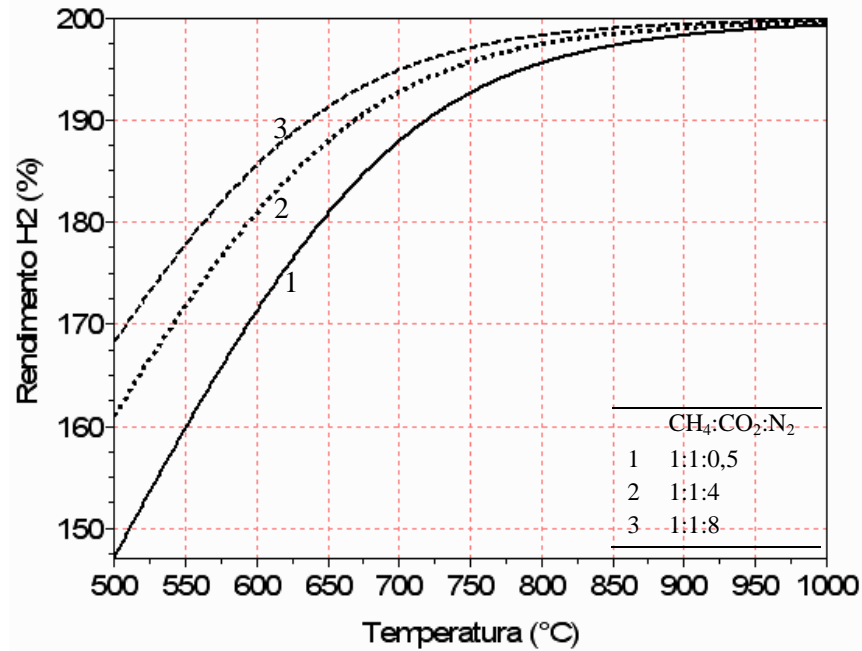


Figura 27 – Rendimento de  $\text{H}_2$  em função da temperatura do reator para a reforma seca do metano.

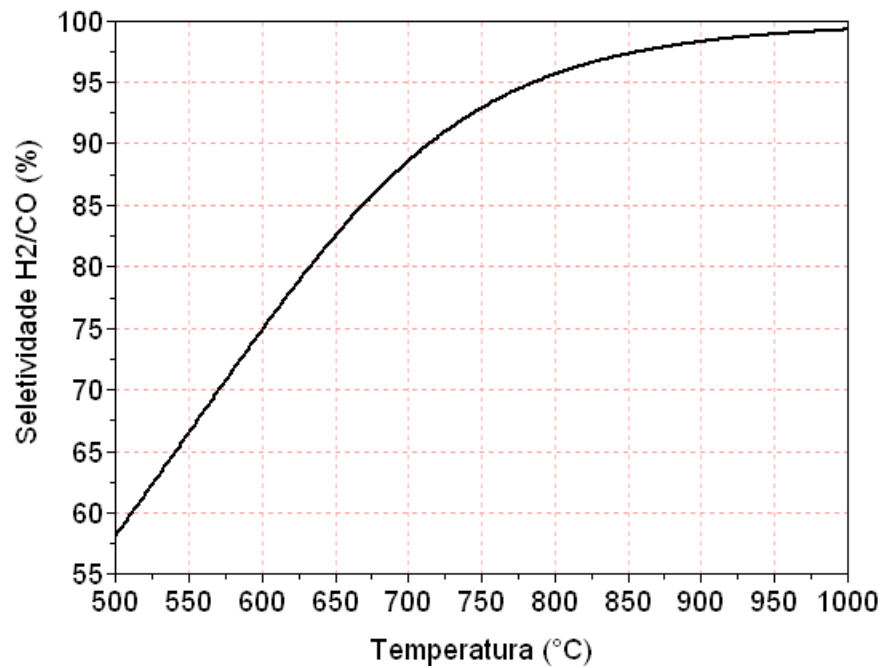


Figura 28 – Seletividade ou razão  $\text{H}_2/\text{CO}$  em função da temperatura do reator,  $P = 1$  atm, razão  $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{N}_2 = 2:2:1$ .

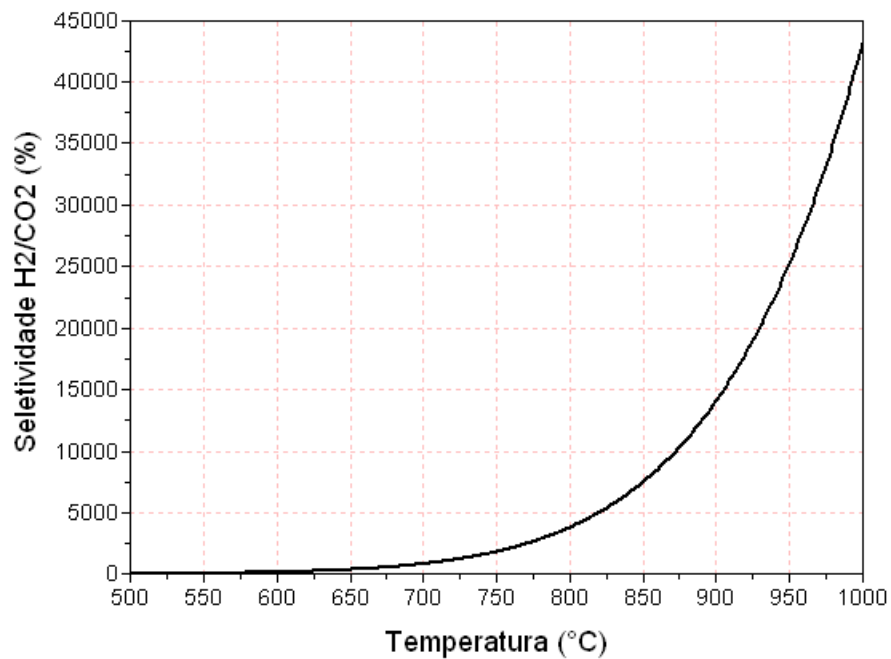


Figura 29 – Seletividade ou razão de H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> em função da temperatura do reator para o processo de reforma seca, P = 1 atm, razão CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub>:N<sub>2</sub> = 2:2:1.

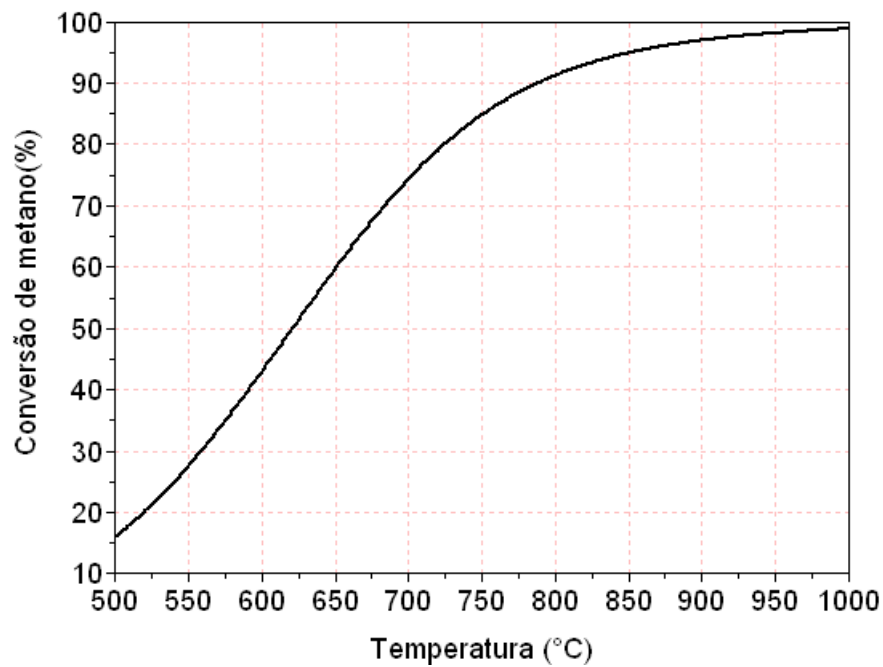
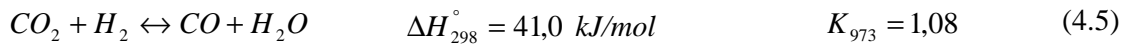
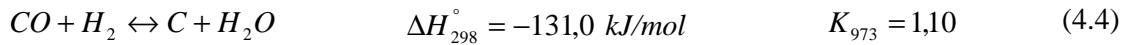
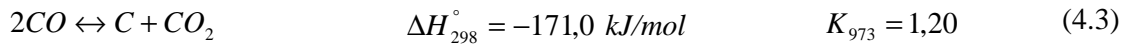
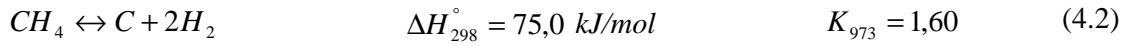
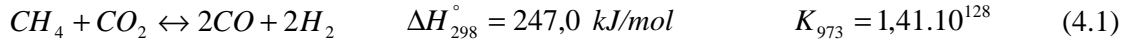
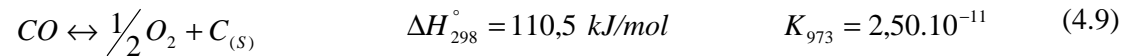
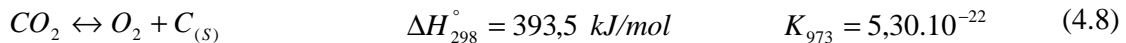
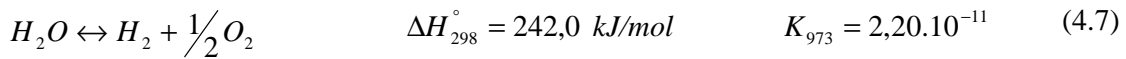
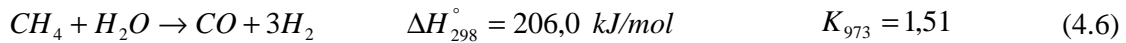


Figura 30 – Conversão de metano em função da temperatura do reator para a reforma seca.

Para as simulações através do método ACE, a análise do sistema reacional foi feita, primeiramente, a partir do trabalho de Zhang et al. (2007), os quais apresentam uma análise termodinâmica envolvendo a avaliação das constantes de equilíbrio das seguintes reações:



Assim, através das espécies envolvidas na reforma seca do metano e se considerando as possíveis reações envolvidas, tem-se, além das reações acima descritas, as seguintes reações:



A Tabela 9 apresenta a matriz de coeficientes estequiométricos das reações possíveis, para o cálculo do número máximo de linhas linearmente independentes, através do *rank* da matriz. Para tornar a matriz da Tabela 9 quadrada, adicionou-se colunas de valores nulos, totalizando duas colunas de zeros, o que levou a um determinante igual a zero e ao *rank* da matriz igual a quatro, ambos calculados no software Scilab. A partir do valor do *rank* da matriz, foi possível confirmar a existência de, no máximo, quatro reações linearmente independentes, dentre as nove possíveis.

Tabela 9 – Matriz dos coeficientes estequiométricos das possíveis reações consideradas na reforma seca do metano.

<i>Espécies</i>	<i>CH<sub>4</sub></i>	<i>CO<sub>2</sub></i>	<i>CO</i>	<i>H<sub>2</sub>O</i>	<i>H<sub>2</sub></i>	<i>O<sub>2</sub></i>	<i>C</i>
<i>Reações</i>							
<b>1</b>	-1	-1	2	0	2	0	0
<b>2</b>	-1	0	0	0	2	0	1
<b>3</b>	0	1	-2	0	0	0	1
<b>4</b>	0	0	-1	1	-1	0	1
<b>5</b>	0	-1	1	1	-1	0	0
<b>6</b>	-1	0	1	-1	3	0	0
<b>7</b>	0	0	0	-1	1	1/2	0
<b>8</b>	0	-1	0	0	0	1	1
<b>9</b>	0	0	-1	0	0	1/2	1

Ao se analisar o sistema acima, percebe-se que existem equações linearmente dependentes, sendo estas:

$$\text{Equação 4.1} + \text{Equação 4.2} - \text{Equação 4.4} = \text{Equação 4.5}$$

$$\text{Equação 4.3} + \text{Equação 4.8} = 2.(\text{Equação 4.9})$$

Através da análise da ordem de grandeza das constantes de equilíbrio das reações a uma temperatura de 700 °C (973 K), é notória a dificuldade de se utilizar a reação de reforma seca, pois esta possui uma constante de equilíbrio com ordem de grandeza muito elevada,  $K \approx 10^{128}$ , assim como é possível notar que as reações de decomposição de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO, (Equações 4.7, 4.8 e 4.9, respectivamente), também não são propícias para representar o sistema reacional, devido ao fato de possuírem constantes com ordem de grandeza muito baixas, quando comparadas com as demais reações do sistema.

Uma vez que a deposição de coque não foi considerada no processo de reforma seca do metano, as reações com formação de C<sub>(sólido)</sub> podem ser desconsideradas (Equações 4.2, 4.3 e 4.4, respectivamente).

Dessa forma, as reações que melhor representam o processo de reforma seca são as mesmas consideradas na reforma a vapor do metano, as reações apresentadas por Xu e Froment (1989), porém com uma razão de alimentação de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e inerte (N<sub>2</sub>).

Os resultados das simulações, pelos métodos ML e ACE, da análise termodinâmica da reforma seca do metano são apresentados na Tabela 10, e a validação das simulações da composição de equilíbrio para a reforma seca é feita através da variação da conversão de equilíbrio do metano com a temperatura, apresentada por Akpan et al. (2007). O erro relativo

médio entre os resultados deste trabalho (método ACE) e os dados apresentados por Akpan et al. (2007) é igual a 6,32%, sendo que o erro relativo médio para o método ML é de 6,40%.

*Tabela 10 – Comparação entre os dados simulados e da literatura para a conversão de equilíbrio da reforma seca do metano.*

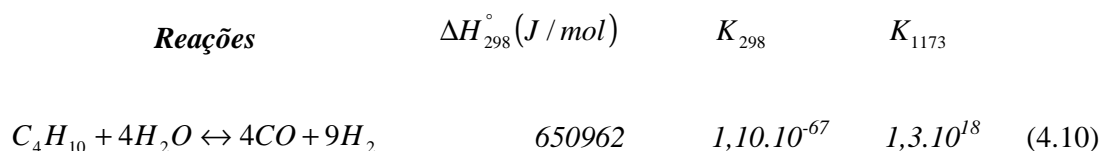
Condições operacionais	Conv. (%)	400 °C			500 °C			600 °C		
		Simulação		Autor	Simulação		Autor	Simulação		Autor
		ML	ACE		ML	ACE		ML	ACE	
<b>Akpan et al. (2007)</b>										
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 2:2:1	CH <sub>4</sub>	3,96	3,95	3,38	16,02	16,02	15,8	43,01	43,10	45,1
P = 1 atm										

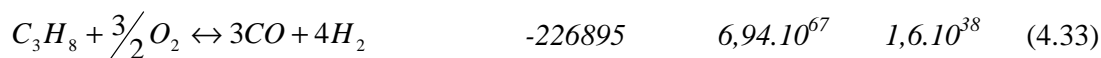
Condições operacionais	Conv. (%)	700 °C			800 °C			900 °C		
		Simulação		Autor	Simulação		Autor	Simulação		Autor
		ML	ACE		ML	ACE		ML	ACE	
<b>Akpan et al. (2007)</b>										
CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> = 2:2:1	CH <sub>4</sub>	74,43	74,59	77,8	91,24	91,35	93,2	96,96	97,01	—
P = 1 atm										

### 4.3- Reforma a vapor do GLP

A análise termodinâmica do GLP foi realizada através do método das constantes de equilíbrio, método ACE. Inicialmente, considerando-se as possíveis reações envolvidas na reforma a vapor do GLP, incluindo as reações de decomposição e de formação de compostos provenientes do craqueamento destes, assim como as possíveis reações de formação de carbono sólido. Considerou-se também a possibilidade das reações de oxidação parcial do GLP, pelo fato de reações de decomposição, tais como a decomposição de H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> e CO, formarem O<sub>2</sub>. As reações são apresentadas a seguir, pelas Equações 4.10 a 4.33, juntamente com a variação da entalpia padrão de formação à 298 K,  $\Delta H_{f,298}^{\circ}$ , as constantes de equilíbrio calculadas a temperaturas de 298 K e 1173 K (900 °C), temperatura esta considerada nos testes catalíticos da reforma a vapor dos autores Laosiripojana e Assabumrungrat (2006).



$C_3H_8 + 3H_2O \leftrightarrow 3CO + 7H_2$	498559	$5,04.10^{-53}$	$7,1.10^{12}$	(4.11)
$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-41166	$1,03.10^5$	$4,3.10^{-1}$	(4.12)
$C_4H_{10} \leftrightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	94480	$4,83.10^{-10}$	$1,1.10^3$	(4.13)
$C_4H_{10} \leftrightarrow C_4H_8 + H_2$	125250	$5,93.10^{-16}$	14,0	(4.14)
$C_3H_8 \leftrightarrow C_2H_4 + CH_4$	82670	$3,90.10^{-8}$	$2,5.10^3$	(4.15)
$C_3H_8 \leftrightarrow C_3H_6 + H_2$	124390	$7,01.10^{-16}$	13,0	(4.16)
$C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$	136330	$2,66.10^{-18}$	1,7	(4.17)
$C_2H_4 \leftrightarrow CH_4 + C_{(s)}$	-127030	$6,84.10^{20}$	$1,7.10^4$	(4.18)
$C_4H_{10} \leftrightarrow 5H_2 + 4C_{(s)}$	125790	$1,25.10^{-3}$	$3,4.10^{13}$	(4.19)
$C_4H_8 \leftrightarrow 4H_2 + 4C_{(s)}$	540	$2,11.10^{12}$	$2,5.10^{12}$	(4.20)
$C_3H_8 \leftrightarrow 4H_2 + 3C_{(s)}$	104680	$5,55.10^{-5}$	$2,6.10^9$	(4.21)
$C_3H_6 \leftrightarrow 3H_2 + 3C_{(s)}$	-19710	$7,91.10^{10}$	$2,1.10^8$	(4.22)
$C_2H_6 \leftrightarrow 3H_2 + 2C_{(s)}$	83820	$2,62.10^{-6}$	$2,4.10^5$	(4.23)
$C_2H_4 \leftrightarrow 2H_2 + 2C_{(s)}$	-52510	$9,87.10^{11}$	$1,4.10^5$	(4.24)
$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C_{(s)}$	74520	$1,44.10^{-9}$	7,9	(4.25)
$CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C_{(s)}$	-131293	$1,03.10^{16}$	$7,2.10^{-2}$	(4.26)
$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow 2H_2O + C_{(s)}$	-90127	$1,00.10^{11}$	$1,7.10^{-1}$	(4.27)
$2CO \leftrightarrow CO_2 + C_{(s)}$	-172459	$1,07.10^{21}$	$3,1.10^{-2}$	(4.28)
$H_2O \leftrightarrow H_2 + \frac{1}{2}O_2$	241818	$8,99.10^{-41}$	$3,6.10^{-9}$	(4.29)
$CO_2 \leftrightarrow O_2 + C_{(s)}$	393509	$8,08.10^{-70}$	$2,1.10^{-18}$	(4.30)
$CO \leftrightarrow \frac{1}{2}O_2 + C_{(s)}$	110525	$9,28.10^{-25}$	$2,6.10^{-10}$	(4.31)
$C_4H_{10} + 2O_2 \leftrightarrow 4CO + 5H_2$	-316310	$1,68.10^{93}$	$7,8.10^{51}$	(4.32)



A partir da matriz dos coeficientes estequiométricos das vinte e quatro reações, foi possível calcular o determinante e o *rank* da matriz, obtendo-se um determinante igual a zero e um *rank* igual a dez, ambos calculados no *software* Scilab. A partir do valor do *rank* da matriz, foi possível confirmar a existência de, no máximo, dez reações linearmente independentes, dentre as vinte e quatro possíveis.

O cálculo das constantes de equilíbrio das vinte e quatro reações possíveis foi realizado com o intuito de se escolher as dez reações que representem o sistema reacional da reforma do GLP, pois através da avaliação da ordem de grandeza das constantes de equilíbrio a uma determinada temperatura, torna-se possível escolher reações com *Ks* de ordem de grandeza próximos, ou se arranjar (somar ou subtrair) as equações de tal forma que, matematicamente, o sistema de equações algébricas não-lineares, seja de mais fácil convergência.

Uma primeira justificativa para se eliminar algumas reações do sistema, é o fato de a literatura reportar que espécies como buteno (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>) e propileno (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) não são produtos da reforma do GLP. Os autores Laosiripojana e Assabumrungrat (2006) apresentam como produtos (que contém carbono) da reforma a vapor do GLP as seguintes espécies: C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>.

No caso das reações de oxidação parcial do butano e do propano (Equações 4.32 e 4.33), além de possuírem *Ks* com ordem de grandeza muito elevadas, quando comparadas com as demais reações possíveis, sabe-se que, pelo fato de não se alimentar oxigênio no processo de reforma a vapor, não há oxigênio suficiente para que estas reações ocorram no sistema reacional.

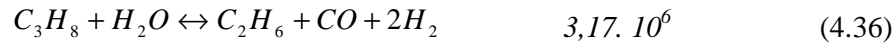
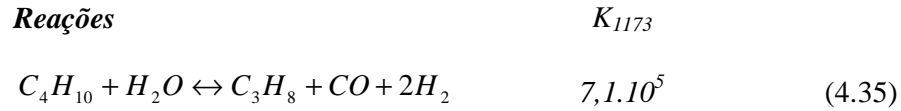
A reação de decomposição da água, Equação 4.29, foi desconsiderada do sistema em função de possuir uma constante de equilíbrio muito baixa quando comparada com as demais, sendo assim, uma reação desfavorável.

A partir destas justificativas fundamentadas na avaliação da ordem de grandeza das constantes de equilíbrio e nas possíveis espécies presentes na reforma a vapor do GLP, as seguintes reações (Equações 4.14, 4.16, 4.20, 4.22, 4.29, 4.32 e 4.33) foram retiradas do sistema reacional.

Desta forma, algumas das dezesseis reações foram rearranjadas com o intuito de se considerar reações com produção de gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>), assim como reações que resultem da quebra de hidrocarbonetos maiores em hidrocarbonetos menores, de tal forma que



as nove reações que constituem o sistema possuam constantes de equilíbrio de mesma ordem de grandeza. O sistema com as sete reações linearmente independentes, juntamente com as constantes de equilíbrio calculadas na temperatura de 900 °C (1173 K), são apresentados a seguir:



Assim, para as simulações da reforma a vapor do GLP, considerou-se as seguintes espécies:  $C_4H_{10}$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  e  $H_2$ .

Para estas reações que representam o sistema (Equações 4.35 a 4.41), as constantes de equilíbrio foram calculadas a partir das variações da energia livre de Gibbs,  $\Delta G_{JR}$ , corrigidas com as variações das capacidades caloríficas dos componentes de cada reação,  $\Delta Cp_R^\circ$ , a partir da Equação 3.34 (ver Capítulo 3).

A Figura 31 apresenta as constantes de equilíbrio das reações do sistema adotado, Equações 4.35 a 4.43, para uma composição do GLP de 50% de butano e 50% de propano, com suas respectivas constantes de equilíbrio,  $K_1$  a  $K_7$ , em função da temperatura.

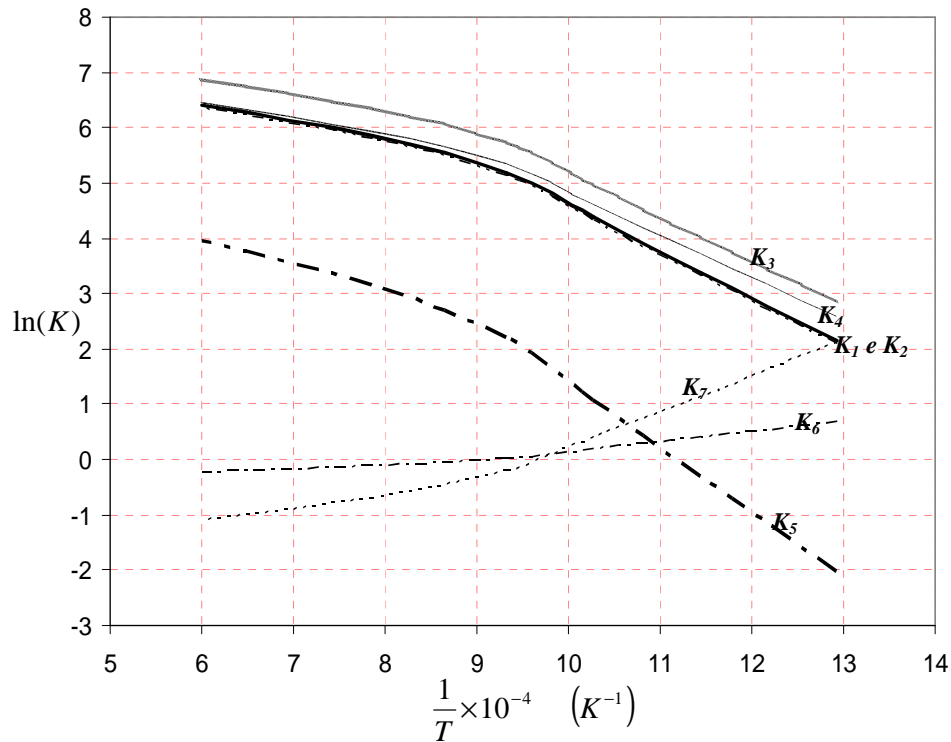


Figura 31 – Constantes de equilíbrio para o sistema reacional da reforma a vapor do GLP em função da temperatura (sistema com 7 reações).

#### 4.3.1- Simulação da reforma a vapor do GLP: composição do GLP (50% butano e 50% propano)

A Figura 32 apresenta os resultados obtidos a partir das simulações implementadas no *software* proprietário Maple 8, através do método ACE, da composição de equilíbrio dos produtos da reforma do GLP em função da temperatura, numa faixa de 600 a 1000 °C. As simulações foram feitas para uma alimentação de 0,5 mols de propano; 0,5 mols de butano e 3,5 mols de água (alimentação estequiométrica). É notório que o aumento da temperatura favorece a produção de gás de síntese (CO + H<sub>2</sub>), o que confirma o comportamento esperado, uma vez que as reações de reforma são fortemente endotérmicas (ver Equações 4.35 a 4.41).

Para a simulação da composição de equilíbrio da reforma a vapor do GLP considerou-se as fugacidades de cada componente igual a um,  $\hat{f}_i \cong 1$ , pelo fato de a temperatura ser elevada e a pressão ser atmosférica.

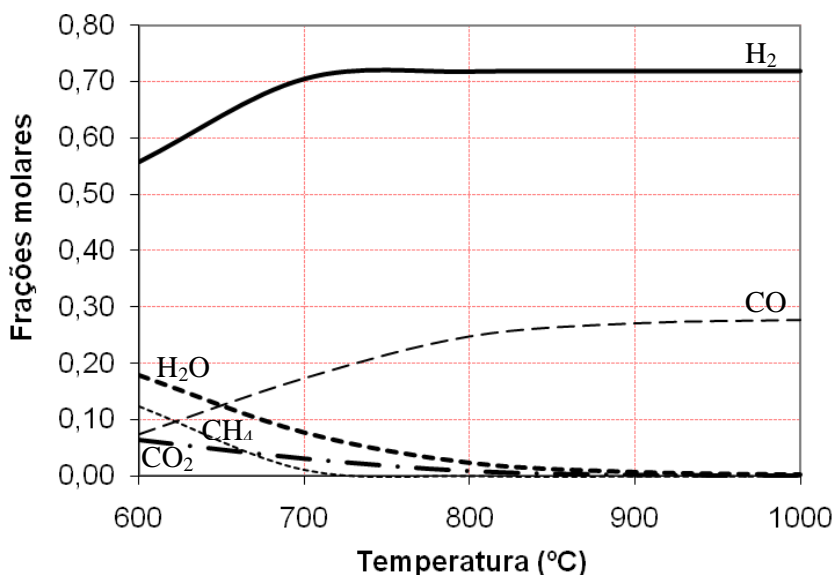


Figura 32 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP.  
 $P = 1 \text{ atm}$  e razão  $C_3H_8:C_4H_{10}:H_2O = 0,5:0,5:3,5$ .

A partir da Tabela 11 é possível visualizar a variação da composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP (50% de butano e 50% de propano) em função da temperatura para a razão de alimentação estequiométrica de GLP/H<sub>2</sub>O.

É notório o decréscimo da composição de equilíbrio com o aumento da temperatura para os hidrocarbonetos maiores, os quais estão sendo consumidos (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). Nota-se também a diminuição da composição de equilíbrio do CH<sub>4</sub> e do CO<sub>2</sub>, sendo que o metano, apesar de ser produto das reações de craqueamento do C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e do C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (Equações 4.37 e 4.38), o metano é consumido na reação de reforma a vapor (Equação 4.39), a qual é bastante favorável ao aumento da temperatura, como discutido nos resultados da reforma do metano; e o CO<sub>2</sub>, apesar de ser produzido na reação de deslocamento gás d'água, esta é desfavorecida com o aumento da temperatura, uma vez que se trata de uma reação exotérmica (Equação 2.5).

O aumento da composição de equilíbrio de H<sub>2</sub> e CO, e a diminuição da de H<sub>2</sub>O, se devem ao aumento da produção de gás de síntese a partir das reações de reforma dos hidrocarbonetos e do consumo de água pelo fato de o processo de reforma ser a vapor.

Tabela 11 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP em função da temperatura.  $P = 1 \text{ atm}$  e alimentação de 3,5 mols de  $\text{H}_2\text{O}$ .

	$T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	1,103059E-15	6,360423E-17	1,813661E-18	7,041530E-20	4,24032E-21
$\text{C}_3\text{H}_8$	2,043642E-11	1,335167E-12	5,004654E-14	2,467452E-15	1,81402E-16
$\text{C}_2\text{H}_6$	1,506975E-06	1,445554E-07	9,100732E-09	7,185475E-10	8,03650E-11
$\text{C}_2\text{H}_4$	8,257259E-08	4,769725E-08	1,543411E-08	4,811121E-09	1,71283E-09
$\text{CH}_4$	1,234417E-01	1,168454E-02	8,650668E-04	7,912849E-05	1,00041E-05
$\text{CO}_2$	6,466263E-02	3,121999E-02	8,888050E-03	2,098383E-03	5,62297E-04
$\text{CO}$	7,437434E-02	1,740031E-01	2,481626E-01	2,714184E-01	2,77333E-01
$\text{H}_2$	5,583941E-01	7,059112E-01	7,187618E-01	7,194672E-01	7,19730E-01
$\text{H}_2\text{O}$	1,791256E-01	7,718093E-02	2,332242E-02	6,936924E-03	2,36431E-03

Não se avaliou o efeito da pressão, pois como as reações do sistema ocorrem com aumento do número de mols, o aumento da pressão desfavorece a produção de  $\text{H}_2$ .

Como comentado anteriormente, existe uma grande dificuldade na reforma do GLP, que é a degradação do catalisador devido à deposição de carbono proveniente da decomposição de hidrocarbonetos, especialmente a temperaturas elevadas (Laosiripojana e Assabumrungrat (2006)).

A Figura 33 apresenta o número de mols de carbono sólido depositado em função da temperatura operacional, numa faixa de 600 a 1000  $^\circ\text{C}$ , para pressão atmosférica e alimentação estequiométrica. Sendo notável que o aumento da temperatura, principalmente para temperaturas acima de 700  $^\circ\text{C}$ , favorece a diminuição do depósito de coque.

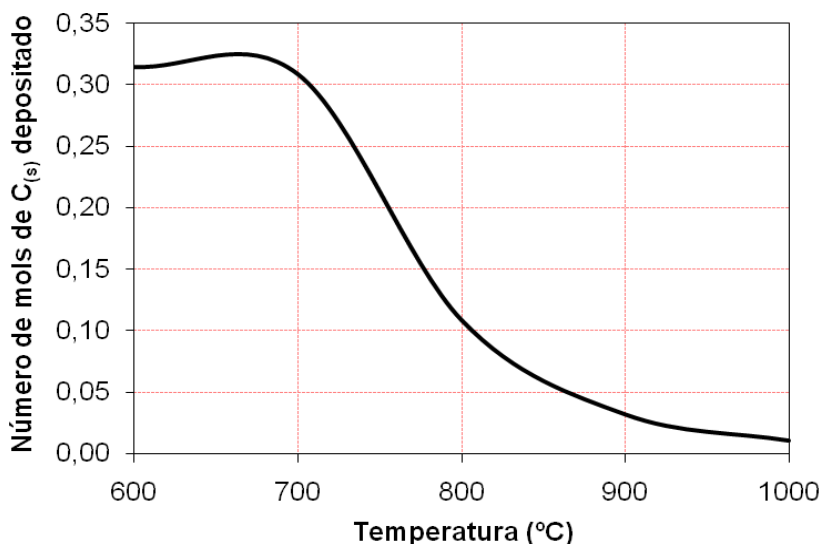


Figura 33 – Deposição de carbono sólido da reforma a vapor do GLP em função da temperatura.  $P = 1 \text{ atm}$  e alimentação de 3,5 mols de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 4.3.2- Simulação da reforma a vapor do GLP: composição média do GLP na cidade de Uberlândia

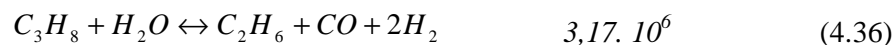
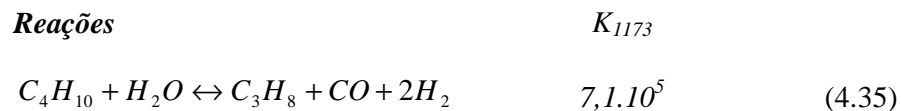
Uma segunda simulação foi realizada considerando uma aproximação da composição média do GLP que chega à cidade de Uberlândia. A Tabela 12 mostra uma análise cromatográfica dos constituintes do GLP, realizada pela Petrobras.

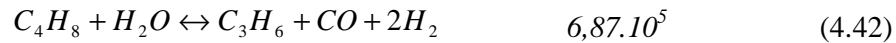
*Tabela 12 – Composição média do GLP na cidade de Uberlândia, fonte Petrobras (2009).*

COMPONENTE	AMOSTRA 1	AMOSTRA 2	AMOSTRA 3	AMOSTRA 4	AMOSTRA 5	MÉDIA	DESV. PAD
Etano	1,69	1,39	1,16	1,35	1,52	1,42	0,1977
Eteno	0,14	0,06	0,09	0,15	0,14	0,12	0,0391
Propano	18,21	16,96	18,75	16,98	17,74	17,73	0,7788
Propeno	23,47	23,85	22,54	27,75	26,36	24,79	2,1746
Isobutano	15,85	16,85	16,29	13,32	12,75	15,01	1,8502
N-butano	16,16	15,31	16,34	12,29	12,95	14,61	1,8724
Buteno-2-trans	6,03	6,45	6,03	6,60	6,53	6,33	0,2772
Buteno-1	5,74	6,18	5,97	6,33	6,52	6,15	0,3044
Isobuteno	8,46	8,38	8,61	10,32	10,77	9,31	1,1434
Buteno-2-cis	3,99	4,20	3,89	4,37	4,21	4,13	0,1911
Isopentano	0,09	0,19	0,15	0,32	0,21	0,19	0,0850
Butadieno-1,3	0,17	0,18	0,18	0,22	0,30	0,21	0,0539

Para as simulações desta segunda análise termodinâmica considerou-se as seguintes frações que compõem o GLP alimentado, frações aproximadas, em concordância com a Tabela 12: 0,30 mols de butano; 0,27 mols de buteno; 0,18 mols de propano; 0,25 mols de propeno e 3,57 mols de água (alimentação estequiométrica).

Pelo fato de se considerar a alimentação dos hidrocarbonetos insaturados,  $C_4H_8$  e  $C_3H_6$ , considerou-se as reações destes com o vapor d'água. Assim, o sistema reacional da reforma do GLP, considerado na seção anterior, reescrito abaixo, foi acrescido de duas reações (Equações 4.42 e 4.43):





A Figura 34 apresenta a variação das constantes de equilíbrio do sistema reacional da reforma a vapor do GLP, considerando-se a presença dos hidrocarbonetos insaturados, assim o sistema apresentado na Figura 31, é acrescido das duas últimas reações acima, demonstrando as ordens de grandeza das constantes de equilíbrio das nove reações linearmente independentes,  $K_1$  a  $K_9$ .

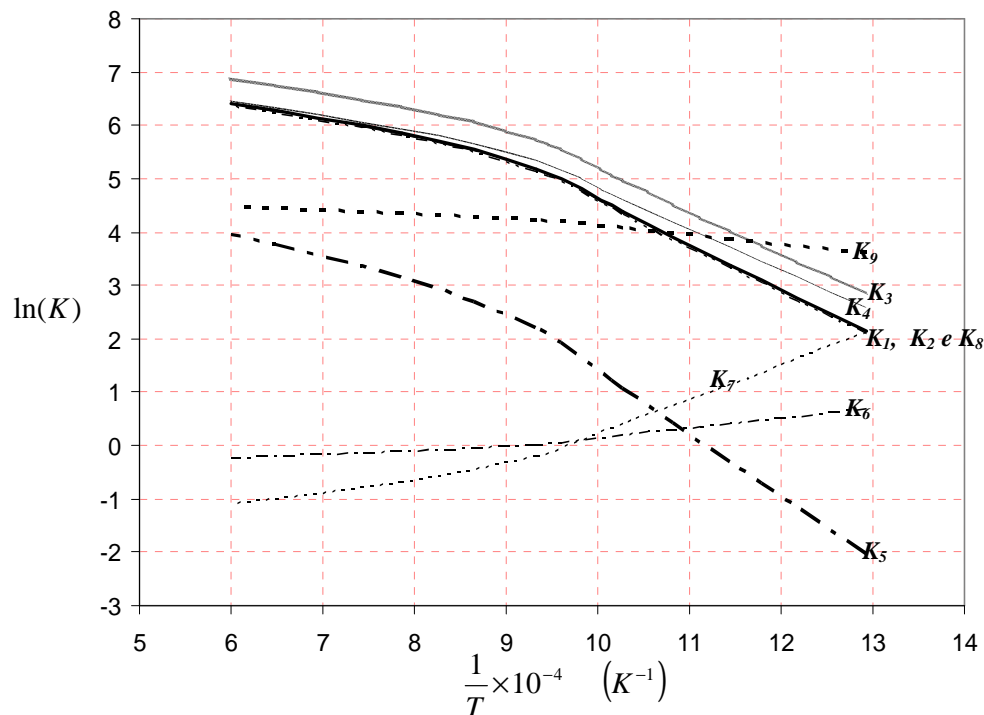


Figura 34 – Constantes de equilíbrio para o sistema reacional da reforma a vapor do GLP considerando a presença de insaturados, em função da temperatura.

A Figura 35 apresenta os resultados obtidos a partir das simulações implementadas no software proprietário Maple 8, através do método ACE, da composição de equilíbrio dos produtos da reforma do GLP considerando a presença de insaturados, em função da temperatura, numa faixa de 600 a 1000 °C. As simulações foram feitas para uma alimentação

de 0,30 mols de butano; 0,27 mols de buteno; 0,18 mols de propano; 0,25 mols de propeno e 3,57 mols de água (alimentação estequiométrica). Observa-se que a composição de equilíbrio é afetada significativamente pela temperatura, sendo que o comportamento das frações molares das espécies envolvidas no sistema reacional segue a mesma tendência da simulação anterior, sendo ambas as simulações coerentes com o comportamento esperado.

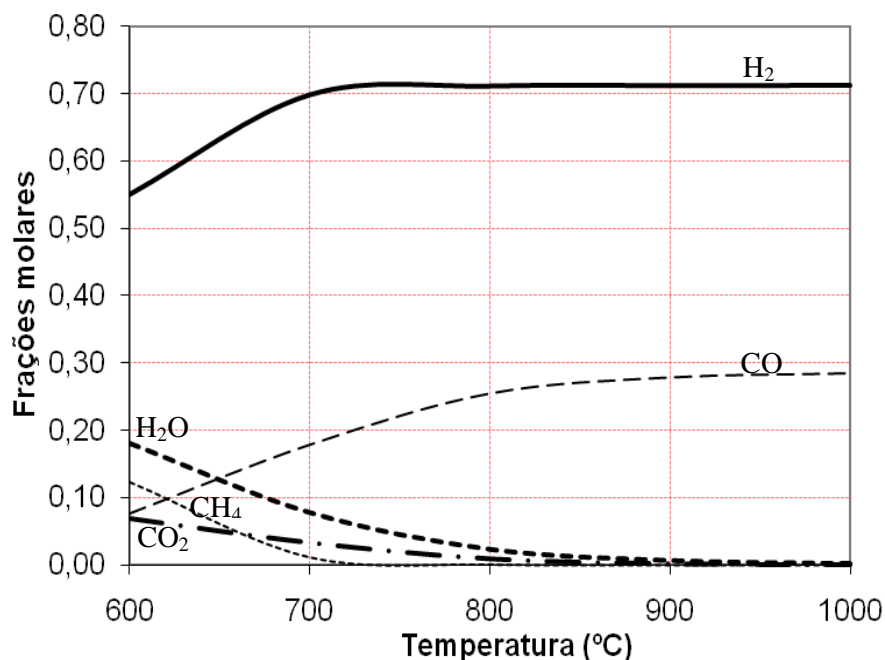


Figura 35 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP.  $P=1\text{ atm}$  e razão estequiométrica de alimentação de  $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}$ .

A partir da Tabela 13 visualiza-se os resultados obtidos através da simulação da composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP (30% de butano, 27% de buteno, 18% de propano e 25% de propeno) em função da temperatura para a razão de alimentação estequiométrica de  $\text{GLP}/\text{H}_2\text{O}$ . Verificou-se que a consideração dos hidrocarbonetos insaturados contidos no GLP alimentado não afeta significativamente a composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor.

A Figura 36 mostra o número de mols de carbono sólido depositado, em função da temperatura, resultante da simulação para a reforma a vapor do GLP considerando a presença de insaturados. Ao se comparar a quantidade de coque formado da Figura 36 e da Figura 33, nota-se que a consideração dos hidrocarbonetos insaturados na composição do GLP propicia uma maior formação de coque, cerca de 4,34 vezes a mais.

Tabela 13 – Composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP em função da temperatura.  $P = 1 \text{ atm}$  e alimentação de 3,57 mols de  $\text{H}_2\text{O}$ .

	$T = 600 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 800 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 900 \text{ }^\circ\text{C}$	$T = 1000 \text{ }^\circ\text{C}$
$\text{C}_4\text{H}_{10}$	4,50950E-15	3,42654E-16	1,25195E-17	6,141308E-19	4,61855E-20
$\text{C}_3\text{H}_8$	8,47254E-11	7,26802E-12	3,48961E-13	2,173764E-14	1,99578E-15
$\text{C}_4\text{H}_8$	2,50783E-15	9,49634E-16	1,52751E-16	2,595513E-17	5,55338E-18
$\text{C}_3\text{H}_6$	4,65061E-11	1,97292E-11	4,14356E-12	8,891563E-13	2,31154E-13
$\text{C}_2\text{H}_6$	1,48431E-06	1,43712E-07	9,05675E-09	7,15126E-10	7,99834E-11
$\text{C}_2\text{H}_4$	1,93226E-08	8,66025E-09	2,19215E-09	5,40924E-10	1,54209E-10
$\text{CH}_4$	1,23299E-01	1,17376E-02	8,69598E-04	7,95481E-05	1,00572E-05
$\text{CO}_2$	6,82287E-02	3,28407E-02	9,35055E-03	2,20779E-03	5,91577E-04
$\text{CO}$	7,63976E-02	1,78462E-01	2,54537E-01	2,78404E-01	2,84463E-01
$\text{H}_2$	5,50632E-01	6,98618E-01	7,11561E-01	7,12264E-01	7,12535E-01
$\text{H}_2\text{O}$	1,81441E-01	7,83411E-02	2,36819E-02	7,04423E-03	2,40084E-03

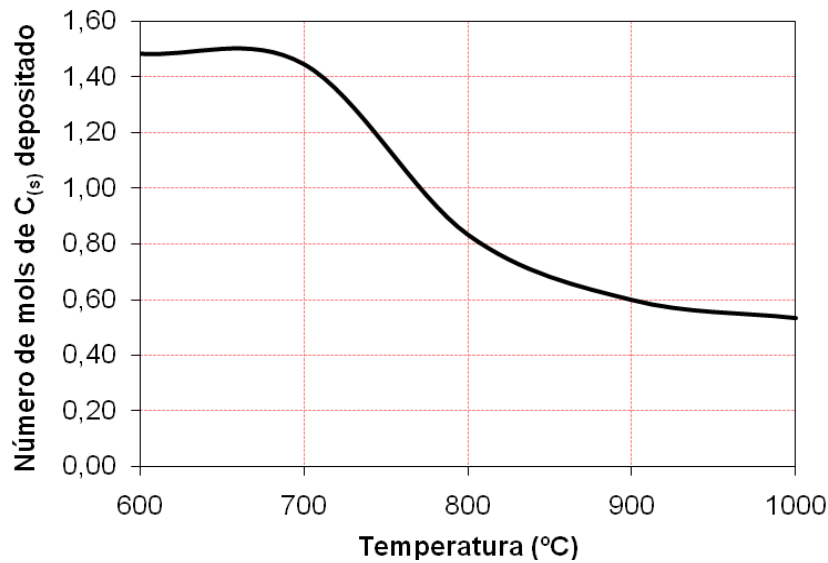


Figura 36 – Deposição de carbono sólido da reforma a vapor do GLP em função da temperatura.  $P = 1 \text{ atm}$  e alimentação de 3,57 mols de  $\text{H}_2\text{O}$ .

A Tabela 14 explicita a quantidade de carbono depositado para as duas composições do GLP consideradas nas simulações da análise termodinâmica, para a temperatura de 900 °C (1173 K) sendo possível verificar que a consideração dos hidrocarbonetos insaturados resulta em um aumento da deposição de carbono e em uma redução de 1,3683 mols na produção de hidrogênio.



*Tabela 14 – Comparação da quantidade de carbono depositado, do número de mols de H<sub>2</sub> produzido e do número total de mols no produto gasoso das composições do GLP alimentado, T = 900 °C.*

	<i>Número de mols de C<sub>(s)</sub></i>	<i>Razão C<sup>formado</sup>/C<sup>alimentado</sup></i>	<i>Número de mols de H<sub>2</sub> produzido</i>	<i>Número total de mols formados no produto gasoso</i>
<i>GLP(50%-50%)</i>	<i>0,11094</i>	<i>0,03129</i>	<i>8,912</i>	<i>12,387</i>
<i>GLP (insaturados)</i>	<i>0,59715</i>	<i>0,1673</i>	<i>7,544</i>	<i>10,5912</i>

Então, a partir das simulações da composição de equilíbrio, através do método da avaliação das constantes de equilíbrio, assim como a avaliação da formação de carbono sólido no processo de reforma a vapor do GLP foi possível verificar a influência da composição de entrada do GLP. Para estas condições, o aumento de compostos insaturados aumentou significativamente a deposição de carbono sólido.

Em trabalhos futuros, seria interessante verificar o efeito do excesso de água na alimentação, uma vez que a alimentação de vapor em excesso auxilia na prevenção de formação de coque.

## CAPÍTULO 5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1- Conclusões

- ✓ As composições de equilíbrio dos processos de reforma a vapor e reforma seca foram calculadas como função da temperatura operacional através de dois métodos distintos, método dos multiplicadores de Lagrange e o método da avaliação das constantes de equilíbrio, demonstrando a grande influência da temperatura no cálculo das frações de equilíbrio, pois estas aumentam com o aumento da temperatura;
- ✓ A conversão de equilíbrio de  $\text{CH}_4$  foi calculada para os dois processos de reforma do metano, sendo significativamente influenciada pela temperatura, demonstrando comportamento diretamente proporcional ao aumento da temperatura;
- ✓ O rendimento de  $\text{H}_2$  foi avaliado para ambos os processos de reforma do metano, destacando-se que na reforma a vapor de  $\text{CH}_4$  o rendimento de  $\text{H}_2$  diminui com o aumento da temperatura e, para a reforma seca de  $\text{CH}_4$  o rendimento de  $\text{H}_2$  é diretamente proporcional ao aumento da temperatura;
- ✓ A seletividade de  $\text{H}_2/\text{CO}$  foi avaliada para os dois processos de reforma do metano e foi possível verificar que, para a reforma a vapor, o aumento da temperatura causa um decréscimo na seletividade, sendo que para a reforma seca, a seletividade  $\text{H}_2/\text{CO}$  é diretamente proporcional ao aumento da temperatura;
- ✓ Foi possível validar os resultados obtidos pelas simulações termodinâmicas das reformas a vapor e seca do metano, implementadas no *software* livre Scilab, através da comparação com dados da literatura, dados estes também de simulação, porém a partir de *softwares* proprietários;

- ✓ Para a reforma a vapor do metano foi possível validar os resultados obtidos também através do cálculo da taxa intrínseca do sistema reacional;
- ✓ Para a reforma a vapor do GLP, as constantes de equilíbrio das reações consideradas no sistema, para o método da avaliação das constantes de equilíbrio, foram avaliadas, possibilitando o cálculo da composição de equilíbrio em função da temperatura (numa faixa de 600 a 1000 °C), para uma razão  $C_3H_8:C_4H_{10}:H_2O=0,5:0,5:3,5$ ;
- ✓ Foi possível calcular a composição de equilíbrio dos produtos da reforma a vapor do GLP, em função da temperatura para duas composições de alimentação do GLP, através da simulação no *software* Maple;
- ✓ Pode-se avaliar a formação de coque e constatar as condições operacionais favoráveis à diminuição da deposição de carbono sólido, considerando uma alimentação de GLP com presença de hidrocarbonetos insaturados.

## 5.2- Sugestões

- Utilizar métodos não-determinísticos para a estimativa das condições iniciais do método dos multiplicadores de Lagrange;
- Utilizar metodologia proposta por S. M. Walas para a determinação dos multiplicadores de Lagrange;
- Utilizar outros métodos para o cálculo da composição de equilíbrio com o intuito de validar os resultados simulados obtidos;
- Desenvolver experimentos para a produção de hidrogênio a partir do GLP com diferentes composições de alimentação, possibilitando a validação dos resultados simulados a partir do código implementado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, S., KRUMPELT, M. **Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cells.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2001, v. 26, p. 291-301.

AKPAN, E., SUN, Y., KUMAR, P., IBRAHIM, H., ABOUDHEIR, A., IDEM, R. **Kinetics, experimental and reactor modelling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor.** *Chem. Eng. Sci.*, 2007, v. 62, p. 4012-4024.

AMBIENTE BRASIL:

<http://www.ambientebrasil.com.br/composer.php3?base=./energia/index.html&conteudo=./energia/gasnatural.html>, acesso em 21 de novembro de 2008.

ÁVILA-NETO, C. N. **Análise termodinâmica das reformas de metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e da nafta.** *Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia (UFU)*, 2009.

AYABE, S., OMOTO, H., UTAKA, T., KIKUCHI, R., SASAKI, K., TERAOKA, Y., EGUCHI, K. **Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts.** *Applied Catalysis A*, 2003, v. 241, p. 261-269.

BOTTINO, A., COMITE, A., CAPANNELLI, G., DI FELICE, R., PINACCI, P. **Steam reforming of methane in equilibrium membrane reactors for integration in power cycles.** *Catalysis Today*, 2006, v.118, p. 214-222.

CHEN, Z., GRACE, J. R., LIM, J. C., LI, A. **Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2007.02.036.

CIPITÍ, F., PINO, L., VITA, A., LAGANA, M., RECUPERO, V. **Performance of a 5kWe fuel processor for polymer electrolyte fuel cells.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, v. 33, p. 3197-3203.

ÇAGLAYAN, B. S., ÖNSAN Z. I., AKSOYLU, A.E. **Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/ $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: II. Indirect partial oxidation of LPG.** *Catalysis Letters*, 2005, v. 102, Nos. 1-2.

CHANG, J. S., HONG, D. Y., LI, X., PARK, S. **Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane.** *Catalysis Today*, 2006, v. 115, p. 186-190.

CORBO, P., MIGLIARDINI, F. **Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, v. 32, p. 55-66.

DANTAS, S. C. **Influência do teor de níquel e efeito promotor de Ag, Fe, Pd e Pt ao catalisador Ni/CeZrO<sub>2</sub> nas reações de oxidação parcial e reforma autotérmica do metano.** *Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), 2007.*

DENBIGH, K. G. **The principles of chemical equilibrium.** 4. ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1981.

DIAS, J. A. C., ASSAF, J. M. **Autothermal reforming of methane over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals.** *Journal of Power Sources*, 2004, v. 130, p. 106-110.

DJAIDJA, A., LIBS, S., KIENNEMANN, A., BARAMA, A. **Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts.** *Catalysis Today*, 2006, v. 113, p. 194-200.

DOKUPIL, M., SPITTA, C., MATHIAK, J., BECKHAUS, P., HEINZEL, A. **Compact propane fuel processor for auxiliary power unit application.** *Journal of Power Sources*, 2006, v. 157, p. 906-913.

ELETROMECC ON LINE:

<http://m.albernaz.sites.uol.com.br/gasnatural.htm#8>,

<http://m.albernaz.sites.uol.com.br/gasnatural.htm#7>, acesso em 21 de novembro de 2008.

ESCRITORI, J. C. **Reforma autotérmica do metano em catalisadores de Ni/CeZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para a produção de hidrogênio.** *Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia (UFU), 2007.*

FAUNGNAWAKIJ, K., KIKUCHI, R., EGUCHI, K. **Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production.** *Journal of Power sources*, 2006, v.161, p. 87-94.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** 3.ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.

GALLUCCI, F., TOSTI, S., BASILE, A. **Pd–Ag tubular membrane reactors for methane dry reforming: A reactive method for CO<sub>2</sub> consumption and H<sub>2</sub> production.** *Journal of Membrane Science*, 2008, v. 317, p. 96-105.

GÖKALILER, F., ÇAGLAYAN, B. S., ÖNSAN, Z. I., AKSOYLU, A.E. **Hydrogen production by autothermal reforming of LPG for PEM fuel cell applications.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2008, v. 33, p. 1383-1391.

GROTENDORST, J., DORNSEIFFER, J. **Computer-aided modelling and simulation of the thermodynamics of steam reforming.** *Mathematics and Computers in Simulation*, 2000, v. 51, p. 451-471.

HORN, R., WILLIAMS, K. A., DEGENSTEIN, N. J., BITSCH-LARSEN, A., DALLE-NOGARE, D., TUPY, S. A., SCHMIDT, L. D. **Methane catalytic partial oxidation on autothermal Rh and Pt foam catalysts: Oxidation and reforming zones, transport effects, and approach to thermodynamic equilibrium.** *Journal of Catalysis*, 2007, v. 249, p. 380-393.

HUFF M., TORNIAINEN P. M., SCHMIDT L. D. **Partial oxidation of alkanes over nobel metal coated monoliths.** *Catalysis Today*, 1994, v. 21, p. 113-128.

IPEN: <http://www.ipen.br/sitio/>

<http://www.ipen.br/conteudo/upload/200608231154000.celula.jpg>, acesso em 31 de Julho de 2008.

LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRA, T S. **Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria.** *Journal of Power Sources*, 2006, v. 158, p. 1348-1357.

LI, B., MARUYAMA, K., NURUNNABI, M., KUNIMORI, K., TOMISHIGE, K. **Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane.** *Applied Catalysis*, 2004, v. 275, p. 157-172.

LIU, S., XU, L., XIE, S., WANG, Q., XIONG, G. **Partial oxidation of propane to syngas over nickel supported catalysts modified by alkali metal oxides and rare-earth metal oxides.** *Applied Catalysis A*, 2001, v. 211, p. 145-152.

LUTZ, A. E., BRADSHAW, R. W., KELLER, J. O., WITMER, D. E. **Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming.** *International Journal of Hydrogen Energy*, 2003, v. 28, p. 159-167.

MAILLET, T., BARBIER Jr., J., DUPREZ, D. **Reactivity of steam in exhaust gas catalysis III. Steam and oxygen/steam conversions of propane on a Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.** *Applied Catalysis B*, 1996, v. 9, p. 251-266.

O'CONNOR, A.M., SCHUURMAN, Y., ROSS J. R. H., MIRODATOS, **Transient studies of carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO<sub>2</sub> and Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** *Catalysis Today*, 2006, v. 115, p. 191-198.

PEDERNERA, M. N., PIÑA, J., BORIO, D. O. **Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming.** *Chemical Engineering Journal*, 2007, v.134, p. 138-144.

PETROBRAS:

[http://www2.petrobras.com.br/produtos\\_servicos/port/Composicao/CadeiaGLPasp](http://www2.petrobras.com.br/produtos_servicos/port/Composicao/CadeiaGLPasp), acesso em 31 de julho de 2008.

PISTONESI, C., JUAN, A., IRIGOYEN, B., AMADEO, N. **Theoretical and experimental study of methane steam reforming reactions over nickel catalyst.** *Applied Surface Science*, 2007, v. 253, p. 4427-4437.

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

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2000.

TRIMM, D. L. **Catalysts for the Control of Coking During Steam Reforming.** *Catalysis Today*, 1999, v 49, p. 3-10.

TSONOPOULOS, C., HEIDMAN, J. L. **From the virial to the cubic equation of state.** *Fluid Phase Equilibria*, 1990, v. 57, p. 261-276.

ULTRAGAZ: <http://www.ultragaz.com.br/>, acesso em 15 de julho de 2008.

XU, J., FROMENT, G. F. **Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics.** *AIChE Journal*, 1989.

YOUN, M. H., SEO, J. G., KIM, P., KIM, J. J., LEE, H. e SONG, I. K. **Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of second metal addition.** *Journal of Power sources*, 2006, v. 162, p. 1270-1274.

ZHANG, J., WANG, H., DALAI, A. K. **Development of stable bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane.** *Journal of Catalysis*, 2007, v. 249, p. 300-310.

ZHU, J., ZHANG, D., KING, K. D. **Reforming of CH<sub>4</sub> by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses.** *Fuel*, 2001, v. 80, p. 899-905.

**APÊNDICE A- PROGRAMA REFORMA A VAPOR DO METANO**  
**(MÉTODO ML - SCILAB)**

// Determination of Chemical Equilibrium Compositions of Steam Methane Reforming  
Reaction by means of Gibbs Energy Minimization

// Analysis of temperature effects in the reaction variables

// Authors: Tatiana V. Franco, Cícero N. Ávila-Neto, Lucienne L. Romanielo, Carla E.  
Hori, Adilson J. Assis\*

// \*School of Chemical Engineering – Federal University of Uberlândia – Av. João Naves  
de Ávila, 2121 – Santa Mônica – CEP: 38408-100 – Uberlândia – MG – Brazil

//-----

mode(-1);  
clc();  
clear();

// 1. Insertion of data for the reaction system

// 1.1. Data related to the molecules involved in the reaction system (SMITH et al., 2000)

for i=1:5

if i==1 then // Molecule: methane (CH<sub>4</sub>)

Tc(i)=190.6;  
Pc(i)=45.99;  
Vc(i)=98.6;  
w(i)=0.012;

elseif i==2 then // Molecule: water (H<sub>2</sub>O)

Tc(i)=647.1;  
Pc(i)=220.55;  
Vc(i)=55.9;  
w(i)=0.345;

elseif i==3 then // Molecule: carbon monoxide (CO)

Tc(i)=132.9;  
Pc(i)=34.99;  
Vc(i)=93.4;  
w(i)=0.048;



```
elseif i==4 then // Molecule: carbon dioxide (CO2)
```

```
Tc(i)=304.2;  
Pc(i)=73.83;  
Vc(i)=94;  
w(i)=0.224;
```

```
elseif i==5 then // Molecule: hydrogen (H2)
```

```
Tc(i)=33.19;  
Pc(i)=13.13;  
Vc(i)=64.1;  
w(i)=-0.216;
```

```
end
```

```
end
```

```
// 1.2. General data
```

```
R=8.31451;  
RR=83.14;  
Po=1;  
To=298.15;
```

```
// 2. Main program
```

```
// 2.1. Determination of Gibbs Free Energy of Formation (Smith et al., 2000)
```

```
function [deltaG]=ELG(T)
```

```
// ==> General form:
```

```
// Cp(i): Equation 4.25 (Smith et al., 2000)  
// Cp1(i): Equation 15.21 (Smith et al., 2000)  
// deltaG(i): Equation 15.20 (Smith et al., 2000)
```

```
// (a) Molecule: CH4
```

```
deltaHo(1)=-74520;  
deltaGo(1)=-50460;
```

```
Cp(1)=-6.567*(T-To)+((7.466e-3)/2)*(T^2-To^2)-((2.164e-6)/3)*(T^3-To^3)-  
(0.701e5)*(T^(-1)-To^(-1));
```

$Cp1(1) = -6.567 * (\log(T/To)) + (7.466e-3) * (T-To) - ((2.164e-6)/2) * (T^2-To^2) - (0.701e5/2) * (T^{(-2)}-To^{(-2)});$   
 $\Delta G(1) = (\Delta Ho(1)) - (T/To) * (\Delta Ho(1) - \Delta Go(1)) + R * (Cp(1)) - R * T * (Cp1(1));$

// (b) Molecule: H2O

$\Delta Ho(2) = -241818;$   
 $\Delta Go(2) = -228572;$

$Cp(2) = -1.5985 * (T-To) + ((0.775e-3)/2) * (T^2-To^2) - (0.1515e5) * (T^{(-1)}-To^{(-1)});$   
 $Cp1(2) = -1.5985 * (\log(T/To)) + (0.775e-3) * (T-To) - ((0.1515e5)/2) * (T^{(-2)}-To^{(-2)});$   
 $\Delta G(2) = (\Delta Ho(2)) - (T/To) * (\Delta Ho(2) - \Delta Go(2)) + R * (Cp(2)) - R * T * (Cp1(2));$

// (c) Molecule: CO

$\Delta Ho(3) = -110525;$   
 $\Delta Go(3) = -137169;$

$Cp(3) = -0.2145 * (T-To) - ((0.467e-3)/2) * (T^2-To^2) - (0.9495e5) * (T^{(-1)}-To^{(-1)});$   
 $Cp1(3) = -0.2145 * (\log(T/To)) - (0.467e-3) * (T-To) - ((0.9495e5)/2) * (T^{(-2)}-To^{(-2)});$   
 $\Delta G(3) = (\Delta Ho(3)) - (T/To) * (\Delta Ho(3) - \Delta Go(3)) + R * (Cp(3)) - R * T * (Cp1(3));$

// (d) Molecule: CO2

$\Delta Ho(4) = -393509;$   
 $\Delta Go(4) = -394359;$

$Cp(4) = 0.047 * (T-To) - ((0.232e-3)/2) * (T^2-To^2) + (0.063e5) * (T^{(-1)}-To^{(-1)});$   
 $Cp1(4) = 0.047 * (\log(T/To)) - (0.232e-3) * (T-To) + ((0.063e5)/2) * (T^{(-2)}-To^{(-2)});$   
 $\Delta G(4) = (\Delta Ho(4)) - (T/To) * (\Delta Ho(4) - \Delta Go(4)) + R * (Cp(4)) - R * T * (Cp1(4));$

// (d) Molecule: H2

$\Delta Ho(5) = 0;$   
 $\Delta Go(5) = 0;$

$Cp(5) = 3.249 * (T-To) - ((0.422e-3)/2) * (T^2-To^2) + (0.083e5) * (T^{(-1)}-To^{(-1)});$   
 $Cp1(5) = 3.249 * (\log(T/To)) - (0.422e-3) * (T-To) + ((0.083e5)/2) * (T^{(-2)}-To^{(-2)});$   
 $\Delta G(5) = (\Delta Ho(5)) - (T/To) * (\Delta Ho(5) - \Delta Go(5)) + R * (Cp(5)) - R * T * (Cp1(5));$

// (d) Molecule: C

$\Delta Ho(6) = 0;$   
 $\Delta Go(6) = 0;$

$Cp(6) = 1.771 * (T-To) - ((0.771e-3)/2) * (T^2-To^2) + (-0.867e5) * (T^{(-1)}-To^{(-1)});$   
 $Cp1(6) = 1.771 * (\log(T/To)) - (0.771e-3) * (T-To) + ((-0.867e5)/2) * (T^{(-2)}-To^{(-2)});$

```
deltaG(6)=(deltaHo(6))-(T/To)*(deltaHo(6)-deltaGo(6))+R*(Cp(6))-R*T*(Cp1(6));
```

```
endfunction
```

```
// 2.2. Introduction to Tsonopoulos correlation (1974) to determine B (Second Virial Coefficient)
```

```
function [f]=tsonopoulos(Tr)
```

```
f(1)=0.1445-0.33/Tr-0.1385/Tr^2-0.0121/Tr^3-0.000607/Tr^8;
```

```
f(2)=0.0637+0.331/Tr^2-0.423/Tr^3-0.008/Tr^8;
```

```
endfunction
```

```
// 2.3. Determination of crossed Pc, Tc and w from mixture rules to determine the Crossed Virial Coefficients: B(i,k) e B(i,j), (Tsonopoulos, 1990)
```

```
function [B]=virial(T)
```

```
for i=1:5
```

```
for j=1:5
```

```
k(i,j)=0;
```

```
Tcint(i,j)=((Tc(i)*Tc(j))^0.5)*(1-k(i,j));
```

```
Pcint(i,j)=4*Tcint(i,j)*(Pc(i)*Vc(i)/Tc(i)+Pc(j)*Vc(j)/Tc(j))/((Vc(i)^(1/3)+Vc(j)^(1/3))^3);
```

```
wint(i,j)=0.5*(w(i)-w(j));
```

```
Trint(i,j)=T/Tcint(i,j);
```

```
Tr=Trint(i,j);
```

```
exec(tsonopoulos);
```

```
B(i,j)=(RR*Tcint(i,j)/Pcint(i,j))*(f(1)+wint(i,j)*f(2));
```

```
end
```

```
end
```

```
endfunction
```

```
// 2.4. Estimation of the equilibrium composition, p. 544 (Smith et al., 2000)
```

```
function [c] = composicao(y)
```

```
// (a) Total number of atomic masses of the k-th element
```

```
Ac=No(1)+No(3)+No(4);  
Ao=No(2)+No(3)+2*No(4);  
Ah=4*No(1)+2*No(2)+2*No(5);
```

```
// (b) Estimation of fugacities of the molecules in mixture
```

```
exec(virial);
```

```
for k=1:5
```

```
for i=1:5
```

```
for j=1:5
```

```
delta(i,k)=2*B(i,k)-B(i,i)-B(k,k);  
delta(i,j)=2*B(i,j)-B(i,i)-B(j,j);  
inter(i,j)=y(i)*y(j)*(2*delta(i,k)-delta(i,j));
```

```
end
```

```
end
```

```
soma(k)=sum(inter);  
phimix(k)=exp((P/(RR*T))*(B(k,k)+0.5*soma(k)));  
fug(k)=phimix(k)*y(k)*P/Po;
```

```
end
```

```
// (c) Equations to be minimized for the molecules of the system
```

```
// ==> General form:  $c(i) = \Delta G(i) + R*T*\ln(y(i)*fug(i)*P/Po) +$   
summation(lambda(k)*a(i,k)) = 0
```

```
exec(ELG);
```

```
c(1) = deltaG(1) + R*T*log(fug(1)) + y(7) + 4*y(8); // CH4  
c(2) = deltaG(2) + R*T*log(fug(2)) + 2*y(8) + y(9); // H2O  
c(3) = deltaG(3) + R*T*log(fug(3)) + y(7) + y(9); // CO  
c(4) = deltaG(4) + R*T*log(fug(4)) + y(7) + 2*y(9); // CO2  
c(5) = deltaG(5) + R*T*log(fug(5)) + 2*y(8); // H2  
c(6) = deltaG(6) + y(7); // Solid carbon (C)
```

```
// (d) Mass balance for each element
```

```
c(7) = y(1) + y(3) + y(4) + y(6) - (Ac/y(10)); // C  
c(8) = 4*y(1) + 2*y(2) + 2*y(5) - (Ah/y(10)); // H  
c(9) = y(2) + y(3) + 2*y(4) - (Ao/y(10)); // O  
c(10) = y(1) + y(2) + y(3) + y(4) + y(5) + y(6) - 1; // Sum of the mole fractions
```

```
c = real(c);
```

```
endfunction
```

```
// 3. Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning: (a)  
temperature, (b) pressure and (c) mole fractions of the feed
```

```
// ==> Standard Operational Condition concerning the first initial guess CI(:,1), (See  
below)
```

```
Tini=773;  
Pini=1.01325;  
Noini(1)=1;  
Noini(2)=0.5;  
Noini(3)=0;  
Noini(4)=0;  
Noini(5)=0;
```

```
// ==> Initial guess for the Standard Operational Condition, (See below)
```

```
CI(:,1)=[0.1166141;0.1684016;0.0016736;0.0030501;0.4792474;0.2310131;9332.9298;231  
9.7649;211661.81;2.8380798];
```

```
// 3.1. Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning the  
temperature (from Tini to Ti)
```

```
function [CI]=temperature(T,P,No)
```

```
CIT(:,1)=CI(:,1);
```

```
for ii=1:(abs(Tini-Ti)+1)
```

```
if Ti<Tini then
```

```
T=Tini+1-ii;  
[yT,vT,infoT] = fsolve(CIT(:,ii),composicao);  
CIT(:,ii+1)=yT;
```

```
elseif Ti>=Tini then
```

```

    T=Tini-1+ii;
    [yT,vT,infoT] = fsolve(CIT(:,ii),composicao);
    CIT(:,ii+1)=yT;

end

end

CI(:,1)=CIT(:,abs(Tini-Ti)+1); // Initial guess with temperature corrected to T = Ti

endfunction

// 3.2. Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning the
pressure (from Pini to Pop)

function [CI]=pressure(T,P,No)

    CIP(:,1)=CI(:,1);
    ii=1;

    if Pop==Pini then

        CIP(:,1)=CI(:,1);
        infoP=1;

    else

        for P=Pini:((Pop-Pini)/100):Pop

            [yP,vP,infoP] = fsolve(CIP(:,ii),composicao);
            CIP(:,ii+1)=yP;
            ii=ii+1;

        end

    end

    [nl,nc]=size(CIP);
    CI(:,1)=CIP(:,nc); // Initial guess with pressure corrected to P = Pop

endfunction

```

// 3.3. Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning the mole fraction of the feed (from Noini(i) to Noop(i), i=1:7)

```
function [CI]=mols(T,P,No)
```

```
for i=1:5
```

```
// (a) Methane (CH4)
```

```
if i==1 then
```

```
if Noop(i)==Noini(i) then
```

```
    CIN1(:,1)=CI(:,1);
```

```
    infoN1=1;
```

```
else
```

```
    CIN1(:,1)=CI(:,1);
```

```
    ii=1;
```

```
    for No1=Noini(i):((Noop(i)-Noini(i))/100):Noop(i)
```

```
        No(1)=No1;
```

```
        [yN1,vN1,infoN1] = fsolve(CIN1(:,ii),composicao);
```

```
        CIN1(:,ii+1)=yN1;
```

```
        ii=ii+1;
```

```
    end
```

```
end
```

```
// (b) Water (H2O)
```

```
elseif i==2 then
```

```
if Noop(i)==Noini(i) then
```

```
    [nl,nc]=size(CIN1);
```

```
    CIN2(:,1)=CIN1(:,nc);
```

```
    infoN2=1;
```

```
else
```

```
    [nl,nc]=size(CIN1);
```

```
    CIN2(:,1)=CIN1(:,nc);
```

```
    ii=1;
```

```

for No2=Noini(i):((Noop(i)-Noini(i))/100):Noop(i)

    No(2)=No2;
    [yN2,vN2,infoN2] = fsolve(CIN2(:,ii),composicao);
    CIN2(:,ii+1)=yN2;
    ii=ii+1;

end

end

// (c) Carbon monoxide (CO)

elseif i==3 then

    if Noop(i)==Noini(i) then

        [nl,nc]=size(CIN2);
        CIN3(:,1)=CIN2(:,nc);
        infoN3=1;

    else

        [nl,nc]=size(CIN2);
        CIN3(:,1)=CIN2(:,nc);
        ii=1;

        for No3=Noini(i):((Noop(i)-Noini(i))/100):Noop(i)

            No(3)=No3;
            [yN3,vN3,infoN3] = fsolve(CIN3(:,ii),composicao);
            CIN3(:,ii+1)=yN3;
            ii=ii+1;

        end

    end

end

// (d) Carbon dioxide (CO2)

elseif i==4 then

    if Noop(i)==Noini(i) then

        [nl,nc]=size(CIN3);
        CIN4(:,1)=CIN3(:,nc);

```



```

infoN4=1;

else

[nl,nc]=size(CIN3);
CIN4(:,1)=CIN3(:,nc);
ii=1;

for No4=Noini(i):((Noop(i)-Noini(i))/100):Noop(i)

    No(4)=No4;
    [yN4,vN4,infoN4] = fsolve(CIN4(:,ii),composicao);
    CIN4(:,ii+1)=yN4;
    ii=ii+1;

end

end

// (e) Hydrogen (H2)

elseif i==5 then

if Noop(i)==Noini(i) then

[nl,nc]=size(CIN4);
CIN5(:,1)=CIN4(:,nc);
infoN5=1;

else

[nl,nc]=size(CIN4);
CIN5(:,1)=CIN4(:,nc);
ii=1;

for No5=Noini(i):((Noop(i)-Noini(i))/100):Noop(i)

    No(5)=No5;
    [yN5,vN5,infoN5] = fsolve(CIN5(:,ii),composicao);
    CIN5(:,ii+1)=yN5;
    ii=ii+1;

end

end

end
end

```

end

```
[nl,nc]=size(CIN5);
```

```
CI(:,1)=CIN5(:,nc); // Initial guess with mole fraction of the feed corrected to  
No(i)=Noop(i)
```

endfunction

```
// 4. Analysis of temperature, pressure and initial H2O/CH4 ratio effects
```

```
// ==> Choice of the effect to analyse
```

```
loops=x_choose(['Temperature';'Pressure';'Initial H2O/CH4 ratio'],['Choose the kind of  
effect to analyse']);
```

```
select loops
```

```
// 4.1. Temperature effect
```

```
case 1 then
```

```
// (a) Data related to the operational conditions
```

```
// (a.1) Insertion of the number of mols fed for each molecule
```

```
stringNoop=['CH4 =';'H2O =';'CO =';'CO2 =';'H2 ='];  
valueNoop=x_mdialog("Insert the number of mols fed for each  
molecule",stringNoop,['1';'0.5';'0';'0';'0']);
```

```
for i=1:5
```

```
Noop(i)=evstr(valueNoop(i));
```

```
end
```

```
// (a.2) Insertion of the operational pressure
```

```
stringP=["Pressure (bar) ="];  
valueP=x_mdialog("Insert the operational pressure",stringP,['1.01325']);  
Pop=evstr(valueP(1));
```

```
// (a.3) Insertion of the temperature interval in which calculations are to be made
```

```
stringintT=["Initial Temperature (K) =";"Final Temperature (K) ="];
```

```
valueintT=x_mdialog("Insert the temperature interval in which calculations are to be made",stringintT,['773';'873']);
```

```
Ti=evstr(valueintT(1));
```

```
Tf=evstr(valueintT(2));
```

```
// (b) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
```

```
// (b.1) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning the temperature (from Tini to Ti)
```

```
for i=1:5
```

```
    No(i)=Noini(i);
```

```
end
```

```
P=Pini;
```

```
exec(temperature);
```

```
// (b.2) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning the pressure (from Pini to Pop)
```

```
exec(pressure);
```

```
// (b.3) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning the mole fraction of the feed (from Noini(i) to Noop(i), i=1:7)
```

```
exec(mols);
```

```
// (c) Resolution of the equation system (Function fsolve)
```

```
// (c.1) Analysis of infoT, infoP and infoNi: its values must be equal to 1, which defines the convergence of the iterations
```

```
if infoT==1 & infoP==1 & infoN1==1 & infoN2==1 & infoN3==1 & infoN4==1 & infoN5==1 then
```

```
// (c.2) Temperature loop
```

```
for ii=1:(abs(Tf-Ti)+1)
```

```
    T=Ti-1+ii;
```

```
    TT(ii)=T-273;
```

```
// (c.3) Equation system
```

```
[y,v,info] = fsolve(CI(:,ii),composicao);
```

```

CI(:,ii+1)=y;
yopt(:,ii)=y(1:6);

for jj=1:6

    N(jj,ii)=y(10)*yopt(jj,ii);

end

YH2(ii)=(N(5,ii)/(No(1)-N(1,ii)))*100; // Proposed by FOGLER (2002)
SH2CO(ii)=(N(5,ii)/N(3,ii))*100;      // Proposed by FOGLER (2002)
ConvCH4(ii)=((No(1)-N(1,ii))/No(1))*100; // Proposed by FOGLER (2002)
Cokedep(ii)=N(6,ii)/y(10); // coke deposition (%)

end

// (d) Graphs

// ==> Analysis of info: its value must be equal to 1, which defines the convergence of the
iterations

    if info==1 then

// ==> Choice of the graphs to plotted

        casos=x_choose(['Mole fractions';'H2 yield';'Selectivity of H2/CO';'CH4
conversion';'Coke depositon';'All the previous graphs'],...
            ['Choose the kind of graph to be plotted']);

        select casos

// (d.1) Mole fractions

        case 1 then

            for i=1:5

                plot2d(TT,yopt(i,:)*100,i);

            end

            xtitle("", "Temperature (°C)", "Mole fractions (%)");
            xgrid(28);
            hl=legend(['CH4';'H2O';'CO';'CO2';'H2'],a=5);

```

```

// (d.2) H2 yield

case 2 then

    plot2d(TT,YH2);
    xtitle("", "Temperature (K)", "H2 yield (%)");
    xgrid(28);

// (d.3) Selectivity of H2/CO

case 3 then

    plot2d(TT,SH2CO,logflag="nl");
    xtitle("", "Temperature (°C)", "Selectivity of H2/CO (%)");
    xgrid(28);

// (d.4) CH4 conversion

case 4 then

    plot2d(TT,ConvCH4);
    xtitle("", "Temperature (°C)", "CH4 conversion (%)");
    xgrid(28);

// (d.5) Coke deposition

case 5 then

    plot2d(TT,Cokedep);
    xtitle("", "Temperature (°C)", "Coke deposition (mol)");
    xgrid(28);

// (d.6) All the previous graphs

case 6 then

    subplot(2,3,1)

    for i=1:5

        plot2d(TT,yopt(i,:)*100,i);

    end

    xtitle("", "Temperature (K)", "Mole fractions (%)");
    xgrid(28);
    hl=legend(['CH4';'H2O';'CO';'CO2';'H2'],a=5);

```

```

subplot(2,3,2)
plot2d(TT,YH2);
xtitle("", "Temperature (K)", "H2 yield (%)");
xgrid(28);

subplot(2,3,3)
plot2d(TT,SH2CO,logflag="nl");
xtitle("", "Temperature (K)", "Selectivity of H2/CO (%)");
xgrid(28);

subplot(2,3,4)
plot2d(TT,ConvCH4);
xtitle("", "Temperature (K)", "CH4 conversion (%)");
xgrid(28);

subplot(2,3,5)
plot2d(TT,Cokedep);
xtitle("", "Temperature (K)", "Coke deposition (mol)");
xgrid(28);

end

else

    x_message(['The equation system didn't converge: '; 'Please, modify initial and final
temperature values.']);

end

elseif infoT<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: '; '...
Please, modify initial and final temperature values.']);

elseif infoP<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: '; '...
Please, modify the operational pressure.']);

elseif infoN1<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: '; '...
Please, modify the number of mols fed for methane']);

```

```

elseif infoN2<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:','";...
    'Please, modify the number of mols fed for water.']);

elseif infoN3<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:','";...
    'Please, modify the number of mols fed for carbon monoxide.']);

elseif infoN4<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:','";...
    'Please, modify the number of mols fed for carbon dioxide.']);

elseif infoN5<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:','";...
    'Please, modify the number of mols fed for hydrogen.']);

end

// 4.2. Pressure effect

case 2 then

// (a) Data related to the operational conditions

// (a.1) Insertion of the number of mols fed for each molecule

    stringNoop=['CH4 =';'H2O =';'CO =';'CO2 =';'H2 ='];
    valueNoop=x_mdialog("Insert the number of mols fed for each
molecule",stringNoop,['2';'2';'0';'0';'0']);

    for i=1:5

        Noop(i)=evstr(valueNoop(i));

    end

```

```

// (a.2) Insertion of the operational temperature

stringT=["Temperature (K) ="];
valueT=x_mdialog("Insert the operational temperature",stringT,['773']);
Top=evstr(valueT(1));

// (a.3) Insertion of the pressure interval in which calculations are to be made

stringintP=["Initial Pressure (bar) =";"Final Pressure (bar) ="];
valueintP=x_mdialog("Insert the pressure interval in which calculations are to be
made",stringintP,['1.01325';'10.1325']);
Pi=evstr(valueintP(1));
Pf=evstr(valueintP(2));

// (b) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition

// (b.1) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning
the temperature (from 773 K to Top)

for i=1:5

    No(i)=Noini(i);

end

Ti=Top; // Ti is the operational temperature used in the function temperature
P=Pini;
exec(temperature);

// (b.2) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning
the pressure (from 1 bar to Pi)

Pop=Pi; // Pop is the operational temperature used in the function pressure
exec(pressure);

// (b.3) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning
the mole fraction of the feed (from Noini(i) to Noop(i), i=1:7)

exec(mols);

// (c) Resolution of the equation system (Function fsolve)

// (c.1) Analysis of infoT, infoP and infoNi: its values must be equal to 1, which defines the
convergence of the iterations

if infoT==1 & infoP==1 & infoN1==1 & infoN2==1 & infoN3==1 & infoN4==1 &
infoN5==1 then

```



```

// (c.2) Pressure loop

for ii=1:201

    P=((Pf-Pi)/200)*(ii-201)+Pf;
    PP(ii)=P;

// (c.3) Equation system

    [y,v,info] = fsolve(CI(:,ii),composicao);

    CI(:,ii+1)=y;
    yopt(:,ii)=y(1:6);

    for jj=1:6

        N(jj,ii)=y(10)*yopt(jj,ii);

    end

    YH2(ii)=(N(5,ii)/(No(1)-N(1,ii)))*100; // Proposed by FOGLER (2002)
    SH2CO(ii)=(N(5,ii)/N(3,ii))*100;      // Proposed by FOGLER (2002)
    ConvCH4(ii)=((No(1)-N(1,ii))/No(1))*100; // Proposed by FOGLER (2002)
    Cokedep(ii)=N(6,ii)/y(10);

end

// (d) Graphs

// ==> Analysis of info: its value must be equal to 1, which defines the convergence of the
iterations

    if info==1 then

// ==> Choice of the graphs to plotted

        casos=x_choose(['Mole fractions';'H2 yield';'Selectivity of H2/CO';'CH4
conversion';'Coke depositon';'All the previous graphs'],...
            ['Choose the kind of graph to be plotted']);

        select casos

// (d.1) Mole fractions

        case 1 then

```

```

for i=1:5 // Start for #21

    plot2d(PP,yopt(i,:)*100,i);

end // End for #21

xtitle("", "Pressure (bar)", "Mole fractions (%)");
xgrid(28);
hl=legend(['CH4';'H2O';'CO';'CO2';'H2'],a=5);

// (d.2) H2 yield

case 2 then

    plot2d(PP,YH2);
    xtitle("", "Pressure (bar)", "H2 yield (%)");
    xgrid(28);

// (d.3) Selectivity of H2/CO

case 3 then

    plot2d(PP,SH2CO,logflag="nl");
    xtitle("", "Pressure (bar)", "Selectivity of H2/CO (%)");
    xgrid(28);

// (d.4) CH4 conversion

case 4 then

    plot2d(PP,ConvCH4);
    xtitle("", "Pressure (bar)", "CH4 conversion (%)");
    xgrid(28);

// (d.5) Coke deposition

case 5 then

    plot2d(PP,Cokedep);
    xtitle("", "Pressure (bar)", "Coke deposition (mol)");
    xgrid(28);

// (d.6) All the previous graphs

case 6 then

    subplot(2,3,1)

```

```

for i=1:5

    plot2d(PP,yopt(i,:)*100,i);

end

xtitle("", "Pressure (bar)", "Mole fractions (%)");
xgrid(28);
hl=legend(['CH4';'H2O';'CO';'CO2';'H2'],a=5);

subplot(2,3,2)
plot2d(PP,YH2);
xtitle("", "Pressure (bar)", "H2 yield (%)");
xgrid(28);

subplot(2,3,3)
plot2d(PP,SH2CO,logflag="nl");
xtitle("", "Pressure (bar)", "Selectivity of H2/CO (%)");
xgrid(28);

subplot(2,3,4)
plot2d(PP,ConvCH4);
xtitle("", "Pressure (bar)", "CH4 conversion (%)");
xgrid(28);

subplot(2,3,5)
plot2d(PP,Cokedep);
xtitle("", "Pressure (bar)", "Coke deposition (mol)");
xgrid(28);

end

else

    x_message(['The equation system didn't converge: '; 'Please, modify initial and final
temperature values.']);

end

elseif infoT<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: '; '...
Please, modify initial and final temperature values.']);

elseif infoP<>1 then

```

```

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: ';"...
    'Please, modify the operational pressure.']);

elseif infoN1<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: ';"...
    'Please, modify the number of mols fed for methane']);

elseif infoN2<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: ';"...
    'Please, modify the number of mols fed for water.']);

elseif infoN3<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: ';"...
    'Please, modify the number of mols fed for carbon monoxide.']);

elseif infoN4<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: ';"...
    'Please, modify the number of mols fed for carbon dioxide.']);

elseif infoN5<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge: ';"...
    'Please, modify the number of mols fed for hydrogen.']);

end

// 4.3. Initial H2O/CH4 ratio effect

case 3 then

// (a) Data related to the operational conditions

// (a.1) Insertion of the initial H2O/CH4 ratio interval in which calculations are to be made

stringintratio=['Initial H2O/CH4 ratio: ';Final H2O/CH4 ratio:'];

```

```

valueintratio=x_mdialog('Insert the H2O/CH4 ratio interval in which calculations are to
be made',stringintratio,['0.5';'3']);
ratioi=evstr(valueintratio(1));
ratiof=evstr(valueintratio(2));

```

```
// (a.2) Insertion of the number of mols fed for each molecule
```

```

stringNoop=['CO =';'CO2 =';'H2 ='];
valueNoop=x_mdialog('Insert the number of mols fed for each
molecule',stringNoop,['0';'0';'0']);
Noop(1)=1;
Noop(2)=ratioi;
Noop(3)=evstr(valueNoop(1));
Noop(4)=evstr(valueNoop(2));
Noop(5)=evstr(valueNoop(3));

```

```
// (a.3) Insertion of the operational temperature and pressure
```

```

stringTP=["Temperature (K) =";"Pressure (bar) ="];
valueTP=x_mdialog("Insert the operational temperature and
pressure",stringTP,['773';'1.01325']);
Top=evstr(valueTP(1));
Pop=evstr(valueTP(2));

```

```
// (b) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
```

```
// (b.1) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning
the temperature (from 773 K to Top)
```

```
for i=1:5
```

```
    No(i)=Noini(i);
```

```
end
```

```
Ti=Top; // Ti is the operational temperature used in the function temperature
```

```
P=Pini;
```

```
exec(temperature);
```

```
// (b.2) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning
the pressure (from 1 bar to Pop)
```

```
exec(pressure);
```

```
// (b.3) Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition concerning
the mole fraction of the feed (from Noini(i) to Noop(i), i=1:7)
```

```

exec(mols);

// (c) Resolution of the equation system (Function fsolve)

// (c.1) Analysis of infoT, infoP and infoNi: its values must be equal to 1, which defines the
convergence of the iterations

    if infoT==1 & infoP==1 & infoN1==1 & infoN2==1 & infoN3==1 & infoN4==1 &
infoN5==1 then

// (c.2) Initial H2O/CH4 ratio loop

    for ii=1:201

        No(2)=((ratiof-ratioi)/200)*(ii-201)+ratiof;
        No2(ii)=No(2);

// (c.3) Equation system

        [y,v,info] = fsolve(CI(:,ii),composicao);

        CI(:,ii+1)=y;
        yopt(:,ii)=y(1:6);

        for jj=1:6

            N(jj,ii)=y(10)*yopt(jj,ii);

        end

        YH2(ii)=(N(5,ii)/(No(1)-N(1,ii)))*100; // Proposed by FOGLER (2002)
        SH2CO(ii)=(N(5,ii)/N(3,ii))*100; // Proposed by FOGLER (2002)
        ConvCH4(ii)=((No(1)-N(1,ii))/No(1))*100; // Proposed by FOGLER (2002)
        Cokedep(ii)=N(6,ii)/y(10);

    end

// (d) Graphs

// ==> Analysis of info: its value must be equal to 1, which defines the convergence of the
iterations

    if info==1 then

// ==> Choice of the graphs to plotted

```

```
    casos=x_choose(['Mole fractions';'H2 yield';'Selectivity of H2/CO';'CH4
conversion';'Coke depositon';'All the previous graphs'],...
    ['Choose the kind of graph to be plotted']);
```

```
select casos
```

```
// (d.1) Mole fractions
```

```
case 1 then
```

```
for i=1:5
```

```
    plot2d(No2,yopt(i,:)*100,i);
```

```
end
```

```
    xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "Mole fractions (%)");
```

```
    xgrid(28);
```

```
    hl=legend(['CH4';'H2O';'CO';'CO2';'H2'],a=5);
```

```
// (d.2) H2 yield
```

```
case 2 then
```

```
    plot2d(No2,YH2);
```

```
    xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "H2 yield (%)");
```

```
    xgrid(28);
```

```
// (d.3) Selectivity of H2/CO
```

```
case 3 then
```

```
    plot2d(No2,SH2CO,logflag="nl");
```

```
    xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "Selectivity of H2/CO (%)");
```

```
    xgrid(28);
```

```
// (d.4) CH4 conversion
```

```
case 4 then
```

```
    plot2d(No2,ConvCH4);
```

```
    xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "CH4 conversion (%)");
```

```
    xgrid(28);
```

```
// (d.5) Coke deposition
```

```
case 5 then
```

```

    plot2d(No2,Cokedep);
    xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "Coke deposition (mol)");
    xgrid(28);

// (d.5) All the previous graphs

    case 6 then

        subplot(2,3,1)

        for i=1:5

            plot2d(No2,yopt(i,:)*100,i);

        end

        xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "Mole fractions (%)");
        xgrid(28);
        hl=legend(['CH4';'H2O';'CO';'CO2';'H2'],a=5);

        subplot(2,3,2)
        plot2d(No2,YH2);
        xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "H2 yield (%)");
        xgrid(28);

        subplot(2,3,3)
        plot2d(No2,SH2CO,logflag="nl");
        xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "Selectivity of H2/CO (%)");
        xgrid(28);

        subplot(2,3,4)
        plot2d(No2,ConvCH4);
        xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "CH4 conversion (%)");
        xgrid(28);

        subplot(2,3,5)
        plot2d(No2,Cokedep);
        xtitle("", "Initial H2O/CH4 ratio", "Coke deposition (mol)");
        xgrid(28);

    end

    else

        x_message(['The equation system didn't converge: '; 'Please, modify initial and final
temperature values.']);

```



```
end

elseif infoT<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:',';';...
        'Please, modify initial and final temperature values.']);

elseif infoP<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:',';';...
        'Please, modify the operational pressure.']);

elseif infoN1<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:',';';...
        'Please, modify the number of mols fed for methane']);

elseif infoN2<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:',';';...
        'Please, modify the number of mols fed for water.']);

elseif infoN3<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:',';';...
        'Please, modify the number of mols fed for carbon monoxide.']);

elseif infoN4<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:',';';...
        'Please, modify the number of mols fed for carbon dioxide.']);

elseif infoN5<>1 then

    x_message(['Correction of the initial guess for the Standard Operational Condition
didn't converge:',';';...
        'Please, modify the number of mols fed for hydrogen.']);

end
```

end // select loops

## // 5. Notation

// a(i,k): Number of atoms of the k-th element in molecule k, [ ]  
// Ac: Total number of atomic masses of carbon, [ ]  
// Ah: Total number of atomic masses of hydrogen, [ ]  
// An: Total number of atomic masses of nitrogen, [ ]  
// Ao: Total number of atomic masses of oxygen, [ ]  
// B(i,j): Crossed Virial Coefficient, [cm<sup>3</sup>/mol]  
// c(i): Objective function, [J/mol]  
// CI: Initial guess for the Standard Operational Condition  
// CINi: Initial guess with mole fraction of the feed corrected to No(i)=Noop(i)  
// CIP: Initial guess with pressure corrected to P = Pop  
// CIT: Initial guess with temperature corrected to T = Ti  
// ConvCH4(ii): CH<sub>4</sub> conversion for the ii-th temperature, [%]  
// Cp(i): First integral term to calculate Gibbs free energy of formation of molecule i, [ ]  
// Cp1(i): Second integral term to calculate Gibbs free energy of formation of molecule i, [1/K]  
// deltaG(i): Gibbs free energy of formation of molecule i, [J/mol]  
// deltaGo(i): Standard Gibbs free energy of formation of molecule i, [J/mol]  
// deltaHo(i): Standard enthalpy of formation of molecule i, [J/mol]  
// f(1): First function of Tsonopoulos correlation, [ ]  
// f(2): Second function of Tsonopoulos correlation, [ ]  
// fug(k): Fugacity of molecule k in equilibrium condition, [bar]  
// info: Termination indicator  
// infoNi: Termination indicator to correct the initial guess concerning the mole fractions of the feed, [ ]  
// infoP: Termination indicator to correct the initial guess concerning pressure, [ ]  
// infoT: Termination indicator to correct the initial guess concerning temperature, [ ]  
// k(i,j): Empiric iteration parameter between molecules i and j, [ ]  
// lambda(k): Lagrange multiplier for element k, [ ]  
// N(i): Number of mols of molecule i in equilibrium condition, [mol]  
// N(jj,ii): Mols of molecule jj in chemical equilibrium for the ii-th temperature, [mol]  
// nc: Number of columns, [ ]  
// nl: Number of lines, [ ]  
// No(i): Number of mols fed of molecule I (Used in topic 2.4), [mol]  
// Noini(i): Standard number of mols fed of molecule i, [mol]  
// Noop(i): Number of mols fed of molecule i, [mol]  
// P: Operational pressure (Used in topic 2.4), [bar]  
// Pc(i): Critical pressure of molecule i, [bar]  
// Pcint(i,j): Critical pressure of interaction between molecules i and j, [bar]  
// phimix(k): Fugacity coefficient of molecule k in equilibrium condition, [ ]  
// Pini: Standard operational pressure, [bar]  
// Po: Standard pressure, [bar]  
// Pop: Operational pressure, [bar]  
// R: Universal gas constant, [J/mol.K]

// RR: Universal gas constant, [cm<sup>3</sup>.bar/mol.K]  
 // SH2CO(ii): Selectivity of H<sub>2</sub>/CO for the ii-th temperature, [%]  
 // T: Temperature, [K]  
 // Tc(i): Critical temperature of molecule i, [K]  
 // Tcint(i,j): Critical temperature of interaction between molecules i and j, [K]  
 // Tf: Final temperature, [K]  
 // Ti: Initial temperature, [K]  
 // Tini: Standard operational temperature, [K]  
 // To: Standard temperature, [K]  
 // Tr: Reduced temperature, [ ]  
 // Trint(i,j): Reduced temperature of interaction between molecules i and j, [ ]  
 // TT: Temperature vector with values between Ti and Tf, [K]  
 // v: Real vector (value of function at y)  
 // Vc(i): Critical volume of molecule i, [cm<sup>3</sup>/mol]  
 // vNi: Real vector (value of function at CINi(:,ii+1))  
 // vP: Real vector (value of function at CIP(:,ii+1))  
 // vT: Value of function "composicao" in CIT(:,ii+1)  
 // w(i): Acentric factor, [ ]  
 // wint(i,j): Acentric factor of interaction between molecules i and j, [ ]  
 // y(i): Mole fraction of molecule I in equilibrium condition, [%]  
 // YH2(ii): H<sub>2</sub> yield for the ii-th temperature, [%]  
 // yoPt: Mole fraction values in equilibrium condition, [%]

## // 6. References

// FOGLER, H. C. Elementos da Engenharia Química. 3. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2002.  
 // SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química. 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2000.  
 // TSONOPOULOS, C., HEIDMAN, J. L. From the virial to the cubic equation of state. Fluid Pha. Equi., v. 57, p. 261-276, 1990.

**APÊNDICE B- PROGRAMA REFORMA A VAPOR DO METANO**  
**(MÉTODO ACE - SCILAB)**

// Determination of Chemical Equilibrium Compositions of Steam Methane Reforming  
Reaction by Evaluation of Equilibrium Constants

// Authors: Tatiana V. Franco, Cícero N. Ávila-Neto, Lucienne L. Romanielo, Carla E.  
Hori, Adilson J. Assis\*

// \*School of Chemical Engineering – Federal University of Uberlândia – Av. João Naves  
de Ávila, 2121 – Santa Mônica – CEP: 38408-100 – Uberlândia – MG – Brazil

//-----

```
mode(-1)
clear()
clc()
```

```
// 1. Introdução dos dados para o sistema de reações
```

```
// 1.1. Dados relacionados às moléculas envolvidas nas reações
```

```
for i=1:5
```

```
    if i==1 then // Componente: CH4
```

```
        Tc(i)=190.6; // [Tc] = K
        Pc(i)=45.99; // [Pc] = bar
        Vc(i)=98.6; // [Vc] = cm3.mol-1
        w(i)=0.012; // [w] = adimensional
```

```
    elseif i==2 then // Componente: H2O
```

```
        Tc(i)=647.1;
        Pc(i)=220.55;
        Vc(i)=55.9;
        w(i)=0.345;
```

```
    elseif i==3 then // Componente: CO
```

```
        Tc(i)=132.9;
        Pc(i)=34.99;
        Vc(i)=93.4;
        w(i)=0.048;
```

```

elseif i==4 then // Componente: CO2

    Tc(i)=304.2;
    Pc(i)=73.83;
    Vc(i)=94;
    w(i)=0.224;

elseif i==5 then // Componente: H2

    Tc(i)=33.19;
    Pc(i)=13.13;
    Vc(i)=64.1;
    w(i)=-0.216;

end

end

elementos=["CH4 =";"H2O =";"CO =";"CO2 =";"H2 ="];
valorNo=x_mdialog("Forneça o numero de mols alimentados para cada
componente",elementos,['2';'2';'0';'0';'0']);

for i=1:5
    No(i)=evstr(valorNo(i));
end

// 1.2. Dados relacionados ao sistema de reações

// Reações: (R1) CH4 + H2O = CO + 3H2 (Reforma do metano)
//           (R2) CO + H2O = CO2 + H2 (Water-Gas Shift)
//           (R3) CH4 + 2H2O = CO2 + 4H2 (Soma das anteriores)

for i=1:3

    if i==1 then

        deltaH298(i)=206000; // Variação da entalpia a 298,15 K. [deltaH298] = J/mol
        deltaG298(i)=141863; // Variação da energia livre de Gibbs a 298,15 K. [deltaG298] =
J/mol

    elseif i==2 then

        deltaH298(i)=-41000; // Variação da entalpia a 298,15 K. [deltaH298] = J/mol
        deltaG298(i)=-28618; // Variação da energia livre de Gibbs a 298,15 K. [deltaG298] =
J/mol

    elseif i==3 then

```

```
deltaH298(i)=164647; // Variação da entalpia a 298,15 K. [deltaH298] = J/mol
deltaG298(i)=113245; // Variação da energia livre de Gibbs a 298,15 K. [deltaG298] =
J/mol
```

```
end
```

```
end
```

```
// 1.3. Dados relacionados às condições de operação
```

```
op=["Temperatura (K) =";"Pressão (bar) ="];
valorop=x_mdialog("Forneça informações para as condições de
operação",op,['1073';'10.1325']);
T=evstr(valorop(1));
P=evstr(valorop(2));
```

```
// 1.4. Dados gerais
```

```
R=8.314; // [R] = J/mol.K
RR=83.14; // [RR] = cm3.bar/mol.K
Po=1; // [Po] = bar
```

```
// -----
```

```
// 2. Programa principal
```

```
// 2.1. Introdução da correlação de Tsonopoulos (1990) para o calculo de B (Segundo
Coeficiente de Virial)
```

```
function [f]=tsonopoulos(Tr,a,b)
```

```
f(1)=0.1445-0.33/Tr-0.1385/Tr^2-0.0121/Tr^3-0.000607/Tr^8;
f(2)=0.0637+0.331/Tr^2-0.423/Tr^3-0.008/Tr^8;
```

```
endfunction
```

```
// 2.2. Estimativa dos graus de avanço à partir do modelo completo
```

```
function [C]=equilibrio(qsi)
```

```
// a. Frações molares dos componentes
```

```
NTo=sum(No);
den=NTo+2*qsi(1);
y(1)=(No(1)-qsi(1))/den;
y(2)=(No(2)-qsi(1)-qsi(2))/den;
```

```

y(3)=(No(3)+qsi(1)-qsi(2))/den;
y(4)=(No(4)+qsi(2))/den;
y(5)=(No(5)+3*qsi(1)+qsi(2))/den;

```

// b. Calculo das fugacidades dos componentes na mistura

```

exec(virial);
for k=1:5
    for i=1:5
        for j=1:5
            delta(i,k)=2*B(i,k)-B(i,i)-B(k,k);
            delta(i,j)=2*B(i,j)-B(i,i)-B(j,j);
            inter(i,j)=y(i)*y(j)*(2*delta(i,k)-delta(i,j));
        end
    end
    soma(k)=sum(inter);
    phimix(k)=exp((P/(R*T))*(B(k,k)+0.5*soma(k)));
    fug(k)=phimix(k)*y(k)*P/Po;
end

```

// c. Função objetivo

```

exec(constantes);
C(1)=(fug(3)*fug(5)^3)/(fug(1)*fug(2))-K(1);
C(2)=(fug(4)*fug(5))/(fug(3)*fug(2))-K(2);

```

endfunction

// 2.3. Calculo de Pc, Tc e w cruzados à partir de regras de mistura para o calculo dos coeficientes de Virial cruzados: B(i,k) e B(i,j), (Tsonopoulos,1990)

function [B]=virial(T)

```

for i=1:5
    for j=1:5

```

```

        k(i,j)=0;
        Tcint(i,j)=((Tc(i)*Tc(j))^0.5)*(1-k(i,j));

```

```

Pcint(i,j)=4*Tcint(i,j)*(Pc(i)*Vc(i)/Tc(i)+Pc(j)*Vc(j)/Tc(j))/((Vc(i)^(1/3)+Vc(j)^(1/3))^3);
wint(i,j)=0.5*(w(i)-w(j));
Trint(i,j)=T/Tcint(i,j);

```

```

        Tr=Trint(i,j);

```

```

        exec (tsonopoulos);

```

```

        B(i,j)=(RR*Tcint(i,j)/Pcint(i,j))*(f(1)+wint(i,j)*f(2)); // [B(i,j)]=cm3/mol
    end
end

```

```

    end
end

endfunction

// 2.4. Calculo das constantes de equilibrio para cada reação

function [K]=constantes(T)

    for i=1:2

        K298(i)=exp(-deltaG298(i)/(R*T));
        K(i)=K298(i)*exp((-deltaH298(i)/R)*(1/T-1/298.15));

    end

endfunction

// -----

// 3. Laço de temperatura

psiCI(:,1)=[0.3023;0.1774];

for ii=1:501

    T=ii+772;

// -----

// 4. Resolução do sistema de reações

// 4.1. Resolução pela função fsolve

[qsiopt,v,info]=fsolve(psiCI(:,ii),equilibrio);

psiCI(:,ii+1)=qsiopt;

// 4.2. Cálculo das composições de equilíbrio

for i=1:2

    psi(i)=qsiopt(i);

end

exec(equilibrio);

```



```
yopt(:,ii)=y;  
TT(ii)=T-273;
```

```
end
```

```
// -----
```

**APÊNDICE C- PROGRAMA REFORMA A VAPOR DO GLP**  
**(MÉTODO ACE - MAPLE)**

// Determination of Chemical Equilibrium Compositions of Steam Reforming of LPG  
by Evaluation of Equilibrium Constants

// Authors: Tatiana V. Franco, Carla E. Hori, Adilson J. Assis, Lucienne L. Romanielo\*

// \*School of Chemical Engineering – Federal University of Uberlândia – Av. João Naves  
de Ávila, 2121 – Santa Mônica – CEP: 38408-100 – Uberlândia – MG – Brazil

> restart;  
> Digits:=25;

*Digits := 25*

> T:=1173.;P:=1;  
> nr1:=7;

*T := 1173.*

*P := 1*

*nr1 := 7*

Componentes: butano[1],propano[2],  
etano[3],etileno[4],metano[5],CO2[6],CO[7],H2[8],H2O[9],C[10],buteno[11],propeno[12]  
> nc:=10;

*nc := 10*

> ni:=Matrix(nr1,nc,[[ -1.,1.,0,0,0,0,1,2,-1,0],[0,-1,1,0,0,0,1,2.,-1.,0],[0,0,-1,0,1,0,1,2,-1,0],  
[0,0,0,-1,1,0,1,2,-1,0],[0,0,0,0,-1,0,1,3,-1,0],[0,0,0,0,0,1,-1,1,-1,0],[0,0,0,0,0,-1,-  
1,1,1]]);

$$ni := \begin{bmatrix} -1. & 1. & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 2. & -1. & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 & 2 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 3 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

>  
>

> dhf:=[-125790.0,-104680.,-83820.,52510.,-74520.,-393509.,-110525.,0.,-241818.,0,-  
540,19710];

*dhf := [-125790.0, -104680., -83820., 52510., -74520., -393509., -110525., 0., -241818., 0,  
-540, 19710]*

```

> dgf:=[-16570.0,-24290.,-31855.,68460.,-50460.,-394359.,-137169.,0,-
228572.,0,70340,62205];
  dgf := [-16570.0, -24290., -31855., 68460., -50460., -394359., -137169., 0, -228572., 0,
70340, 62205]

```

```

>
>
> for i from 1 to nr1 do;
>   for j from 1 to nc do;
>     gi[j]:=ni[i,j]*dgf[j];hi[j]:=ni[i,j]*dhf[j];
>   od;
>   dgr[i]:=sum(gi[k],k=1..nc);
>   dhr[i]:=sum(hi[l],l=1..nc);ko[i]:=exp(-dgr[i]/8.134/298.15);
> od;

```

$$dgr_1 := 83683.0$$

$$dhr_1 := 152403.0$$

$$ko_1 := 0.103302054441460454219018810^{-14}$$

$$dgr_2 := 83838.$$

$$dhr_2 := 152153.$$

$$ko_2 := 0.969062239053008691956995410^{-15}$$

$$dgr_3 := 72798.$$

$$dhr_3 := 140593.$$

$$ko_3 := 0.919151026174069615610908710^{-13}$$

$$dgr_4 := -27517.$$

$$dhr_4 := 4263.$$

$$ko_4 := 84669.00062138731632205318$$

$$dgr_5 := 141863.$$

$$dhr_5 := 205813.$$

$$ko_5 := 0.393800886587629178802339410^{-25}$$

$$dgr_6 := -28618.$$

$$dhr_6 := -41166.$$

$$ko_6 := 133318.5913944358794175080$$

$dgr_7 := -91403.$

$dhr_7 := -131293.$

$ko_7 := 0.233551709701324869685470210^{17}$

>  $dgr[8] := (dgr[7] + dgr[8] + dgr[2] - dgr[11] - dgr[9]);$   
 $dgr_8 := -3227.$

>  $dgr[9] := (dgr[7] + dgr[8] + dgr[3] - dgr[12] - dgr[9]);$   
 $dgr_9 := -2657.$

>

>  $dhr[8] := (dhr[7] + dhr[8] + dhr[2] - dhr[11] - dhr[9]);$   
>  $dhr[9] := (dhr[7] + dhr[8] + dhr[3] - dhr[12] - dhr[9]);$   
 $dhr_8 := 27153.$

$dhr_9 := 27763.$

>

> for i from 8 to 9 do;  
>  $ko[i] := \exp(-dgr[i]/(8.314*T));$   
> od;

$ko_8 := 1.392214374779851660315763$

$ko_9 := 1.313175087970429955237766$

> for i from 1 to 9 do;

>

>  $aux := -dhr[i]/8.315*(1/T - 1/298.15);$   $k[i] := ko[i]*\exp(aux);$   
> od;

>

$aux := 45.84922856194477063339883$

$k_1 := 84367.64424710223218447181$

$aux := 45.77401805335579146200228$

$k_2 := 73409.98343687807295762909$

$aux := 42.29628413620139457662541$

$k_3 := 214995.6543678583113917741$

$aux := 1.282489592459272830654116$

$k_4 := 305282.9760561760327322628$

$aux := 61.91720161689428081055961$

$k_5 := 30.58973302589733879767744$

$aux := -12.38446318629566627884291$

$k_6 := 0.5576820847655986284602292$

$aux := -39.49845321669136940067343$

$k_7 := 0.1638410698412353998845559$

$aux := 8.168763758866205763723015$

$k_8 := 4913.094731526278283196535$

$aux := 8.352277399823314941930618$

$k_9 := 5567.633269065247553432567$

> cpa:=[1.935,1.213,1.131,1.424,1.702,5.457,3.376,3.249,3.470,1.771,1.967,1.637];  
 $cpa := [1.935, 1.213, 1.131, 1.424, 1.702, 5.457, 3.376, 3.249, 3.470, 1.771, 1.967, 1.637]$

> cpb:=[36.915,28.785,19.225,14.394,9.081,1.045,0.557,0.422,1.45,0.771,31.63,22.706];  
 $cpb := [36.915, 28.785, 19.225, 14.394, 9.081, 1.045, 0.557, 0.422, 1.45, 0.771, 31.63, 22.706]$

> cpc:=[-11.402,-8.824,-5.561,-4.392,-2.164,0,0,0,0,-9.873,-6.915];  
 $cpc := [-11.402, -8.824, -5.561, -4.392, -2.164, 0, 0, 0, 0, -9.873, -6.915]$

> cpd:=[0,0,0,0,0,-1.157,-0.031,0.083,0.121,-0.867,0,0];  
 $cpd := [0, 0, 0, 0, 0, -1.157, -0.031, 0.083, 0.121, -0.867, 0, 0]$

>  
> for j from 1 to nr1 do;  
> for i from 1 to nc do;  
> a[i]:=ni[j,i]\*cpa[i];  
> b[i]:=ni[j,i]\*cpb[i];c[i]:=ni[j,i]\*cpc[i];  
> d[i]:=ni[j,i]\*cpd[i];  
> od;  
> dca[j]:=sum(a[l],l=1..nc);  
> dcb[j]:=1e-3\*sum(b[m],m=1..nc);  
> dcd[j]:=1e5\*sum(d[k],k=1..nc);dcc[j]:=1e-6\*sum(c[n],n=1..nc);  
> od;

$dca_1 := 5.682$

$dcb_1 := -0.008179$

$dcd_1 := 1400.$

$dcc_1 := 0.2578 \cdot 10^{-5}$

$$dca_2 := 6.322$$

$$dcb_2 := -0.009609$$

$$dcd_2 := 1400.$$

$$dcc_2 := 0.3263 \cdot 10^{-5}$$

$$dca_3 := 6.975$$

$$dcb_3 := -0.010193$$

$$dcd_3 := 1400.$$

$$dcc_3 := 0.3397 \cdot 10^{-5}$$

$$dca_4 := 6.682$$

$$dcb_4 := -0.005362$$

$$dcd_4 := 1400.$$

$$dcc_4 := 0.2228 \cdot 10^{-5}$$

$$dca_5 := 7.951$$

$$dcb_5 := -0.008708$$

$$dcd_5 := 9700.$$

$$dcc_5 := 0.2164 \cdot 10^{-5}$$

$$dca_6 := 1.860$$

$$dcb_6 := -0.000540$$

$$dcd_6 := -116400.$$

$$dcc_6 := 0.$$

$$dca_7 := -1.384$$

$$dcb_7 := 0.001242$$

$$dcd_7 := -79800.$$

$$dcc_7 := 0.$$

```
> dca[8]:=cpa[7]+cpa[8]+cpa[2]-cpa[11]-cpa[9];  
> dca[9]:=(cpa[7]+cpa[8]+cpa[3]-cpa[12]-cpa[9]);
```

$$dca_8 := 2.401$$

$$dca_9 := 2.649$$

$$> dcb[8] := (cpb[7] + cpb[8] + cpb[2] - cpb[11] - cpb[9]) * 1e-3;$$

$$> dcb[9] := (cpb[7] + cpb[8] + cpb[3] - cpb[12] - cpb[9]) * 1e-3;$$

$$dcb_8 := -0.003316$$

$$dcb_9 := -0.003952$$

$$> dcc[8] := (cpc[7] + cpc[8] + cpc[2] - cpc[11] - cpc[9]) * 1e-6;$$

$$> dcc[9] := (cpc[7] + cpc[8] + cpc[3] - cpc[12] - cpc[9]) * 1e-6;$$

$$dcc_8 := 0.1049 \cdot 10^{-5}$$

$$dcc_9 := 0.1354 \cdot 10^{-5}$$

$$> dcd[8] := (cpd[7] + cpd[8] + cpd[2] - cpd[11] - cpd[9]) * 1e5;$$

$$> dcd[9] := (cpd[7] + cpd[8] + cpd[3] - cpd[12] - cpd[9]) * 1e5;$$

$$dcd_8 := -6900.$$

$$dcd_9 := -6900.$$

$$> R := 8.314; To := 298.15; tau := T/To;$$

$$R := 8.314$$

$$To := 298.15$$

$$\tau := 3.934261277880261613281905$$

> for i from 1 to 9 do;

$$> \text{intH}[i] := dca[i] * (T - To) + dcb[i] / 2 * (T^2 - To^2) + dcc[i] / 3 * (T^3 - To^3) - dcd[i] * (1/T - 1/To);$$

$$> \text{intS}[i] := dca[i] * \ln(T/To) + dcb[i] * (T - To) + dcc[i] / 2 * (T^2 - To^2) - dcd[i] / 2 * (1/T^2 - 1/To^2);$$

> od;

$$\text{intH}_1 := 1075.226083557163642803576$$

$$\text{intS}_1 := 2.293723402772716124429745$$

$$\text{intH}_2 := 1077.369939981634684470242$$

$$\text{intS}_2 := 2.360120393240456881485021$$

$$\text{intH}_3 := 1343.739199075947267803576$$

$$\text{intS}_3 := 2.829868582837044325792982$$

$$\text{intH}_4 := 3577.661894439724059470242$$

$$\text{intS}_4 := 5.902667759794576682328614$$

$$\text{intH}_5 := 2521.532648143205804900968$$

```
intS5 := 4.716082152110058305960481
intH6 := 988.5466176510763411883940
intS6 := 1.462848114321220516413044
intH7 := -611.1631273229218898038330
intS7 := -1.228986634011882775689186
intH8 := 504.4317484110890223728515
intS8 := 1.026449679212751058305355
intH9 := 473.5091176460542307061849
intS9 := 1.006009341786422476664275
```

```
> for i from 1 to 9 do;
> dgt[i]:=(dgr[i]-dhr[i])/(R*To)+dhr[i]/(R*T)+intH[i]/T-intS[i];
> k[i]:=exp(-dgt[i]);
> od;
```

```
dgt1 := -13.47260012128522212438170
k1 := 709701.7719614054135865656
dgt2 := -13.39942011256707072223676
k2 := 659620.6081384308163475584
dgt3 := -14.61766595384006396439062
k3 := 0.2230343023580011717511378107
dgt4 := -15.23615186959559107045724
k4 := 0.4139774474650487420705897107
dgt5 := -7.261013121758119260821400
k5 := 1423.698186404422481534159
dgt6 := 0.220841892427179651680425
k6 := 0.8018434477897923133242218
dgt7 := 3.337558534537815283043445
k7 := 0.03552358153145220381101788
dgt8 := -10.06798994682415208459390
```



$$k_8 := 23576.12783900510414033339$$

$$dgt_9 := -10.02749912329776545754045$$

$$k_9 := 22640.57938721534232221669$$

>

> no:=[0.3,0.18,0.0,0.,0.,0.,0.,0.,0.,3.57,0,0.27,0.25];

$$no := [0.3, 0.18, 0., 0., 0., 0., 0., 0., 0., 3.57, 0, 0.27, 0.25]$$

> ncg:=nc-1;

$$ncg := 9$$

> for i from 1 to ncg do;for j from 1 to nr1 do;

> ne[j]:=ni[j,i]\*e[j];od;

> net[i]:=no[i]+sum(ne[l],l=1..nr1);od;

$$net_1 := 0.3 - 1. e_1$$

$$net_2 := 0.18 + 1. e_1 - e_2$$

$$net_3 := e_2 - e_3$$

$$net_4 := -e_4$$

$$net_5 := e_3 + e_4 - e_5$$

$$net_6 := e_6$$

$$net_7 := e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7$$

$$net_8 := 2 e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7$$

$$net_9 := 3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7$$

> net[2]:=net[2]+e[8];

$$net_2 := 0.18 + 1. e_1 - e_2 + e_8$$

> net[3]:=net[3]+e[9];

$$net_3 := e_2 - e_3 + e_9$$

> net[7]:=net[7]+e[8]-e[9];

$$net_7 := e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9$$

> net[8]:=net[8]+e[8]+e[9];

$$net_8 := 2 e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9$$

> net[9]:=net[9]-e[8]-e[9];

$$net_9 := 3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9$$

> net[11]:=no[11]-e[8];

$$net_{11} := 0.27 - e_8$$

> net[12]:=no[12]-e[9];

$$net_{12} := 0.25 - e_9$$

> net[10]:=0.;

$$net_{10} := 0.$$

>

> NTM:=sum(net[l],l=1..ncg);

$$NTM := 2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05$$

>

> for i from 1 to 12 do;

> y[i]:=net[i]/NTM;

> od;

$$y_1 := \frac{0.3 - 1. e_1}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_2 := \frac{0.18 + 1. e_1 - e_2 + e_8}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_3 := \frac{e_2 - e_3 + e_9}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_4 := -\frac{e_4}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_5 := \frac{e_3 + e_4 - e_5}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_6 := \frac{e_6}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_7 := \frac{e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_8 := \frac{2 e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_9 := \frac{3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_{10} := 0.$$

$$y_{11} := \frac{0.27 - e_8}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

$$y_{12} := \frac{0.25 - e_9}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

> for i from 1 to 12 do;  
 > n[i]:=net[i];  
 > od;

$$n_1 := 0.3 - 1. e_1$$

$$n_2 := 0.18 + 1. e_1 - e_2 + e_8$$

$$n_3 := e_2 - e_3 + e_9$$

$$n_4 := -e_4$$

$$n_5 := e_3 + e_4 - e_5$$

$$n_6 := e_6$$

$$n_7 := e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9$$

$$n_8 := 2 e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9$$

$$n_9 := 3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9$$

$$n_{10} := 0.$$

$$n_{11} := 0.27 - e_8$$

$$n_{12} := 0.25 - e_9$$

>

> f1:=k[1]\*(y[1]\*y[9])-y[2]\*y[7]\*y[8]^2;

$$f1 := 709701.7719614054135865656(0.3 - 1. e_1)$$

$$\begin{aligned} & (3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9) / \\ & (2. e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 2. e_5 - e_7 + 2. e_8 + 4.05)^2 - (0.18 + 1. e_1 - e_2 + e_8) \\ & (e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9) \\ & (2 e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9)^2 / \\ & (2. e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 2. e_5 - e_7 + 2. e_8 + 4.05)^4 \end{aligned}$$

>

$$> f2:=k[2]*(y[2]*y[9])-y[3]*y[7]*y[8]^2;$$

$$f2 := 659620.6081384308163475584(0.18 + 1. e_1 - e_2 + e_8)$$

$$\begin{aligned} & (3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9) / \\ & (2. e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 2. e_5 - e_7 + 2. e_8 + 4.05)^2 - (e_2 - e_3 + e_9) \\ & (e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9) \\ & (2 e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9)^2 / \\ & (2. e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 2. e_5 - e_7 + 2. e_8 + 4.05)^4 \end{aligned}$$

$$> f3:=k[3]*y[3]*y[9]-y[7]*y[5]*y[8]^2;$$

$$f3 := 0.223034302358001171751137810^7 (e_2 - e_3 + e_9)$$

$$\begin{aligned} & (3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9) / \\ & (2. e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 2. e_5 - e_7 + 2. e_8 + 4.05)^2 - \\ & (e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9) (e_3 + e_4 - e_5) \\ & (2 e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9)^2 / \\ & (2. e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 2. e_5 - e_7 + 2. e_8 + 4.05)^4 \end{aligned}$$

$$> f4:=k[4]*(y[4]*y[9])-y[5]*y[7]*y[8];$$

$$f4 := - \frac{0.413977447465048742070589710^7 e_4 (3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8}{(2. e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 2. e_5 - e_7 + 2. e_8 + 4.05)^2}$$

$$\begin{aligned} & - (e_3 + e_4 - e_5) (e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9) \\ & (2 e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9) / \\ & (2. e_1 + 2. e_2 + 2. e_3 + 2. e_4 + 2. e_5 - e_7 + 2. e_8 + 4.05)^3 \end{aligned}$$

$$> f5:=k[5]*y[5]*y[9]-y[6]*y[8]^3;$$

$$f5 := 1423.698186404422481534159(e_3 + e_4 - e_5) \\ (3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9) / \\ (2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05)^2 \\ - \frac{e_6 (2 e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9)^3}{(2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05)^4}$$

> f6:=k[6]\*y[7]\*y[9]-y[6]\*y[8];

$$f6 := 0.8018434477897923133242218(e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9) \\ (3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9) / \\ (2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05)^2 \\ - \frac{e_6 (2 e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9)}{(2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05)^2}$$

> f7:=k[7]\*y[7]\*y[8]-y[9];

$$f7 := 0.03552358153145220381101788(e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9) \\ (2 e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9) / \\ (2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05)^2 \\ - \frac{3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9}{2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05}$$

> f8:=k[8]\*(y[11]\*y[9])-y[2]\*y[7]\*y[8];

$$f8 := 23576.12783900510414033339(0.27 - e_8) \\ (3.57 - e_1 - 1. e_2 - e_3 - e_4 - e_5 - e_6 + e_7 - e_8 - e_9) / \\ (2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05)^2 - (0.18 + 1. e_1 - e_2 + e_8) \\ (e_1 + e_2 + e_3 + e_4 + e_5 - e_6 - e_7 + e_8 - e_9) \\ (2 e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 3 e_5 + e_6 - e_7 + e_8 + e_9) / \\ (2. e_1 + 2. e_2 + 2 e_3 + 2 e_4 + 2 e_5 - e_7 + 2 e_8 + 4.05)^3$$

> f9:=k[9]\*(y[12]\*y[9])-y[3]\*y[7]\*y[8];

```

f9 := 22640.57938721534232221669(0.25 - e9)
      (3.57 - e1 - 1. e2 - e3 - e4 - e5 - e6 + e7 - e8 - e9) /
      (2. e1 + 2. e2 + 2 e3 + 2 e4 + 2 e5 - e7 + 2 e8 + 4.05)^2 - (e2 - e3 + e9)
      (e1 + e2 + e3 + e4 + e5 - e6 - e7 + e8 - e9)
      (2 e1 + 2. e2 + 2 e3 + 2 e4 + 3 e5 + e6 - e7 + e8 + e9) /
      (2. e1 + 2. e2 + 2 e3 + 2 e4 + 2 e5 - e7 + 2 e8 + 4.05)^3
> s:=fsolve({f1,f2,f3,f4,f5,f6,f7,f8,f9},{e[1],e[2],e[3],e[4],e[5],e[6],e[7],e[8],e[9]},e[4]=-
1..0);
s := { e8 = 0.2699999999999997251048476, e9 = 0.2499999999905827967773636,
      e5 = 0.9991574795457411376893845, e6 = 0.02338310593620583453004099,
      e7 = 0.09714723978349474027842670, e4 = -0.572901768738778445030550710^-8,
      e1 = 0.299999999999999934956379, e2 = 0.749999999997694915738622,
      e3 = 0.9999999924163361784792541 }

```

```

> assign(s);
> for i from 1 to 12 do;
> ye[i]:=net[i]/NTM;
> od;

```

```

ye1 := 0.6141307822454845087059730 10^-18
ye2 := 0.2173764341229084047182087 10^-13
ye3 := 0.7151256905416713383263081 10^-9
ye4 := 0.5409240844469093585779582 10^-9
ye5 := 0.00007954808818289916701351439
ye6 := 0.002207793004010511891037845
ye7 := 0.2784043465348833172348587
ye8 := 0.7122640767331939650465005
ye9 := 0.007044234383657793414465352
ye10 := 0.
ye11 := 0.2595513170752035441455014 10^-16
ye12 := 0.8891562758602246237425808 10^-12

```

```
> nc:=3.57-4*(n[1]+n[11])-3*(n[2]+n[12])-2*n[3]-2*n[4]-n[5]-n[6]-n[7];  
nc := 0.597147239764660333833155  
  
> sel:=n[8]/n[7];  
sel := 2.558379873009450979706721  
  
> ng:=sum(net[l],l=1..9);  
ng := 10.59116769268216293763198  
  
> prodcarbono:=nc/(4*(no[1]+no[11])+3*(no[2]+no[12]));  
prodcarbono := 0.1672681343878600374882787
```

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)



[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)