

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

Nº 96

P

P

E

Q



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE REFORMA DOS
COMPONENTES DO GÁS NATURAL COM DIÓXIDO DE
CARBONO

Solange Maria de Vasconcelos

*Orientadores: Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu
Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho*

Recife/PE

Junho/2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

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

AVALIAÇÃO DOS PROCESSOS DE REFORMA DOS
COMPONENTES DO GÁS NATURAL COM DIÓXIDO DE
CARBONO

SOLANGE MARIA DE VASCONCELOS

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

Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos

Orientadores: Prof^o César Augusto Moraes de Abreu

Prof^o Nelson Medeiros de Lima Filho

V331a

Vasconcelos, Solange Maria de

Avaliação dos processos de reforma dos componentes do gás natural com dióxido de carbono / Solange Maria de Vasconcelos. – Recife: O Autor, 2007.

xix, 106 f.; il., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Depto. de Engenharia Química, 2007.

Inclui referências bibliográficas e anexos.

1. Engenharia Química. 2. Gás de Síntese. 3. Etano. 4. Propano. 5. Cinética. I. Título.

660.2 CDD (22.ed.)

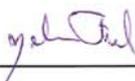
UFPE/BCTG/2007-118

Dissertação defendida publicamente e aprovada em 26 de Junho de 2007 pela banca
examinadora constituída por:



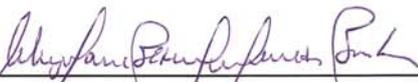
Profº Dr. César Augusto Moraes de Abreu

Orientador, UFPE



Profº Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Co-orientador, UFPE



Profª Drª. Celmy Mª Bezerra de Menezes Barbosa

Examinadora Interna, UFPE



Profº Dr. Sérgio Lucena

Examinador Interno, UFPE



Profº Dr. João Fernandes de Sousa

Examinador Externo, UFRN

DEDICATÓRIA

Aos responsáveis pela minha educação e formação pessoal: Luzia F. de Vasconcelos, minha mãe e Gabriel B. de Vasconcelos, meu pai.

Aos meus irmãos: Verônica, Elizabete, Daniel e Izabel, pelo incentivo, confiança e amizade.

AGRADECIMENTOS

À Deus, primeiro por ter me concedido a vida e depois por me dar saúde para que eu consiga executar todos os meus projetos de vida;

À minha família que sempre apóia as minhas decisões e pela força que me proporciona para executá-las, em especial aos meus pais Gabriel e Luzia, e aos meus irmãos, que sempre acreditam em mim;

Ao meu namorado Audísio Filho, que durante esta fase esteve sempre presente, pronto a me ouvir e me dar forças a seguir em frente, por toda a sua compreensão e carinho;

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFPE, à FINEP e PETROBRÁS pelo auxílio financeiro para a realização do trabalho e à ANP através do PRH-28 pela bolsa concedida;

Ao professor César Abreu pelas orientações e pela confiança, e ainda pelo seu exemplo de calma e tranquilidade, essenciais ao desenvolvimento do trabalho;

Ao professor Nelson Medeiros, pelas orientações e pela enorme ajuda na modelagem matemática, se mostrando incansável e sempre pronto a ajudar;

Aos colegas da turma de mestrado do ano de 2005 pela divisão das alegrias de cada trabalho cumprido e das angústias em cada trabalho de difícil cumprimento;

Ao Laboratório de Processos Catalíticos (LPC) onde foi desenvolvido o trabalho de dissertação;

Aos técnicos e funcionários do LPC: Gilvan, Marcos, Fernando, Manoel, os quais sempre atenderam as minhas solicitações;

Aos colegas do LPC pelo companheirismo e momentos de descontração;

Aos laboratórios onde foram realizadas as análises do catalisador: Laboratório de Tecnologia Mineral (Deptº de Engenharia Química/UFPE), Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água (LAMSA/Deptº de Engenharia Química/UFPE), Laboratório de Raios-X (Deptº Física/UFPE), Central Analítica (Deptº de Química Fundamental/UFPE), Laboratório de Materiais (ITEP), Laboratório de Inorgânica e Materiais (UFRN);

Ao colega Renato Souto que me iniciou no laboratório, sempre disposto a ajudar, e tirar cada dúvida, principalmente no manuseio dos equipamentos, ajudas essenciais no início do trabalho;

Aos professores Sérgio Lucena e Jornandes Dias, que me deram a oportunidade de iniciar na área de pesquisa, ainda durante a graduação;

Aos professores do Programa de pós-graduação em Engenharia Química;

E enfim, a todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Empreenderam-se transformações do etano e propano, componentes adicionais ao metano no gás natural, para gás de síntese via reforma seca com dióxido de carbono na presença do catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃. As operações dos processos foram realizadas em um micro reator de leito fixo, utilizando-se uma massa de catalisador de 0,080g, nas temperaturas de 750°C e 800°C, sob pressão atmosférica. Diferentes vazões de alimentação foram empregadas, mantendo-se a seguinte proporção: Ar:CO₂:C₂H₆ = 75%:20%:5% e Ar:CO₂:C₃H₈ = 75%:22,5%:2,5%. Misturas efluentes do reator apresentaram em suas composições CO, H₂, H₂O, CH₄ e C₂H₄. Com base nas evidências experimentais observadas foram propostas leis cinéticas das etapas reacionais dos processos de reforma, etano-CO₂ e propano- CO₂. Nas condições operacionais aplicadas conversões máximas de etano de 32,77% e 74,74%, e máximas de propano de 51,12% e 96,04%, foram obtidas para as temperaturas de 750°C e 800°C, respectivamente. As etapas reacionais envolvidas no processo etano-CO₂ e propano-CO₂ envolvem a decomposição catalítica heterogênea do etano, decomposição catalítica heterogênea do propano, reação reversa de Boudouard, consumo de hidrogênio e monóxido de carbono, consumo de hidrogênio e dióxido de carbono, decomposição catalítica dos hidrocarbonetos (eteno e metano) e decomposição catalítica do metano. A modelagem matemática do comportamento cinético permitiu a descrição do processo, em termos das evoluções das concentrações dos reagentes-produtos, garantindo a estimativa de ordens de grandeza dos parâmetros cinéticos e de equilíbrio de adsorção. Valores das energias de ativação correspondentes a cada etapa de reação foram calculadas, tendo-se para a reforma etano-CO₂ energias de ativação de 629,15 kJ/mol, 36,90 kJ/mol e 343,64 kJ/mol, e para o processo de reforma propano-CO₂, 241,60 kJ/mol, 95,15 kJ/mol e 9,06 kJ/mol.

Palavras-chave: Gás de síntese, etano, propano, cinética.

ABSTRACT

Carbon dioxide reforming of ethane and propane, natural gas components, into synthesis gas were performed with Ni(3.92%)/ γ -Al₂O₃ catalyst. The operations were performed in a laboratory scale fixed bed reactor with 80 mg of the catalyst for different conditions. Different feed flows were employed but the respective compositions were Ar:CO₂:C₂H₆ = 75%:20%;5%, and Ar:CO₂:C₃H₈ = 75%:22.5%:2.5%, where the temperature for both feed composition was varied in the range of 750 to 800°C, and under atmospheric pressure. The analysis of the reactor effluents indicated the presence of CO, H₂, H₂O, CH₄, and C₂H₄. From the experimental results, kinetic laws for the reaction steps for both reform processes, ethane-CO₂ and methane-CO₂, were proposed. Under the two temperature conditions the maximum ethane conversions were 32.77% and 74.74%, and propane conversions 51.12%, and 96.04% respectively. The reaction steps of the ethane-CO₂, and propane-CO₂ process are the respective ethane, and propane heterogeneous catalytic decompositions, reverse Boudouard reaction, hydrogen and carbon monoxide consumption, hydrogen and carbon dioxide consumption, catalytic decomposition of methane, ethane, and propane. The mathematical modeling of the kinetic behavior described the process in terms of the evolution of the reagents-products concentrations when the order of magnitude of the kinetic and adsorption equilibrium parameters were estimated. The values of the activation energies of each reaction step were calculated, where the activation energy of the ethane-CO₂ reforming reaction was 629.15 kJ/mol, 6.90 kJ/mol, and 343.64 kJ/mol, and for the propane-CO₂ process, 241.60 kJ/mol, 95.15 kJ/ml, and 9.06 kJ/mol.

Key-words Synthesis gas, ethane, propane, kinetics.

SUMÁRIO

RESUMO	vi
ABSTRACT	vii
LISTA DE FIGURAS	x
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xviii
LISTA DE SÍMBOLOS	xix
INTRODUÇÃO.....	1
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
1.1 Gás Natural.....	3
1.1.1 Composição do Gás Natural.....	3
1.1.2 Gás Natural no Brasil.....	4
1.2 Dióxido de Carbono (CO ₂).....	6
1.3 Gás de Síntese.....	8
1.3.1.Principais rotas de produção de gás de síntese.....	8
1.3.2 Processos de Conversão do Etano.....	9
1.3.2.1 Reforma a vapor do etano.....	9
1.3.2.2 Reforma seca do etano	11
1.3.2.3 Oxidação parcial do etano.....	12
1.3.3 Processos de Conversão do Propano.....	13
1.3.3.1 Reforma seca do propano.....	13
1.3.3.2 Oxidação parcial do propano.....	17
1.4 Estudo das Reações Paralelas Envolvidas nos Processos de Reforma.....	18
1.5 Cinética e Mecanismos das Reações do Processo de Reforma Seca.....	20
1.6 Termodinâmica dos Processos de Reforma.....	23
2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	25
2.1 Preparação do Catalisador.....	25
2.1.1 Tratamento térmico.....	25
2.1.2 Impregnação do suporte catalítico.....	25
2.1.3 Decomposição do precursor catalítico.....	26
2.1.4 Ativação do precursor catalítico.....	27
2.2 Caracterização do Catalisador.....	27
2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica.....	27

2.2.2 Difração de Raios-X (DRX).....	27
2.2.3 Análises térmicas.....	27
2.2.4 Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR).....	28
2.2.5 Área superficial de BET.....	28
2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Raios-X por Emissão de Energia (EDS).....	28
2.3 Avaliações catalíticas e operações dos processos de reforma.....	29
2.4 Avaliação cinético-operacional e ajuste de modelo matemático.....	33
3. MODELAGEM MATEMÁTICA DAS OPERAÇÕES DOS PROCESSOS DE REFORMA SECA.....	34
3.1 Equações das reações.....	34
3.2 Taxas de reação.....	35
3.3 Equações de balanço de massa.....	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
4.1 Caracterização do catalisador.....	42
4.1.1 Teor de níquel incorporado ao catalisador.....	42
4.1.2 Análises por Difração de Raios-X (DRX).....	43
4.1.3 Análises térmicas.....	44
4.1.4 Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR).....	46
4.1.5 Determinação da área superficial de BET.....	47
4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Raios-X por Emissão de Energia (EDS).....	47
4.2 Avaliação dos processos de reforma.....	51
4.2.1 Efeito das vazões de alimentação.....	53
4.2.2 Efeito da temperatura.....	54
4.2.3 Avaliação de conversões e rendimentos.....	62
4.3 Avaliação cinética e modelagem matemática dos processos de reforma.....	73
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	80
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
ANEXO I.....	87
ANEXO II.....	88
ANEXOIII.....	90
ANEXO IV.....	102

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Reservas provadas de gás natural 1965-2005.....	5
FIGURA 1.2 - Produção de gás natural no Brasil em 2005.....	6
FIGURA 1.3 - Produção de gás natural no Brasil em 2006.....	6
FIGURA 1.4 - Emissões de CO ₂ a partir do uso de energia no Brasil (MtC).....	7
FIGURA 1.5 - Reatividade homogênea (na ausência de catalisador) do etano na presença de vapor (2,6kPa C ₂ H ₆ e 12kPa H ₂ O).....	10
FIGURA 1.6 - Efeito da temperatura de reação nas seletividades dos produtos da reforma a vapor do etano.....	10
FIGURA 1.7 - Conversão do etano via reforma seca.....	11
FIGURA 1.8 - Atividade catalítica de LiLaNiO/γ-Al ₂ O ₃ , no processo de oxidação parcial de etano.....	12
FIGURA 1.9 - Efeitos do suporte sobre dados característicos da reação C ₃ H ₈ + CO ₂ com Rh a 650°C.....	14
FIGURA 1.10 - Taxa de formação do H ₂ , CO e relação H ₂ /CO em diferentes temperaturas.....	16
FIGURA 1.11 - Conversão do propano e relação H ₂ /CO sobre Re(2%)/Al ₂ O ₃ a 650°C, para duas composições C ₃ H ₈ /CO ₂	16
FIGURA 1.12 - Desempenho do catalisador de LiLaNiO/γ-Al ₂ O ₃ na reação de oxidação parcial do propano.....	17
FIGURA 2.1 - (a) Impregnação do suporte catalítico (γ-Al ₂ O ₃) em rota-evaporador; (b) Suporte impregnado.....	26
FIGURA 2.2 - Unidade de processamento de reações de reforma seca.....	29
FIGURA 2.3 - Cromatógrafo empregado na análise dos dados reacionais.....	30
FIGURA 2.4 - Cromatograma do processo de reforma seca do etano. Alimentação (C ₂ H ₆ : CO ₂ : Ar = 5%:20%:75%), T = 800°C.....	31
FIGURA 2.5 - Cromatograma do processo de reforma seca do propano. Alimentação (C ₃ H ₈ : CO ₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%), T = 800°C.....	31
FIGURA 2.6 - Fluxograma do processo reacional de reforma seca.....	32
FIGURA 4.1 - Difratoograma de Raios-X.....	43
FIGURA 4.2 - Análises termogravimétrica, termogravimétrica derivada e análise térmica diferencial do precursor catalítico após impregnação com a solução de Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O.....	44

FIGURA 4.3 - Análise termogravimétrica do catalisador Ni (3,92%)/ γ -Al ₂ O ₃ pós-reação. Reforma seca do etano (750°C, 1bar).....	45
FIGURA 4.4 - Análise termogravimétrica do catalisador Ni (3,92%)/ γ -Al ₂ O ₃ pós-reação. Reforma seca do etano (800°C, 1bar).....	45
FIGURA 4.5 - Espectros de absorção na região do infravermelho para as diferentes fases de preparação do catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃	46
FIGURA 4.6 - Micrografia eletrônica de varredura do catalisador reduzido a 800°C.....	48
FIGURA 4.7 - Micrografia eletrônica de varredura do catalisador após a reação de reforma seca do etano a 700°C.....	48
FIGURA 4.8 - Espectro de raios-X por emissão de energia (EDS) do catalisador reduzido a 800°C.....	49
FIGURA 4.9 - Espectro de raios-X por emissão de energia (EDS) do catalisador após a reação de reforma seca do etano a 700°C.....	50
FIGURA 4.10 - Evoluções das concentrações dos componentes reacionais na reforma do etano.....	51
FIGURA 4.11 - Evoluções das concentrações dos componentes reacionais na reforma do propano.....	52
FIGURA 4.12 - Evoluções dos fluxos molares dos componentes reacionais na reforma do metano.....	53
FIGURA 4.13 - Evoluções das concentrações do etano. Efeito da vazão do gás.....	53
FIGURA 4.14 - Evoluções das concentrações do propano. Efeito da vazão do gás.....	54
FIGURA 4.15 - Evoluções das concentrações do etano. Efeito da temperatura de reação.....	55
FIGURA 4.16 - Evoluções das concentrações do hidrogênio na reforma do etano. Efeito da temperatura de reação.....	55
FIGURA 4.17 - Evoluções das concentrações do monóxido de carbono na reforma do etano. Efeito da temperatura de reação.....	56
FIGURA 4.18 - Evoluções das concentrações do propano. Efeito da temperatura de reação.....	56
FIGURA 4.19 - Evoluções das concentrações do hidrogênio na reforma do propano.....	57
FIGURA 4.20 - Evoluções das concentrações do monóxido de carbono na reforma do propano. Efeito da temperatura de reação.....	57

FIGURA 4.21 - Perfis estacionários de concentração do etano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de operação.....	58
FIGURA 4.22 - Perfis estacionários de concentração do propano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação.....	59
FIGURA 4.23 - Perfis estacionários de concentração do hidrogênio em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação...	60
FIGURA 4.24 - Perfis estacionários de concentração do monóxido de carbono em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação.....	60
FIGURA 4.25 - Perfis estacionários de concentração do hidrogênio em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação.....	61
FIGURA 4.26 - Perfis estacionários de concentração do monóxido de carbono em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação.....	61
FIGURA 4.27 - Perfis estacionários da conversão do etano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação.....	65
FIGURA 4.28 - Perfis estacionários de rendimentos em hidrogênio em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação...	65
FIGURA 4.29 - Perfis estacionários de rendimentos em monóxido de carbono em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação.....	66
FIGURA 4.30 - Perfis estacionários de rendimentos em gás de síntese em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação...	66
FIGURA 4.31 - Perfis estacionários da conversão do propano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação.....	67
FIGURA 4.32 - Perfis estacionários de rendimentos em hidrogênio em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação.....	67
FIGURA 4.33 - Perfis estacionários de rendimentos em monóxido de carbono em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação.....	68

FIGURA 4.34 - Perfis estacionários de rendimentos em gás de síntese em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação.....	68
FIGURA 4.35 – Perfis estacionários da conversão do metano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação.....	71
FIGURA 4.36 – Perfis estacionários de rendimento do hidrogênio em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação.....	71
FIGURA 4.37 – Perfis estacionários de rendimento do monóxido de carbono em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação.....	72
FIGURA 4.38 – Perfis estacionários de rendimento de gás de síntese em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação.....	72
FIGURA 4.39 – Reforma Etano-CO ₂ . Perfis de concentração do etano. Efeito da temperatura.....	75
FIGURA 4.40 – Reforma Etano-CO ₂ . Perfis de concentração dos produtos H ₂ , CO, HC. Catalisador Ni(3,92%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 750°C, 1bar.....	76
FIGURA 4.41 – Reforma Etano-CO ₂ . Perfis de concentração dos produtos H ₂ , CO, HC. Catalisador Ni(3,92%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 800°C, 1bar.....	76
FIGURA 4.42 – Reforma Propano-CO ₂ . Perfis de concentração do propano. Efeito da temperatura.....	77
FIGURA 4.43 – Reforma Propano-CO ₂ . Perfis de concentração dos produtos H ₂ , CO, CH ₄ . Catalisador Ni(3,92%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 750°C, 1bar.....	77
FIGURA 4.44 – Reforma Propano-CO ₂ . Perfis de concentração dos produtos H ₂ , CO, CH ₄ . Catalisador Ni(3,92%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 800°C, 1bar.....	78

FIGURAS DOS ANEXOS

FIGURA III.1 - (a) Evolução da concentração dos componentes reacionais na reforma do etano; (b) Evolução da concentração dos componentes reacionais na reforma do propano.....	95
FIGURA III.2 - (a) Evolução da concentração do etano; (b) Evolução da concentração do propano.....	95
FIGURA III.3 - Evolução da concentração do dióxido de carbono na reforma do etano.....	96
FIGURA III.4 - Evolução da concentração do hidrogênio na reforma do etano.....	96

FIGURA III.5 - Evolução da concentração do monóxido de carbono na reforma do etano.....	97
FIGURA III.6 - Evolução da concentração do metano na reforma do etano.....	97
FIGURA III.7 - Evolução da concentração do etileno na reforma do etano.....	98
FIGURA III.8 - Evolução da concentração do dióxido de carbono na reforma do propano.....	98
FIGURA III.9 - Evolução da concentração do hidrogênio na reforma do propano.....	99
FIGURA III.10 - Evolução da concentração do monóxido de carbono na reforma do propano.....	99
FIGURA III.11 - Evolução da concentração do metano na reforma do propano.....	100
FIGURA III.12 - (a) Evolução da concentração do etano. (b) Evolução da concentração do propano.....	100
FIGURA III.13 - (a) Evolução da concentração do hidrogênio na reforma do etano. (b) Evolução da concentração do monóxido de carbono na reforma do etano.....	101
FIGURA III.14 - (a) Evolução da concentração do hidrogênio na reforma do propano. (b) Evolução da concentração do monóxido de carbono na reforma do propano.....	101

LISTA DE TABELAS

TABELA 1.1 - Composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países.....	4
TABELA 1.2 - Produção mundial de CO ₂ em 1990.....	7
TABELA 1.3 - Reações de Gás de Síntese.....	8
TABELA 1.4 - Dados característicos para a reação C ₃ H ₈ + CO ₂ sobre catalisador de Rh suportado a 650°C.....	15
TABELA 1.5 - Comparação dos desempenhos dos diferentes catalisadores para a reação de oxidação parcial do propano.....	18
TABELA 1.6 - Modelos de taxas de reação para a reação de reforma do propano com CO ₂	21
TABELA 3.1 – Parâmetros de inicialização. Etapas do processo de reforma Etano-CO ₂	40
TABELA 3.2 – Parâmetros de inicialização. Etapas do processo de reforma Propano-CO ₂	40
TABELA 4.1 - Resultados das análises de BET.....	47
TABELA 4.2 - Composição elementar do catalisador de Ni/γ-Al ₂ O ₃ . Análise EDS.....	50
TABELA 4.3 - Concentrações molares totais na alimentação do reator para o processo de reforma do etano.....	63
TABELA 4.4 - Concentrações molares totais na alimentação do reator para o processo de reforma do propano.....	63
TABELA 4.5 - Concentrações molares no regime estacionário do processo de reforma do etano na temperatura de 750°C.....	63
TABELA 4.6 - Concentrações molares no regime estacionário do processo de reforma do etano na temperatura de 800°C.....	64
TABELA 4.7 - Concentrações molares no regime estacionário do processo de reforma do propano na temperatura de 750°C.....	64
TABELA 4.8 - Concentrações molares no regime estacionário do processo de reforma do propano na temperatura de 800°C.....	64
TABELA 4.9 - Razões molares H ₂ /CO obtidas dos processos de reforma.....	73
TABELA 4.10 – Parâmetros cinéticos e de adsorção otimizados. Etapas do processo de reforma Etano-CO ₂	78

TABELA 4.11 – Parâmetros cinéticos e de adsorção otimizados. Etapas do processo de reforma Propano-CO ₂	79
---	----

TABELAS DOS ANEXOS

TABELA II.1 - Capacidades caloríficas de gases no estado de gás ideal.....	88
TABELA II.2 - Energias livres de Gibbs e constantes de equilíbrios das reações envolvidas nos processos de reforma seca do etano e propano	89
TABELA III.1 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do etano com dióxido de carbono (T = 750°C).....	90
TABELA III.2 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do etano com dióxido de carbono (T = 800°C).....	92
TABELA III.3 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do propano com dióxido de carbono (T = 750°C).....	93
TABELA III.4 - Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do propano com dióxido de carbono (T = 800°C).....	94
TABELA IV.1 – Concentrações mássicas totais na alimentação do reator para o processo de reforma do etano.....	102
TABELA IV.2 – Concentrações mássicas totais na alimentação do reator para o processo de reforma do propano.....	102
TABELA IV.3 – Concentrações mássicas no regime estacionário do processo de reforma do etano na temperatura de 750°C.....	103
TABELA IV.4 – Concentrações mássicas no regime estacionário do processo de reforma do etano na temperatura de 800°C.....	103
TABELA IV.5 – Concentrações mássicas no regime estacionário do processo de reforma do propano na temperatura de 750°C.....	103
TABELA IV.6 – Concentrações mássicas no regime estacionário do processo de reforma do propano na temperatura de 800°C.....	104
TABELA IV.7 – Massas molares dos componentes envolvidos nos processos de reforma seca.....	104
TABELA IV.8 – Rendimento em carbono no regime estacionário a partir do processo de reforma do etano na temperatura de 750°C.....	105
TABELA IV.9 – Rendimento em carbono no regime estacionário a partir do processo de reforma do etano na temperatura de 800°C.....	105

TABELA IV.10 – Rendimento em carbono no regime estacionário a partir do processo de reforma do propano na temperatura de 750°C.....	105
TABELA IV.11 – Rendimento em carbono no regime estacionário a partir do processo de reforma do propano na temperatura de 800°C.....	106

LISTA DE ABREVIATURAS

GTL – Gás To Liquids

GHSV – Gás Hours Space Velocity

SV – Velocity Spatial

DRX – Difração de Raios-X

TG – Termogravimetria

DTG – Termogravimetria Derivada

ATD – Análise Térmica Diferencial

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

BET – Brunauer-Emmett-Teller

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS – Espectroscopia de Raios. X por Emissão de Energia

TCD – Detector de Condutividade Térmica

LISTA DE SÍMBOLOS

$C_{C_2H_6}$ - Concentração de etano	[g/m ³]
$C_{C_3H_8}$ - Concentração de propano	[g/m ³]
C_{CH_4} - Concentração de metano	[g/m ³]
C_{CO_2} - Concentração de dióxido de carbono	[g/m ³]
C_{CO} - Concentração de monóxido de carbono	[g/m ³]
C_{H_2} - Concentração de hidrogênio	[g/m ³]
$K_{C_2H_6}$ - Constante de adsorção de etano	[m ³ /mol]
$K_{C_3H_8}$ - Constante de adsorção de propano	[m ³ /mol]
K_{HC} - Constante de adsorção de hidrocarbonetos	[m ³ /mol]
K_{CH_4} - Constante de adsorção de metano	[m ³ /mol]
K_{H_2} - Constante de adsorção de hidrogênio	[m ³ /mol]
K_{CO_2} - Constante de adsorção de dióxido de carbono	[m ³ /mol]
K_{CO} - Constante de adsorção de monóxido de carbono	[m ³ /mol]
k_1 - Constante de reação	[mol/g _{cat} .s]
k_2 - Constante de reação	[m ³ /g _{cat} .s]
k_3 - Constante de reação	[mol/g _{cat} .s]
k_4 - Constante de reação	[mol/g _{cat} .s]
r - Taxa de reação	[mol/g _{cat} .s]
X - Conversão	[%]
Y - Rendimento	[%]
W - Massa de catalisador	[g]
Q - Vazão volumétrica	[m ³ /s]
ΔG^0 - Energia de Gibbs de reação padrão	[J/mol]
ΔH^0 - Entalpia reação padrão	[J/mol]
ΔC_p^0 - Variação de capacidade calorífica padrão na reação	[J/mol.k]
R - Constante universal dos gases	[J/mol.k]
K - Constante de equilíbrio	[J/mol]
τ - Tempo de contato	[g _{cat} .s/m ³]

INTRODUÇÃO

A geração de produtos químicos de altos valores agregados e combustíveis líquidos, tais como hidrocarbonetos livres de enxofre ou compostos oxigenados, associados à idéia de proteção ao meio ambiente, e segundo disponibilidade de matéria-prima, tem despertado ao longo dos anos um grande interesse nas pesquisas de rotas alternativas para conversão do gás natural em gás de síntese e/ou hidrogênio. O gás natural, constituído predominantemente por metano, contém um determinado percentual de etano, propano e butano, compostos que estão igualmente sujeitos às reações de transformação impostas ao gás, semelhantes àquelas do metano, produzindo os correspondentes produtos (SOUZA *et al.*, 2006, LIU *et al.*, 1999).

Informações significantes e adicionais aos desenvolvimentos de conversões do gás natural, obtidas no presente trabalho, seguem na direção de acentuadas produções de hidrogênio, advindas dos componentes etano e propano, portadores de maiores conteúdos deste elemento. Interferências de maiores deposições de carbono sobre o catalisador devido os dois alcanos, mesmo presentes em menores teores, podem afetar o desempenho do processo, segundo desativações do catalisador.

A produção de gás de síntese através da reforma seca com dióxido de carbono tem sido avaliada através da reação modelo de produção de gás de síntese com relação hidrogênio/monóxido de carbono unitária ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$). Processos GTL (“Gas To Liquids”) têm recebido atenção especial como tecnologias eficazes para a utilização de gás natural de campos de petróleo, em médias ou pequenas escalas (YAGI, *et al.*, 2005). O gás de síntese obtido com diferentes razões molares H_2/CO encontra diversas aplicações na indústria petroquímica, servindo de matéria-prima para a síntese de metanol, formaldeído, olefinas, ácido acético, dimetil-éter (DME), e álcoois (PUC-RIO). Nesta direção, o estudo da conversão do etano e propano para gás de síntese torna-se relevante, justificando as pesquisas direcionadas para a reforma de outros hidrocarbonetos do gás natural.

No contexto nacional brasileiro verifica-se acentuada necessidade de aproveitamento do dióxido de carbono gerado de várias fontes, particularmente de

termoelétricas e destilarias de álcool, as quais emitem CO₂ para a atmosfera devido o processo de combustão e como produto da fermentação da sacarose. Adicionalmente, elevados teores de dióxido de carbono são produzidos em unidades de regeneração do craqueamento catalítico (FCC), suscitando interesse em sua utilização para a reforma do gás natural.

O presente trabalho procurou satisfazer o objetivo de valorização química do gás natural por via catalítica, a partir do desenvolvimento dos processos de reforma seca com dióxido de carbono dos componentes, etano e propano, presentes em menores quantidades nos diferentes padrões de gás natural conhecidos, que destacam sempre predominância de metano. Os gases etano e propano podem exercer efeitos relativos aos resultados das operações de reforma devidos seus maiores conteúdos em carbono e hidrogênio.

Avaliações experimentais, realizadas sob diferentes condições de temperatura e vazão, na presença de um catalisador de níquel (Ni(3,92%)/ γ -Al₂O₃), permitiram a proposição de leis cinéticas, que ajustadas, quantificaram os parâmetros cinéticos relativos às etapas reacionais dos processos de reforma. Os desempenhos das operações com etano e propano foram comparados àquelas conduzidas anteriormente com metano na presença do catalisador de níquel (PACÍFICO, 2004; SANTOS, 2002).

CAPÍTULO 1

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Gás Natural

O gás natural é encontrado em reservatórios subterrâneos em muitos lugares do planeta, tanto em terra quanto no mar, tal qual o petróleo, sendo considerável o número de reservatórios que contêm gás natural associado ao petróleo. Nestes casos, o gás recebe a designação de gás natural associado. Quando o reservatório contém pouca ou nenhuma quantidade de petróleo o gás é dito não associado.

1.1.1 Composição do Gás Natural

A composição do gás natural bruto é função de uma série de fatores naturais que determinaram o seu processo de formação e as condições de acumulação do seu reservatório de origem. O gás natural como é encontrado na natureza é uma mistura variada de hidrocarbonetos gasosos cujo componente principal é sempre o metano.

O gás natural não associado apresenta os maiores teores de metano, enquanto o gás natural associado apresenta proporções mais significativas de etano, propano, butano e hidrocarbonetos mais pesados. Além dos hidrocarbonetos fazem parte da composição do gás natural bruto outros componentes, tais como o dióxido de carbono, o nitrogênio, hidrogênio sulfurado, água, ácido clorídrico, metanol e impurezas mecânicas. A presença e a proporção destes elementos dependem fundamentalmente da localização do reservatório, se em terra ou no mar, sua condição de associado ou não, do tipo de matéria orgânica ou mistura do qual se originou, da geologia do solo e do tipo de rocha onde se encontra o reservatório. A Tabela 1.1 relata a composição do gás natural bruto em alguns países.

Tabela 1.1: Composição do Gás Natural Bruto em Alguns Países

ORIGEM	COMPOSIÇÃO EM % VOLUME					
	País/Campo	Metano	Etano	Propano	C ₄ e maiores	CO ₂
USA/Panh.	81,8	5,6	3,4	2,2	0,1	6,9
USA/Ashlaw	75,0	24,0	-	-	-	1,0
Canadá	88,5	4,3	1,8	1,8	0,6	2,6
Rússia	97,8	0,5	0,2	0,1	0,1	1,3
Austrália	76,0	4,0	1,0	1,0	16,0	2,0
França	69,2	3,3	1,0	1,1	9,6	0,6
Alemanha	74,0	0,6	-	-	17,8	7,5
Holanda	81,2	2,9	0,4	0,2	0,9	14,4
Irã	66,0	14,0	10,5	7,0	1,5	1,0
Mar do Norte	94,7	3,0	0,5	0,4	0,1	1,3
Argélia	76,0	8,0	3,3	4,4	1,9	6,4
Venezuela	78,1	9,9	5,5	4,9	0,4	1,2
Argentina	95,0	4,0	-	-	-	1,0
Bolívia	90,8	6,1	1,2	0,0	0,5	1,5
Chile	90,0	6,6	2,1	0,8	-	-
Brasil						
Rio de Janeiro	89,44	6,7	2,26	0,46	0,34	0,8
Bahia	88,56	9,17	0,42	-	0,65	1,2
Alagoas	76,9	10,1	5,8	1,67	1,15	2,02
Rio Grande do Norte	83,48	11	0,41	-	1,95	3,16
Espírito Santo	84,8	8,9	3,0	0,9	0,3	1,58
Ceará	76,05	8,0	7,0	4,3	1,08	1,53

Fonte: GASNET, 2007.

1.1.2 Gás Natural no Brasil

No Brasil, a utilização do gás natural, começou modestamente por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia, atendendo as indústrias localizadas no Recôncavo Baiano. Depois de alguns anos, as bacias do Recôncavo, Sergipe e Alagoas eram destinadas quase em sua totalidade para a fabricação de insumos industriais e

combustíveis para a refinaria Landulfo Alves e o Pólo Petroquímico de Camaçari. Entre os anos de 1964 e 2005, as reservas provadas de gás natural cresceram a uma taxa média de 7,4% a.a.. Tal crescimento está relacionado principalmente às descobertas decorrentes do esforço contínuo do país para diminuir o grau de dependência do petróleo. As principais descobertas ocorreram na Bacia de Campos, bem como na Bacia do Solimões. No período de 1954-2005, a produção de gás natural cresceu 11,7% a.a., em média, tendo ocorrido grande salto na década de 1980, principalmente em decorrência do início de operação das jazidas da Bacia de Campos. Em 2005, 58,3% da produção se concentraram nos campos marítimos, situação bastante distinta daquela ocorrida até 1972, quando a produção concentrava-se nos campos terrestres, especialmente no Estado da Bahia (ANP, 2006).

Em 2005, as reservas provadas de gás natural ficaram em torno de 306,4 bilhões de m³. As reservas nacionais, apesar de estarem em sua maior parte na forma associada, encontram-se pulverizadas por várias regiões do território brasileiro. De todo o gás natural descoberto no país, 23,4% estão em terra, principalmente no campo de Urucu (AM) e em campos produtores no estado da Bahia, enquanto que 76,6% restantes estão localizados em mar, principalmente na Bacia de Campos, a qual detém 42,2% de todas as reservas deste energético no Brasil. A Figura 1.1 mostra o comportamento da evolução das reservas brasileiras de gás natural no período 1965-2005.



Figura 1.1: Reservas provadas de gás natural 1965-2005 (ANP, 2006).

As Figuras 1.2 e 1.3 mostram as distribuições de produções de gás natural, no Brasil, nos anos de 2005 e 2006.

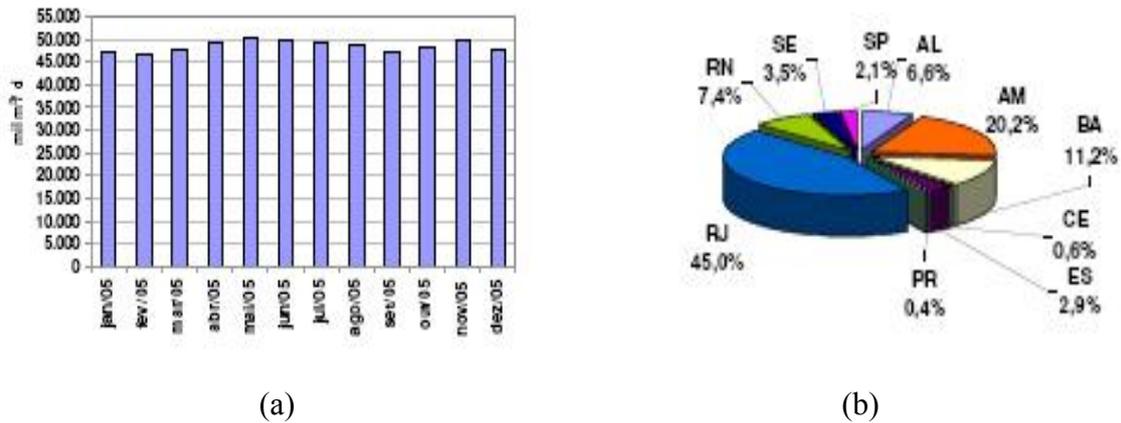


Figura 1.2: Produção de gás natural no Brasil em 2005 (a) Produção de gás natural em 2005; (b) Produção de gás natural por unidades da Federação, 2005 (ANP, 2006).

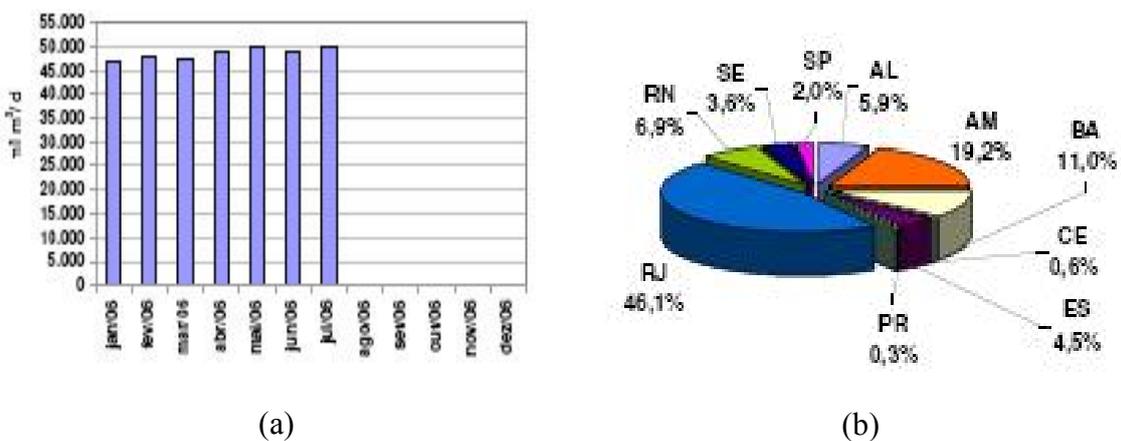


Figura 1.3: Produção de gás natural no Brasil em 2006 (a) Produção de gás natural em 2006; (b) Produção de gás natural por unidades da Federação, 2006 (ANP,2006).

1.2 Dióxido de Carbono (CO₂)

O dióxido de carbono é considerado o maior responsável pelo fenômeno do efeito estufa, e conseqüentemente, em grande parte pelo aumento do aquecimento global (MÖLLER *et al.*, 2006). O aumento nas concentrações de CO₂ na atmosfera contribui com cerca de metade do aumento do efeito estufa, sendo o restante proveniente principalmente devido os aumentos na concentração de metano, hidrocarbonetos e óxido nitroso (EDWARDS, 1995). A produção mundial de CO₂, em 1990, a partir de fontes antropogênicas é dada na Tabela 1.2.

Tabela 1.2: Produção mundial de CO₂ em 1990
(EDWARDS, 1995).

FONTE	Gt CO₂
Carvão	9,0
Óleo	9,4
Gás Natural	3,6
Combustível fóssil total	22,0
Produção de cimento	0,6
Desmatamento e exploração da terra	7,4

O CO₂ emitido pode ser subdividido nas seguintes categorias: gases de exaustão automobilística, CO₂ associado com gás natural e gases de minas de carvão, processos metalúrgicos (fundição do alumínio, ferro e produção de aço), subproduto de processos químicos (NH₃, H₂, sínteses baseadas em CO, processos de fermentação, etc.).

No caso brasileiro, o crescimento da industrialização, observado nas décadas passadas, implicou, conseqüentemente, no crescente consumo dos combustíveis fósseis não-renováveis, aumentando, deste modo, as emissões de CO₂ a partir do uso de energia, o qual alcançou 91MtC/ano, no ano de 2000, de acordo com a Figura 1.4 (SZKLO *et al.*, 2005).

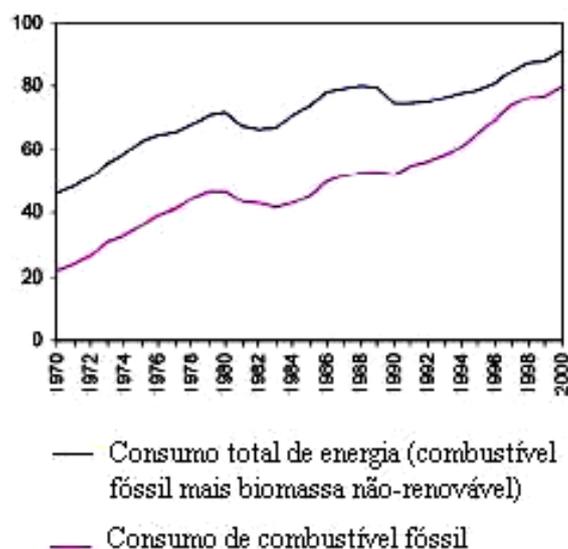


Figura 1.4: Emissões de CO₂ a partir do uso de energia no Brasil (MtC) (SZKLO *et al.*, 2005).

1.3 Gás de Síntese

O gás de síntese, constituído por diferentes quantidades de monóxido de carbono e hidrogênio, pode ser usado para produzir hidrogênio de alta pureza e produtos químicos com altos valores agregados, como hidrocarbonetos líquidos produzidos pela síntese de Fischer-Tropsch, compostos oxigenados e policarbonatos (LARENTIS *et al.*, 2001).

1.3.1. Principais rotas de produção de gás de síntese

A grande maioria dos estudos focados na produção de gás de síntese está relacionada às conversões do metano, principal componente do gás natural. Os principais processos estudados encontram-se na Tabela 1.3.

Tabela 1.3: Reações de Gás de Síntese (PETERSEN *et al.*, 2001; LARENTIS *et al.*, 2001).

Processo	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)
Reforma a Vapor	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206
Reforma com Dióxido de Carbono	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247
Reforma Autotérmica (ATR)	
$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-520
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206
Oxidação Parcial Catalítica (CPO)	
$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38
Reforma Combinada	
$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = 3\text{CO} + 4\text{H}_2$	+211

Embora os processos de produção de gás de síntese tenham sido bastante estudados a partir do metano, principal componente do gás natural, mais recentemente estudos têm

sido intensificados na direção de conversão de etano e propano, componentes que também participam da composição do gás natural (SOLYMOSI *et al.*, 2005).

1.3.2 Processos de Conversão do Etano

1.3.2.1 Reforma a vapor do etano

O estudo da reação de reforma a vapor do etano, em presença de catalisadores de Ni/Al₂O₃ dopados com CeO₂ foi realizado por LAOSIRIPOJANA & ASSABUMRUNGRAT (2005). O catalisador de Ni(4,92% em massa)/Al₂O₃ dopado com 14% de Ce apresentou a melhor atividade entre aqueles dopados com conteúdo de 2 a 20% de Ce. A comparação do catalisador convencional de Ni/Al₂O₃ com o de Ni/Al₂O₃ dopado com 14%CeO₂ apresentou reatividades e resistências à deposição de carbono significativamente mais altas. Um estudo preliminar da reforma a vapor homogênea do etano (não-catalítica) foi realizado pelos autores, no qual foi possível observar a conversão do etano para metano, etileno e hidrogênio nas temperaturas acima de 700°C. Estes componentes foram formados via decomposição do etano segundo as Equações 1.1, 1.2 e 1.3.



Na Figura 1.5 é possível observar a conversão e seletividades dos componentes envolvidos em tal estudo.

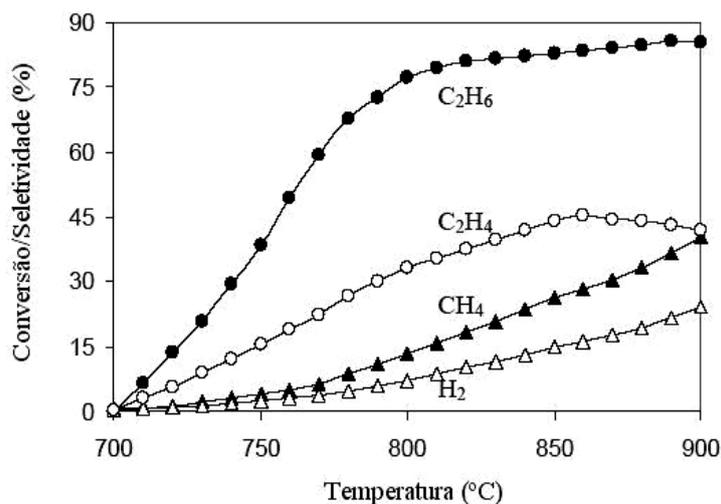


Figura 1.5: Reatividade homogênea (na ausência de catalisador) do etano na presença de vapor (2,6kPa C₂H₆ e 12kPa H₂O) (LAOSIRIPOJANA & ASSABUMRUNGRAT, 2005).

O emprego do catalisador de Ni/Al₂O₃ dopado com 14%CeO₂, na reforma a vapor de etano, gerou no estado estacionário, os principais produtos: H₂, CO, CO₂ e CH₄, com pequenas quantidades de C₂H₄ dependendo da temperatura de operação do processo. A Figura 1.6 mostra a influência da temperatura de operação sobre as seletividades dos produtos.

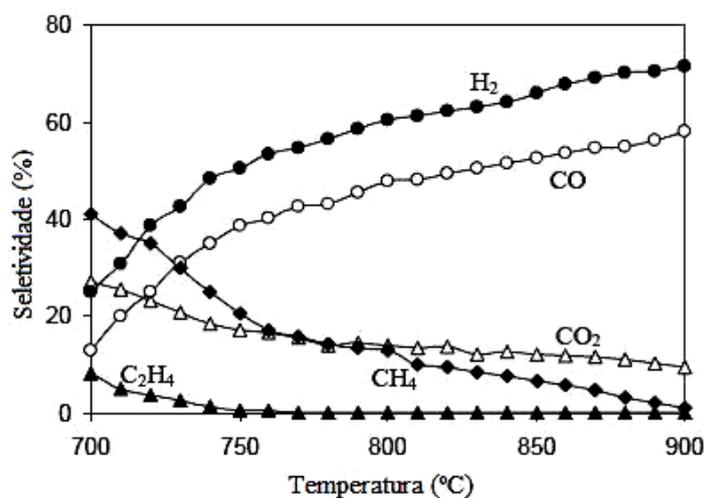
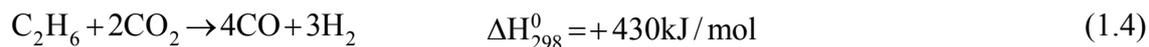


Figura 1.6: Efeito da temperatura de reação nas seletividades dos produtos da reforma a vapor do etano (LAOSIRIPOJANA & ASSABUMRUNGRAT, 2005).

1.3.2.2 Reforma seca do etano

Os processos de decomposição e de reforma seca do etano (Reação 1.4) foram estudadas na presença de um catalisador de Rh/ZSM-5, em um reator de leito fixo (SOLYMOSI *et al.*, 1999).



Foi observado que no intervalo de temperatura de 250-300 °C, a decomposição do etano produziu hidrogênio, metano e propano. Acima de 350°C o etileno passou a ser o principal produto da decomposição do etano. O processo segundo a (Equação 1.4) para produzir gás de síntese foi avaliado no intervalo de temperatura de 427-500°C. Verificou-se a influência da relação molar $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ sobre o desempenho do catalisador, expressa em termos da conversão do etano, observando-se também a influência da temperatura de reação (Figura 1.7).

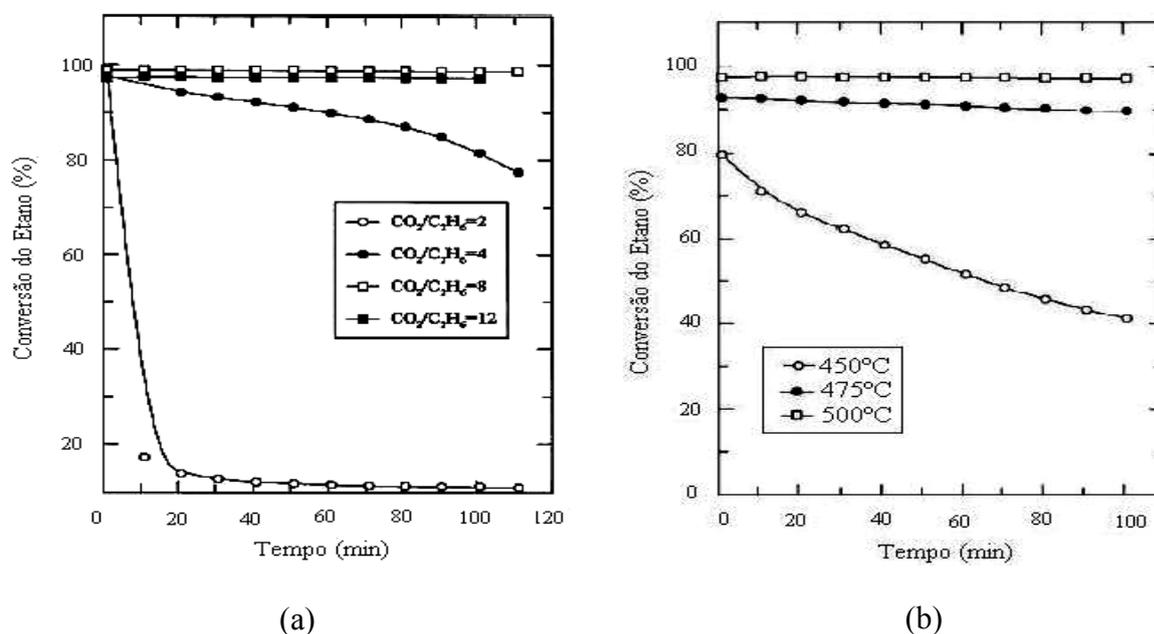


Figura 1.7: Conversão do etano via reforma seca. (a) Efeitos das relações $\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ sobre a conversão do etano a 500°C; (b) Efeitos das temperaturas sobre a conversão do etano na mistura reacional contendo 5,2% C_2H_6 e 67% CO_2 . (SOLYMOSI *et al.*, 1999).

A taxa de desativação, baseada na conversão do etano, decaiu com o aumento da quantidade de CO_2 . No caso da mistura estequiométrica ($\text{CO}_2/\text{C}_2\text{H}_6 = 2,0$) o catalisador rapidamente perdeu a sua atividade, conduzindo a uma conversão do etano praticamente nula. A 500°C , com outras composições de alimentação, com excesso de CO_2 , conseguiram-se conversões do etano praticamente completas.

1.3.2.3 Oxidação parcial do etano

LIU *et al.* (1999), desenvolveram avaliações sobre o efeito da temperatura e da razão $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ em presença do catalisador $\text{LiLaNiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ na oxidação parcial do etano. As seletividades em CO e CH_4 estão representadas na Figura 1.8.

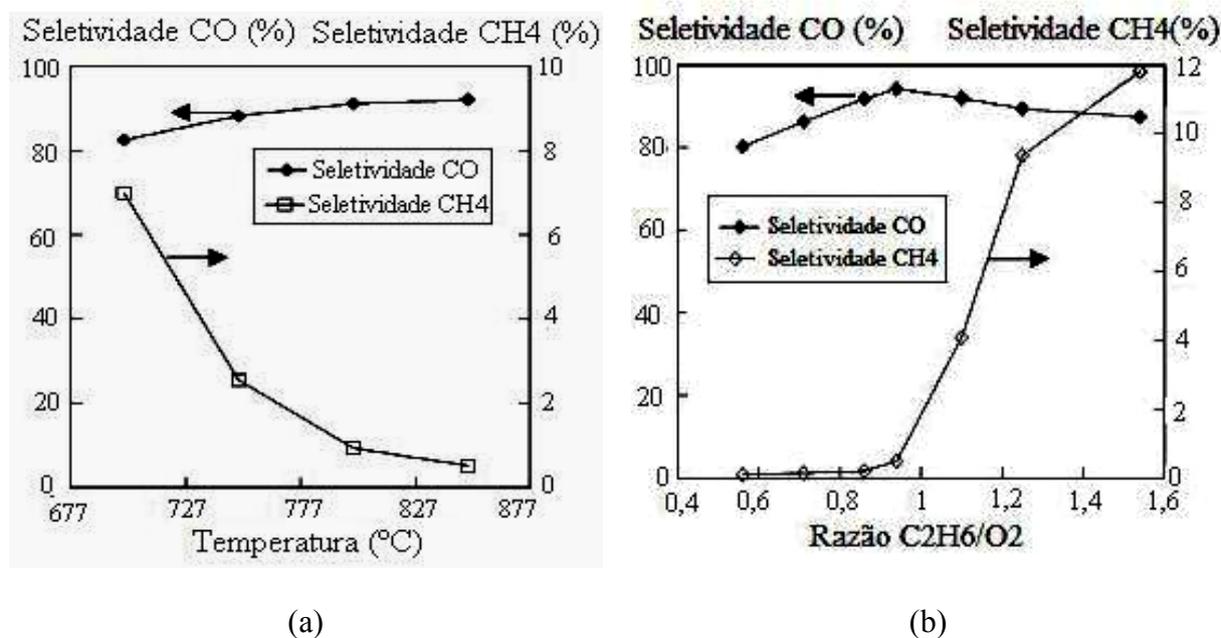
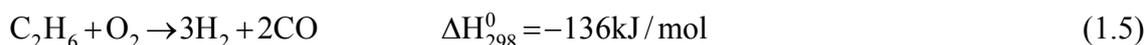


Figura 1.8: Atividade catalítica de $\text{LiLaNiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, no processo de oxidação parcial de etano. (a) Dependência com a temperatura ($\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_6/\text{He} = 1,06/1/4$, $\text{GHSV} = 7 \times 10^4 \text{ l}/(\text{kg h})$); (b) Influência da relação $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ ($T = 850^\circ\text{C}$). (LIU *et al.*, 1999)

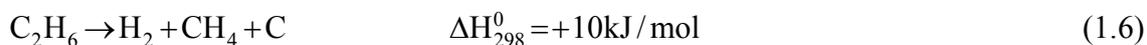
Observaram-se que o etano e o oxigênio foram quase completamente convertidos, proporcionando seletividades sob o efeito da temperatura, variando de 700 para 850°C . A seletividade de CO aumentou gradualmente, enquanto a de CH_4 decaiu. Ao mudar-se a razão $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ de $0,56$ para $0,94$ a seletividade de CO aumentou de 80 para 94% ,

enquanto a seletividade de CH₄ variou levemente. Entretanto quando a razão C₂H₆/O₂ aumentando de 0,94 para 1,54 a seletividade de CO decaiu lentamente, enquanto aquela do CH₄ aumentou drasticamente.

O processo de oxidação parcial do etano (Equação 1.5) com Co impregnado em vários suportes catalíticos foi estudado por IWASAKI *et al.* (2006).



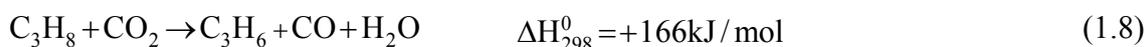
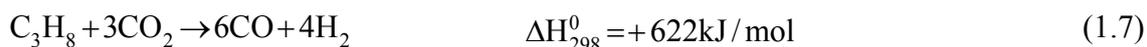
Foram observados que os desempenhos dos catalisadores para a oxidação parcial do etano variaram na seguinte ordem de emprego dos suportes: Y₂O₃, CeO₂, ZrO₂, La₂O₃ >> SiO₂, Al₂O₃, TiO₂ > MgO. A comparação dos suportes Y₂O₃ e CeO₂ mostrou que para o catalisador de Co/Y₂O₃, obteve-se um alto rendimento de gás de síntese, com seletividades de H₂ e CO de 92 e 87%, respectivamente. Porém, o sistema proporciona a deposição de carbono pela decomposição do etano (Equação 1.6), observada após 2h de reação. Assim, o suporte CeO₂ foi selecionado como o melhor suporte para o processo em estudo.



1.3.3 Processos de Conversão do Propano

1.3.3.1 Reforma seca do propano

O processo de reação do propano com dióxido de carbono, na presença de diferentes catalisadores foi estudada por KRYLOV *et al.* (1995), tendo-se observado a ocorrência das seguintes reações:



Dentre os sistemas empregados, os catalisadores de óxido de manganês apresentaram-se como os mais ativos e estáveis. Com o catalisador de níquel, a conversão de CO_2 , a partir de uma alimentação equimolar (Equação 1.7), na temperatura de 750°C , foi de 80-85%, mas o processo foi caracterizado pelo rápido processo de coqueamento. O melhor catalisador para a conversão seletiva do propano com o CO_2 foi o sistema 1,5%K-5,5%Cr-17%MnO/SiO₂.

SOLYMOSI *et al.* (2003) realizaram um estudo sobre o processo de reforma seca do propano com CO_2 sobre um catalisador de Rh com diferentes suportes catalíticos. Chegou-se a conclusão de que as taxas de reação foram menores que aquelas obtida com Rh/Al₂O₃, as quais decaíram na seguinte ordem: Rh/TiO₂, Rh/MgO e Rh/SiO₂ (Figura 1.9).

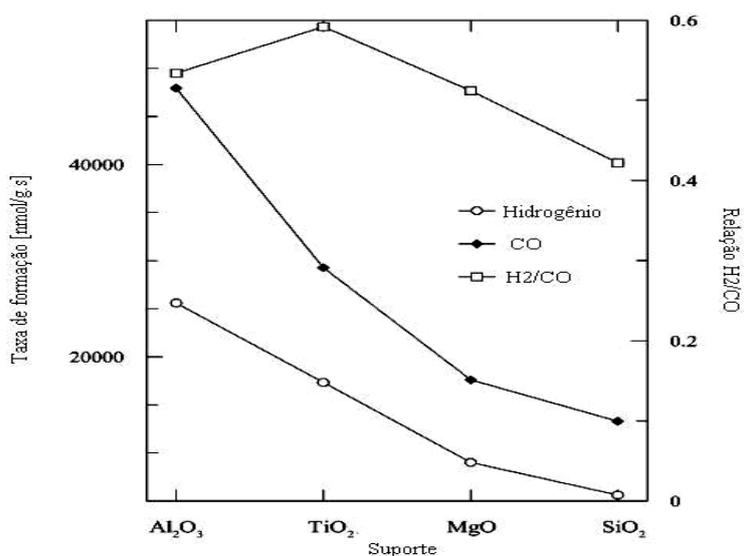


Figura 1.9: Efeitos do suporte sobre dados característicos da reação $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CO}_2$ com Rh a 650°C . Valores medidos a 120 min de reação. O conteúdo de Rh sobre os diferentes suportes foram os seguintes: 31% (Rh/Al₂O₃), 11% (Rh/SiO₂), 2,0% (Rh/TiO₂), e 15% (Rh/MgO). (SOLYMOSI *et al.*, 2003)

A Tabela 1.4 mostra a conversão do propano e do dióxido de carbono na presença do catalisador de Rh sobre os diferentes suportes estudados.

Tabela 1.4: Dados característicos para a reação $C_3H_8 + CO_2$ sobre catalisador de Rh suportado a $650^\circ C$ (SOLYMOSI *et al.*, 2003).

Suporte – Teor de Rh (%)	Conversão do Propano (%)	Conversão de CO_2 (%)
Al_2O_3 (31,0)	63,50	44,75
SiO_2 (11,0)	25,83	26,56
TiO_2 (2,0)	42,75	45,86
MgO (15,0)	26,05	33,14

Em 2005, SOLYMOSI *et al.*, estudaram a reforma seca do propano com um catalisador suportado de Re (2%)/ Al_2O_3 . Considerando a relação $C_3H_8/CO_2 = 1:1$, a taxa de produção de propileno foi de apenas 10% quando comparado à decomposição de propano na ausência de dióxido de carbono. Com um aumento adicional na quantidade de CO_2 , a conversão do propano e a produção de H_2 e CO gradualmente aumentou, enquanto a de propileno diminuiu quase a zero. Para uma composição estequiométrica da mistura de gás reagente, $C_3H_8/CO_2 = 1:3$ (Equação 1.7), a relação H_2/CO foi de 0,61-0,52 e a conversão inicial de propano foi de 53%, decaindo em seguida lentamente. Uma conversão muito mais alta de C_3H_8 (aproximadamente 90%) foi alcançada na presença de um grande excesso de CO_2 .

Os efeitos da temperatura de reação sobre as taxas de formação de hidrogênio, monóxido de carbono, e sobre a relação H_2/CO (Figura 1.10) foram igualmente avaliados.

Observou-se que, reduzindo a temperatura de reação há uma diminuição na relação H_2/CO , chegando-se a apenas 0,18 na temperatura de $500^\circ C$.

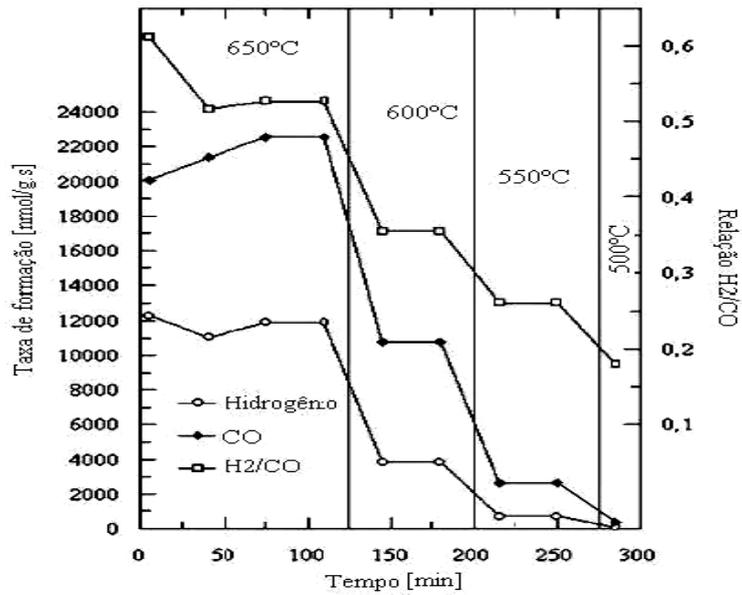


Figura 1.10: Taxa de formação do H₂, CO e relação H₂/CO em diferentes temperaturas (SOLYMOSSI *et al.*, 2005).

Na Figura 1.11 observa-se o efeito do tempo de reação sobre a conversão do propano e sobre a relação H₂/CO para diferentes relações C₃H₈/CO₂.

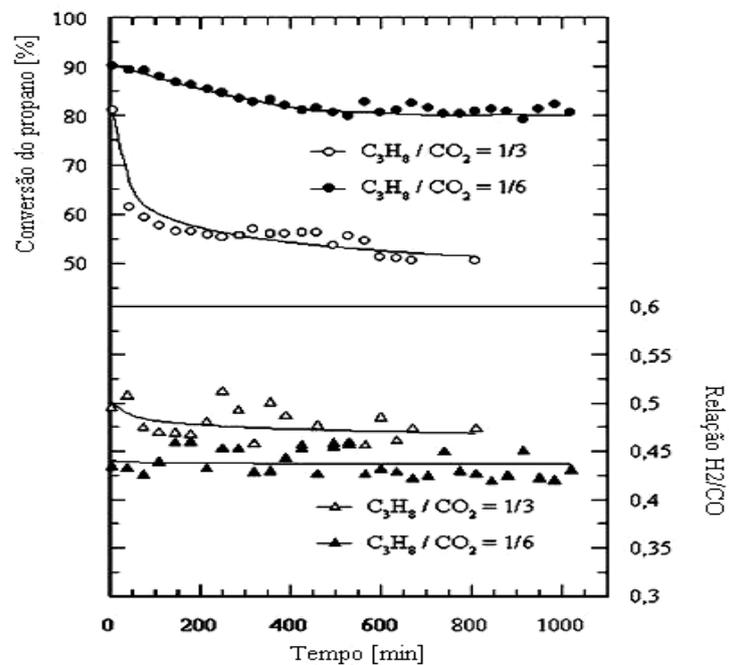


Figura 1.11: Conversão do propano e relação H₂/CO sobre Re (2%)/Al₂O₃ a 650°C, para duas composições C₃H₈/CO₂ (SOLYMOSSI *et al.*, 2005).

Um decaimento inicial da conversão foi verificado quando $C_3H_8/CO_2 = 1:3$, porém era de aproximadamente 50% mesmo após 14 horas de reação. Uma alta conversão (aproximadamente 80%) foi determinada para a reação com relação $C_3H_8/CO_2 = 1:6$, sendo mantida mesmo após um longo período de reação. A relação H_2/CO variou entre 0,45 e 0,50.

1.3.3.2 Oxidação parcial do propano

A oxidação parcial do propano com vistas à produção de gás de síntese (Equação 1.10) foi operada com catalisadores suportados de níquel (LIU *et al.*, 2001), buscando-se verificar o desempenho do catalisador de $LiLaNiO/\gamma-Al_2O_3$ em função da temperatura e da relação C_3H_8/O_2 (Figura 1.12).

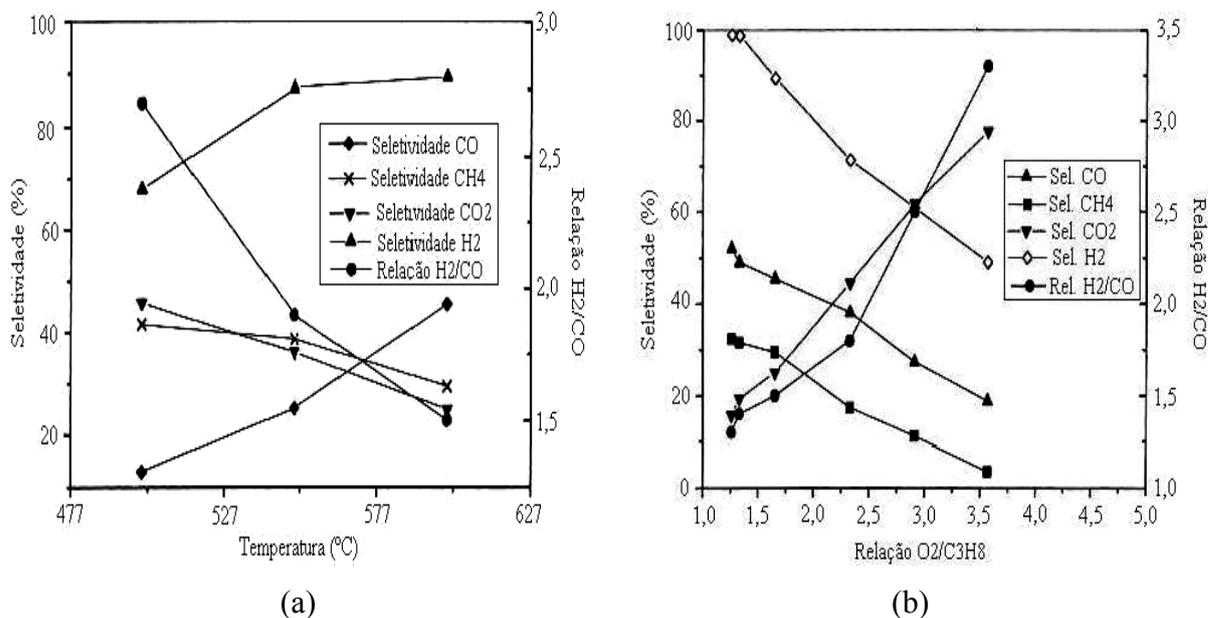
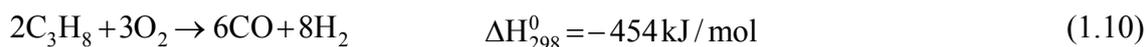


Figura 1.12: Desempenho do catalisador de $LiLaNiO/\gamma-Al_2O_3$ na reação de oxidação parcial do propano. (a) Diferentes temperaturas ($O_2/C_3H_8/Ar = 1,65/1,0/5,3$, $SV = 5,7 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$); (b) Influência da relação O_2/C_3H_8 a $600^{\circ}C$ (LIU *et al.*, 2001).

Pôde-se observar que quando a temperatura foi elevada de 500°C para 600°C, as seletividades de CO e H₂ aumentaram, enquanto as relações H₂/CO diminuíram. Relativamente à razão O₂/C₃H₈, concluiu-se que à medida que esta varia de 1,26 a 3,57 as seletividades de CO, CH₄ e H₂ decrescem, enquanto a relação H₂/CO e a seletividade de CO₂ aumentam. O desempenho da oxidação do propano para a produção do gás de síntese com os catalisadores de NiO/γ-Al₂O₃, NiO/MgO e NiO/SiO₂ evidenciaram os resultados listados na Tabela 1.5.

Tabela 1.5: Comparação dos desempenhos dos diferentes catalisadores para a reação de oxidação parcial do propano* (LIU *et al.*, 2001).

Catalisador	Conversão C ₃ H ₈ (%)	Conversão O ₂ (%)	Seletividade			
			CO (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)
NiO/γ-Al ₂ O ₃	100	100	42,6	27,1	30,3	80,6
NiO/MgO	41,3	79,2	45,4	0	54,6	57,8
NiO/SiO ₂	5,8	16,5	13,4	0	86,6	7,0

* O₂/C₃H₈/Ar = 1,65/1,0/5,3; SV = 5,7 x 10⁴ h⁻¹; T = 600°C.

1.4 Estudo das Reações Paralelas Envolvidas nos Processos de Reforma

SANTOS (2002) estudou o comportamento das principais reações paralelas envolvidas no processo de reforma seca do metano, na presença do suporte catalítico (γ-Al₂O₃) e na presença do catalisador Ni(5%)/γ-Al₂O₃. Ficou confirmada a atividade do catalisador sobre a reação de craqueamento do metano, expressa segundo a Equação 1.11, chegando-se à conclusão que tal reação é heterogênea catalítica.



Outra etapa identificada foi a reação de Boudouard, que ocorre comumente, como uma reação que auxilia a desativação catalítica, por carbonização do material catalítico através do desproporcionamento do monóxido de carbono. Entretanto, tal reação torna-se desfavorecida com o avanço da temperatura, resultando em sua inversão, representada pela Equação 1.12.

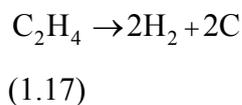


No estudo desenvolvido, SANTOS (2002) verificou que o catalisador Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ não exerceu influência sobre a reação de Boudouard, e que a gaseificação do carbono ocorreu sobre o suporte catalítico, sendo tal reação caracterizada como heterogênea não-catalítica.

A terceira etapa identificada no processo, sob as condições operacionais aplicadas, foi a reação inversa de *gás-shift* (Equação 1.13). Observou-se durante sua operação que o suporte catalítico, avaliado individualmente no processo, apresentou maior atividade para a reação que o sistema Ni (5%)/ γ -Al₂O₃.

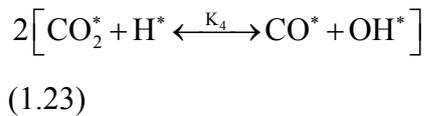


LAOSIRIPOJANA *et al.* (2006), estudando os processos de reforma a vapor do etano e do propano, identificaram as prováveis reações responsáveis pela produção de carbono as quais foram dadas pelas Equações 1.14 a 1.19.



1.5 Cinética e Mecanismos das Reações do Processo de Reforma Seca

NANDINI *et al.* (2006) realizaram um estudo cinético sobre a reforma catalítica do metano com dióxido de carbono para a produção de gás de síntese com o catalisador de Ni-K/CeO₂-Al₂O₃. Após uma análise dos dados experimentais e com base em informações da literatura, os autores propuseram um mecanismo para o processo, o qual é representado pela seguinte seqüência de etapas reacionais:



As etapas relacionadas compõem a seguinte estequiometria global da reação:



A evolução cinética do processo de reforma do propano com CO₂ na presença de um catalisador Ru (1%)/Al₂O₃ expressa pela taxa de consumo do reagente, foi determinada em termo das pressões parciais dos reagentes (C₃H₈ e CO₂) nas temperaturas de 600 e 650°C (SUTTON *et al.*, 2001). Em tal estudo, considerou-se que a adsorção do CO₂ pode ser associativa ou dissociativa, podendo ocorrer em sítios iguais ou diferentes daqueles para a adsorção do propano. Quatro equações de taxas de reação foram propostas, baseadas em mecanismos segundo o tratamento de Langmuir-Hinshelwood. (Tabela 1.6)

Tabela 1.6: Modelos de taxas de reação para a reação de reforma do propano com CO₂ (SUTTON *et al.*, 2001).

Modelo	Taxa de reação
1- adsorção em sítios iguais com adsorção associativa de CO ₂ .	$r_1 = \frac{kK_{CO_2} p_{CO_2} K_{C_3H_8} p_{C_3H_8}}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{C_3H_8} p_{C_3H_8}\right)^2} \quad (1.29)$
2- adsorção em sítios iguais com adsorção dissociativa de CO ₂ .	$r_2 = \frac{k\sqrt{K_{CO_2} p_{CO_2}} K_{C_3H_8} p_{C_3H_8}}{\left(1 + \sqrt{K_{CO_2} p_{CO_2}} + K_{C_3H_8} p_{C_3H_8}\right)^2} \quad (1.30)$
3- adsorção em sítios diferentes com adsorção associativa de CO ₂ .	$r_3 = \frac{kK_{CO_2} p_{CO_2} K_{C_3H_8} p_{C_3H_8}}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2}\right)\left(1 + K_{C_3H_8} p_{C_3H_8}\right)} \quad (1.31)$
4- adsorção em sítios diferentes com adsorção dissociativa de CO ₂ .	$r_4 = \frac{k\sqrt{K_{CO_2} p_{CO_2}} K_{C_3H_8} p_{C_3H_8}}{\left(1 + \sqrt{K_{CO_2} p_{CO_2}}\right)\left(1 + K_{C_3H_8} p_{C_3H_8}\right)} \quad (1.32)$

SUTTON *et al.* (2001) também propuseram um mecanismo detalhado do processo de reforma do propano com dióxido de carbono, expresso pela seqüência de etapas reacionais seguintes:





Tendo em vista o envolvimento da etapa de reação, identificada como reação *water gás-shift*, fez-se a revisão do estudo de CHOI & STENGER (2003) que constataram que partindo de um mecanismo adsorativo, a expressão de taxa do tipo Langmuir-Hinshelwood poderia ser representada pela Equação 1.43.

$$r_{\text{CO}} = k \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{CO}} - P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}_2} / K_{\text{eq}}}{\left(1 + K_1 P_{\text{CO}} + K_2 P_{\text{H}_2\text{O}} + K_3 P_{\text{CO}_2} + K_4 P_{\text{H}_2}\right)^2} \quad (1.43)$$

Características termodinâmicas deste processo conduziram a expressão da constante de equilíbrio para a reação *gás-shift* (Equação 1.44).

$$\ln(K_{\text{eq}}) = \frac{5693,5}{T} + 1,077 \ln T + 5,44 \times 10^{-4} T - 1,125 \times 10^{-7} T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148 \quad (1.44)$$

Para o mesmo processo (reação *gás-shift*), LEI *et al.* (2005), aplicaram uma abordagem que considerou a reação reversível, com as taxas tendo sido expressas por:

$$-r_{\text{CO}} = 0,0041 \exp\left(-\frac{33600}{RT}\right) P_{\text{CO}}^{0,64} P_{\text{H}_2\text{O}}^{0,50} \quad (1.45)$$

$$-r_{\text{CO}_2} = 0,024 \exp\left(-\frac{50100}{RT}\right) P_{\text{CO}_2}^{0,46} P_{\text{H}_2}^{0,73} \quad (1.46)$$

1.6 Termodinâmica dos Processos de Reforma

Uma vez determinadas as etapas envolvidas nas reações de reforma seca do etano e propano, estabelecem-se condições termodinâmicas próprias de cada etapa reacional. No equilíbrio em função da temperatura (Equação 1.47) tem-se,

$$-RT \ln K = \Delta G^0 \quad (1.47)$$

A temperatura do estado padrão é aquela da mistura em equilíbrio, e as variações das propriedades padrões da reação, como ΔG^0 e ΔH^0 , variam com a temperatura de equilíbrio. A dependência de ΔG^0 em relação à temperatura é dada pela Equação 1.48.

$$\frac{d(\Delta G^0 / RT)}{dT} = -\frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.48)$$

A combinação das Equações (1.47) e (1.48) resulta em:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (1.49)$$

Através da Equação 1.49 fica evidenciado o efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio, e assim sobre a conversão de equilíbrio. Se ΔH^0 for negativo, isto é, se a reação é exotérmica, a constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura. Ao contrário, em uma reação endotérmica K aumenta com a temperatura.

A dedução rigorosa do efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio é dada por:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^0 - \Delta H_0^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (1.50)$$

Que resulta a forma da constante de equilíbrio seguinte:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (1.51)$$

Dados referentes às energias livres de Gibbs e das constantes de equilíbrio das diferentes etapas de reações envolvidas nos processos de reforma, encontram-se listados no Anexo II.

CAPÍTULO 2

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo especifica os procedimentos experimentais empregados no desenvolvimento dos processos de reforma dos componentes do gás natural. Estão incluídos os métodos de preparação e caracterização do catalisador de níquel, bem como as condições e operações empregadas nas avaliações catalíticas do processo.

2.1 Preparação do Catalisador

O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃, utilizado para a reforma dos componentes do gás natural, foi preparado pelo método de impregnação com excesso de solução, utilizando-se como sal precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O. Na preparação de tal catalisador uma seqüência de operações foi seguida tais como: tratamento térmico do suporte catalítico, impregnação do suporte, calcinação e ativação por redução do precursor catalítico.

2.1.1 Tratamento térmico

Precedendo à impregnação procedeu-se o tratamento térmico do suporte (gama-alumina), o qual foi submetido a uma etapa de aquecimento na temperatura limite superior do processo, de 900°C, sob uma taxa de aquecimento de 10°C/min em atmosfera de argônio, com o objetivo de minimizar contra possíveis perdas de sítios ativos receptores do metal a ser impregnado. O suporte foi mantido a 900°C por 1 hora.

2.1.2 Impregnação do suporte catalítico

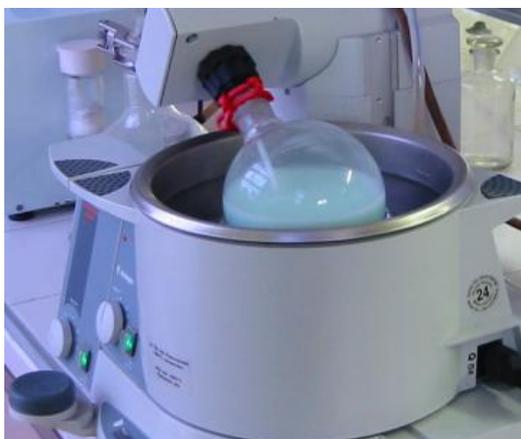
Procedendo-se a impregnação, dissolveu-se a massa de sal necessária (Anexo I) para a preparação de 100g de catalisador com 5% de Ni, em um litro de água destilada. A solução do sal precursor obtida foi adicionada ao suporte (γ -Al₂O₃), ajustando-se em seguida, o pH da solução em torno de 7,0 tamponado-a com o auxílio de soluções de NH₄OH e HNO₃. Em seguida, a solução juntamente com o suporte catalítico foi

colocada em um balão de 500cm³, parte de um equipamento de rota-evaporação (Figura 2.1). Os componentes foram submetidos as seguintes condições operacionais:

- agitação de 40 rpm;
- aquecimento em banho-maria de 80°C, sob vácuo de 150mmHg;
- tempo de duração: 5 horas

Após o período de 5 horas, a temperatura do banho foi elevada para 95°C, e a uma redução de pressão de 500 a 400 mmHg (por cerca de 30 minutos) até a completa evaporação da água de solução.

Após a completa secagem da água de solução, levou-se o material à estufa, a uma temperatura de 120°C, durante 12 horas, para a completa secagem.



(a)



(b)

Figura 2.1: (a) Impregnação do suporte catalítico (γ -Al₂O₃) em rota-evaporador; (b) Suporte impregnado.

2.1.3 Decomposição do precursor catalítico

O material seco foi submetido à decomposição térmica, a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até a temperatura de 500°C, em atmosfera de argônio com vazão de 120 cm³/min, permanecendo em tal temperatura durante 5 horas (WANG & LU, 1998). Este processo foi realizado em um reator de aço encamisado com um tubo cerâmico. O processo de decomposição térmica ocorreu de acordo com a Equação 2.1:



2.1.4 Ativação do precursor catalítico

A ativação por redução ocorreu a uma taxa de aquecimento de 10°C/min até a temperatura de 120°C, a qual foi mantida por 1 hora, em atmosfera de argônio, para a retirada de qualquer traço de umidade, seguida de elevação até 800°C, adicionando-se hidrogênio a partir de 400°C, com uma vazão de 200cm³/min, diluído em argônio a 50%. No final da redução (após três horas), passou-se uma corrente de argônio, garantindo a retirada do hidrogênio residual (LEE *et al.*, 2004, PACÍFICO, 2004, ASSAF *et al.*, 2003). A redução ocorreu segundo a Equação 2. 2.



2.2 Caracterização do Catalisador

2.2.1 Espectrometria de Absorção Atômica

Determinou-se o teor de níquel incorporado ao suporte após a ativação catalítica, utilizando-se medidas de absorção atômica com uma solução do metal extraído após abertura da amostra de catalisador. Esta análise foi realizada num espectrofotômetro absorção atômica duplo feixe CGAA 7000 BC (Laboratório de Análises Minerais, Solos e Água-LAMSA/DEQ-UFPE).

2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X (DRX) permitiu analisar as etapas de preparação do catalisador, tendo sido possível identificar todas as fases cristalinas presentes. Em tal análise foi empregado o método do pó, usando-se um difratômetro Siemens D5000, com radiação K α do Cu, com $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$, realizada no Departamento de Física (DF/UFPE).

2.2.3 Análises térmicas

A termogravimetria (TG) foi realizada em uma termobalança modelo TGA-50 da Shimadzu (Laboratório de Inorgânica e Materiais/UFRN), equipada com um

programador de temperatura, utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C/min e massas de amostra da ordem de 6 mg, permitindo a determinação da perda de massa em água do sal precursor impregnado e de massa de NO₂. A análise térmica diferencial (ATD) também foi realizada no mesmo equipamento, na faixa de temperatura de 27°C a 1000°C, com fluxo volumétrico de 50cm³/min, utilizando uma atmosfera de ar sintético, com o objetivo de determinar a temperatura em que ocorre a decomposição do nitrato. Análise térmica diferencial (ATD) também foi realizada em amostras de catalisador após as reações de reforma do etano nas temperaturas de 750°C e 800°C, com o objetivo de quantificar a perda de massa em carbono, proveniente de formação de coque durante as reações.

2.2.4 Espectrofotometria na Região do Infravermelho (FTIR)

A técnica de FTIR permitiu identificar a presença de água cristalina e pontes de hidrogênio na estrutura do catalisador em todas as fases de preparação. Amostras sólidas de misturas do catalisador e KBr foram analisadas no Espectrofotômetro de Absorção no Infravermelho FTIR – Bruker IFS 66. Tal análise foi realizada na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF/UFPE).

2.2.5 Área superficial de BET

As determinações de área superficial específica e de diâmetro de poro foram realizadas segundo o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) no analisador por adsorção gasosa ASAP-2010 da Micromeritics (Laboratório de Materiais/ITEP), onde as amostras foram preparadas por 24 horas sob vácuo e aquecimento a 250°C. Determinaram-se as áreas superficiais do suporte in natura e após tratamento térmico e do catalisador após a redução.

2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Raios-X por Emissão de Energia (EDS)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura permitiu identificar a evolução da textura de superfície do catalisador após redução e após reação. A análise foi realizada

em um microscópio eletrônico da JOEL JSM-6360 (Laboratório de Materiais/ITEP). A EDS revelou o percentual de cada componente presente em cada fase.

2.3 Avaliações catalíticas e operações dos processos de reforma

A atividade do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ e o desempenho dos processos de reforma foram avaliados via operação das reações de reforma seca (reforma com dióxido de carbono) do etano e propano (Equações 2.3 e 2.4), em um micro-reator de quartzo (diâmetro interno de 18 mm e 640 mm de comprimento), inserido dentro de um forno (Lindberg Blue –M), utilizando uma massa de catalisador de 80mg (partículas de diâmetros médios de 212 μ m).

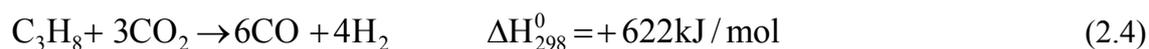
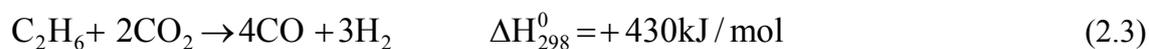


Figura 2.2: Unidade de processamento de reações de reforma seca.

O processo reacional foi operado empregando as seguintes condições:

- temperaturas: 750°C e 800°C;

- vazões = 800 cm³/min -1400 cm³/min;
- razões de alimentação: Ar:CO₂:C₂H₆ =75%:20%:5% e Ar:CO₂:C₃H₈ = 75%:22,5%:2,5%;
- pressão: 1bar.

Os reagentes e produtos envolvidos nos processos reacionais foram analisados por cromatografia gasosa (Varian CP-3800 GC), equipado com uma coluna Porapak Q (Varian), com detecção on-line de condutividade térmica (TCD) (Figura 2.3).

As análises cromatográficas foram realizadas segundo as condições operacionais seguintes:

- temperatura da coluna: 70°C;
- temperatura do injetor: 200°C;
- temperatura do detector: 150°C;
- fluxo volumétrico: 0,3 mL/min.



Figura 2.3: Cromatógrafo empregado na análise dos dados reacionais.

Cromatogramas típicos dos processos de reforma são dados pelas Figuras 2.4 e 2.5.

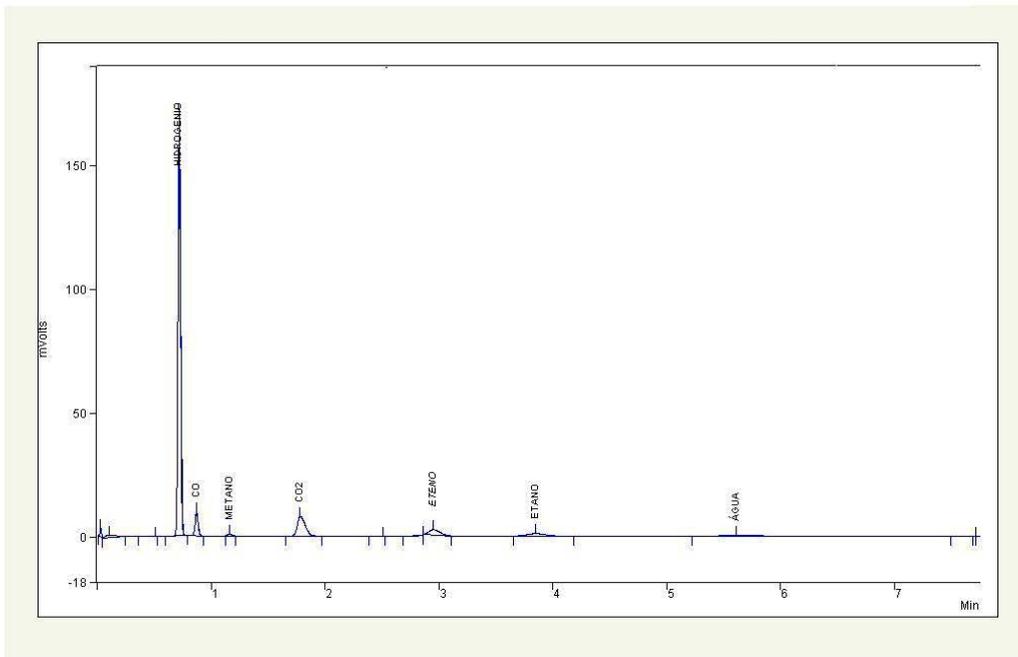


Figura 2.4: Cromatograma do processo de reforma seca do etano. Alimentação (C_2H_6 : CO_2 : Ar = 5%:20%:75%), $T = 800^\circ C$.

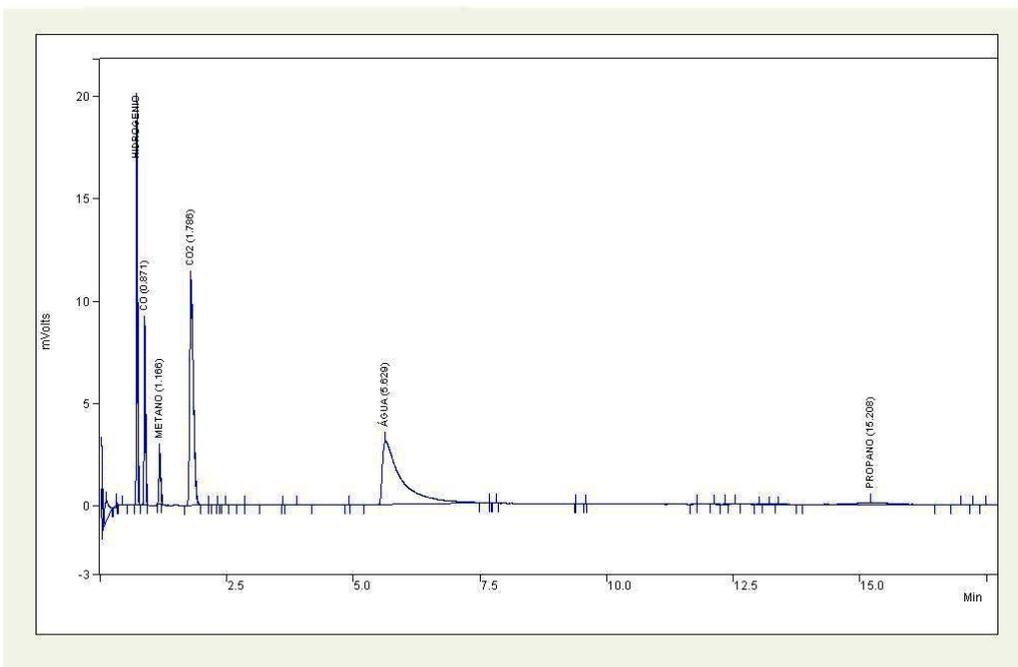


Figura 2.5: Cromatograma do processo de reforma seca do propano. Alimentação (C_3H_8 : CO_2 : Ar = 2,5%:22,5%:75%), $T = 800^\circ C$.

O fluxograma completo da unidade utilizada no desenvolvimento experimental pode ser visto na Figura 2.6.

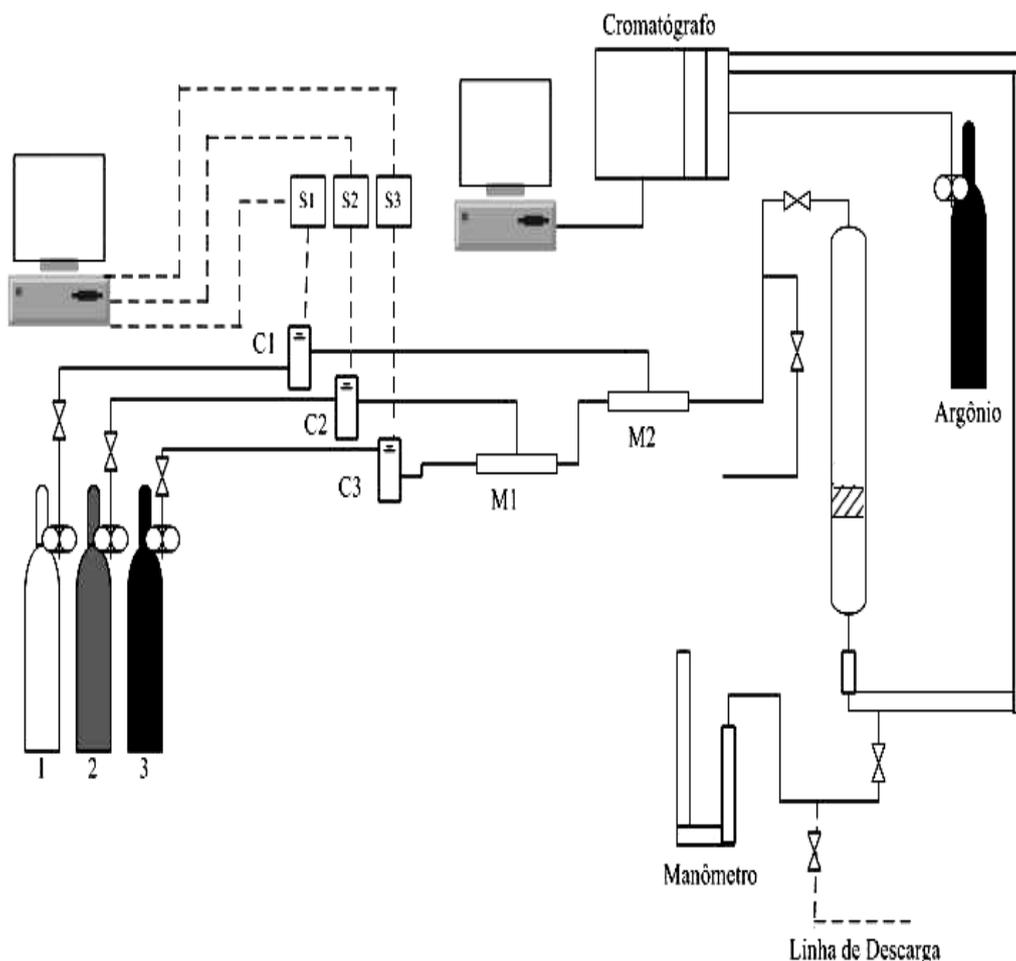


Figura 2.6: Fluxograma do processo reacional de reforma seca.

1- Cilindro de C_2H_6 ou C_3H_8 , 2 – Cilindro de CO_2 ; 3 – Cilindro de Ar; C1 – Controlador de vazão de C_2H_6 ou C_3H_8 ; C2 - Controlador de vazão de CO_2 ; 3 - Controlador de vazão de Ar; M1 e M2 – Misturadores.

Inicialmente os gases Ar e CO_2 foram alimentados, passando pelos controladores C2 e C3, os quais foram homogeneizados no misturador M1. Em seguida alimentou-se o reagente principal correspondente a cada processo de reforma (C_2H_6 ou C_3H_8) no controlador C1, que foi misturado aos gases alimentados anteriormente, no misturador M2. Seguindo esta seqüência de alimentação evita-se o contato brusco dos reagentes (C_2H_6 ou C_3H_8) com o catalisador, evitando assim a sua rápida desativação. Os misturadores consistem de tubos concêntricos, cujo objetivo é uniformizar as velocidades dos gases, facilitando a mistura. A mistura reacional foi alimentada ao

reator por fluxo descendente. Através de válvulas de regulação foi possível enviar uma pequena fração dos gases para análise cromatográfica. O fluxo seguiu por uma tubulação coberta por uma manta térmica até o cromatógrafo.

2.4 Avaliação cinético-operacional e ajuste de modelo matemático

As operações de processamento dos hidrocarbonetos do gás natural realizadas em duas temperaturas e com diferentes vazões, sob estados estacionários de composição dos reagentes e produtos, foram avaliadas em termos dos tempos de contato ($\tau = W/Q$).

Visando a representação das evoluções cinéticas dos componentes presentes nos meios reacionais foram formulados balanços de massa destes componentes, incluindo as correspondentes taxas de reação propostas.

$$-\frac{dC_i}{d\tau} - r_i = 0; \quad r_i = k f(C_i) \quad (2.5)$$

Sendo $i = C_2H_6, C_3H_8, CO_2, H_2, CO, CH_4, C_2H_4$.

A solução do sistema de equações diferenciais elaboradas com base nos balanços de massa dos reagentes e produtos empregou o método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem. Associado ao citado método utilizou-se uma rotina de otimização, buscando-se a minimização de funções objetivo ($f_0 = \sum [C_{i_{exp}} - C_{i_{tn}}]^2$); $i =$ reagentes, produtos. A partir de valores iniciais dos parâmetros cinéticos e de adsorção calcularam-se as concentrações dos componentes reacionais no regime estacionário em função do tempo de contato, os quais foram comparados aos correspondentes valores experimentais.

CAPÍTULO 3

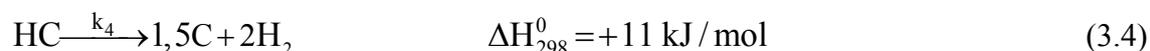
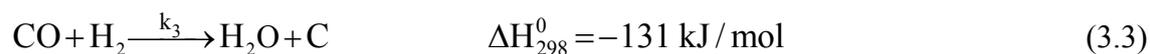
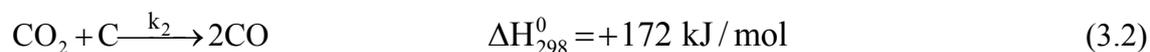
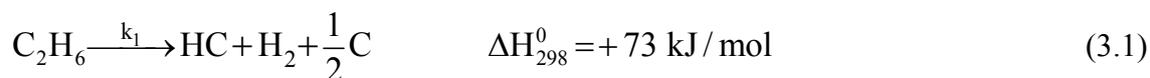
MODELAGEM MATEMÁTICA DAS OPERAÇÕES DOS PROCESSOS DE REFORMA SECA

As avaliações dos processos de reforma etano-CO₂ e propano-CO₂ operados em micro-reator de quartzo conduziram às proposições de mecanismos compostos de etapas de reação, segundo evidências experimentais e observadas aquelas propostas por outros autores. Modelos matemáticos contendo propostas de taxas de reação, expressos por balanços de massa dos componentes dos processos, foram elaborados e aplicados às descrições das correspondentes operações dos processos.

3.1 Equações das reações

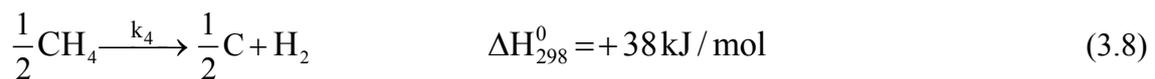
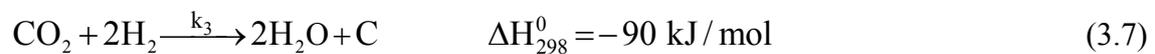
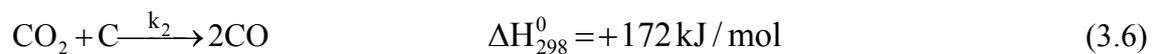
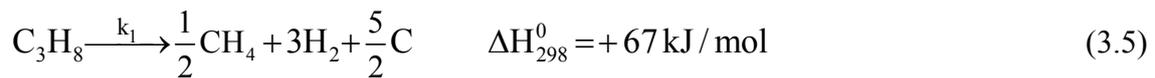
Baseando-se no acompanhamento analítico dos meios reacionais efluentes do reator de leito fixo, quando das evoluções dos processos, propõem-se as seguintes etapas de reação para composição de esquemas reacionais das reformas do etano e propano com dióxido de carbono.

Para a reforma do etano:



O componente HC representa os hidrocarbonetos (CH_4 e C_2H_4), subprodutos do processo de reforma seca do etano, que foram agrupados como um único produto para efeito de simplificação do modelo proposto.

Para a reforma do propano:



3.2 Taxas de reação

Uma vez definidas as etapas reacionais envolvidas nos processos de reforma seca, o desenvolvimento dos modelos descritivos dos comportamentos cinéticos levou em consideração as seguintes suposições:

- nas etapas catalíticas admite-se que os reagentes etano e propano adsorvem moderadamente e os produtos adsorvem fracamente;
- o dióxido de carbono opera em excesso;
- a reação de Boudouard é heterogênea não-catalítica (Equação 3.2 e 3.6).

As suposições propostas aplicadas às etapas reacionais envolvidas nos processos permitiram a proposição das taxas de reações, para as Equações 3.1 a 3.8.

Para a reforma etano- CO_2 tem-se:

- consumo do etano via reação catalítica heterogênea, segundo uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood,

$$r_1 = \frac{k_1 K_{C_2H_6} C_{C_2H_6}}{1 + K_{C_2H_6} C_{C_2H_6}} \quad (3.9)$$

- consumo do dióxido de carbono de primeira ordem através da reação heterogênea não-catalítica (reação de Boudouard),

$$r_2 = k_2 C_{CO_2} \quad (3.10)$$

- consumo do monóxido de carbono e hidrogênio através de reação catalítica heterogênea, com fraca adsorção dos componentes do meio reacional,

$$r_3 = k'_3 C_{CO} C_{H_2}; \quad (k'_3 = k_3 K_{CO} K_{H_2}) \quad (3.11)$$

- consumo de hidrocarbonetos (eteno e metano) via reação catalítica heterogênea, segundo uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood,

$$r_4 = \frac{k_4 K_{HC} C_{HC}}{1 + K_{HC} C_{HC}} \quad (3.12)$$

Para a reforma propano-CO₂ admite-se:

- consumo do propano via reação catalítica heterogênea, segundo uma cinética do tipo Langmuir-Hinshelwood,

$$r_5 = \frac{k_1 K_{C_3H_8} C_{C_3H_8}}{1 + K_{C_3H_8} C_{C_3H_8}} \quad (3.13)$$

- consumo do dióxido de carbono de primeira ordem através da reação heterogênea não-catalítica (reação de Boudouard),

$$r_6 = k_2 C_{\text{CO}_2} \quad (3.14)$$

- consumo do dióxido de carbono e hidrogênio através de reação catalítica heterogênea, com fraca adsorção dos componentes do meio reacional,

$$r_7 = k'_3 C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}; \quad (k'_3 = k_3 K_{\text{CO}_2} K_{\text{H}_2}) \quad (3.15)$$

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

$$r_8 = \frac{k_4 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}}{1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}} \quad (3.16)$$

As taxas globais para cada componente, compostas segundo as taxas das etapas de reação evidenciadas, são fornecidas na seqüência.

Para a reforma etano-CO₂:

$$r_{\text{C}_2\text{H}_6} = -r_1 \quad (3.17)$$

$$r_{\text{HC}} = r_1 - r_4 \quad (3.18)$$

$$r_{\text{CO}_2} = -r_2 \quad (3.19)$$

$$r_{\text{H}_2} = r_1 - r_3 + 2r_4 \quad (3.20)$$

$$r_{\text{CO}} = 2r_2 - r_3 \quad (3.21)$$

Para a reforma propano-CO₂:

$$r_{\text{C}_3\text{H}_8} = -r_5 \quad (3.22)$$

$$r_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2}r_5 - \frac{1}{2}r_8 \quad (3.23)$$

$$r_{\text{CO}_2} = -r_6 - r_7 \quad (3.24)$$

$$r_{\text{H}_2} = 3r_5 - 2r_7 + r_8 \quad (3.25)$$

$$r_{CO} = 2r_6 \quad (3.26)$$

3.3 Equações de balanço de massa

A aplicação do balanço de massa ao sistema reacional, para a descrição de operações em regime estacionário, considerando que para reações heterogêneas fluido-sólido, a velocidade de reação baseada na massa de catalisador (FOGLER, 2002), resulta na equação seguinte:

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

reacionais.

Associam-se às equações de balanço as condições iniciais seguintes: $\tau = 0$, $C_i = C_{i0}$ (reagentes) e $C_i = 0$ (produtos).

Uma vez identificadas as etapas envolvidas nos processos de reforma seca dos componentes do gás natural, e definidas as taxas correspondentes, a aplicação do balanço de massa resulta nas equações seguintes:

- para a reforma etano-CO₂,

$$\frac{dC_{C_2H_6}}{d\tau} = -\frac{k_1 K_{C_2H_6} C_{C_2H_6}}{1 + K_{C_2H_6} C_{C_2H_6}} \quad (3.27)$$

$$\frac{dC_{HC}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{C_2H_6} C_{C_2H_6}}{1 + K_{C_2H_6} C_{C_2H_6}} - \frac{k_4 K_{HC} C_{HC}}{1 + K_{HC} C_{HC}} \quad (3.28)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = -k_2 C_{CO_2} \quad (3.29)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{C_2H_6} C_{C_2H_6}}{1 + K_{C_2H_6} C_{C_2H_6}} - k'_3 C_{CO} C_{H_2} + 2 \frac{k_4 K_{HC} C_{HC}}{1 + K_{HC} C_{HC}} \quad (3.30)$$

$$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = 2k_2 C_{CO_2} - k'_3 C_{CO} C_{H_2} \quad (3.31)$$

- para a reforma propano-CO₂,

$$\frac{dC_{C_3H_8}}{d\tau} = -\frac{k_1 K_{C_3H_8} C_{C_3H_8}}{1 + K_{C_3H_8} C_{C_3H_8}} \quad (3.32)$$

$$\frac{dC_{CH_4}}{d\tau} = \frac{1}{2} \cdot \frac{k_1 K_{C_3H_8} C_{C_3H_8}}{1 + K_{C_3H_8} C_{C_3H_8}} - \frac{1}{2} \cdot \frac{k_4 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (3.33)$$

$$\frac{dC_{CO_2}}{d\tau} = -k_2 C_{CO_2} - k'_3 C_{CO_2} C_{H_2} \quad (3.34)$$

$$\frac{dC_{H_2}}{d\tau} = 3 \frac{k_1 K_{C_3H_8} C_{C_3H_8}}{1 + K_{C_3H_8} C_{C_3H_8}} - 2k'_3 C_{CO_2} C_{H_2} + \frac{k_4 K_{CH_4} C_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} C_{CH_4}} \quad (3.35)$$

$$\frac{dC_{CO}}{d\tau} = 2k_2 C_{CO_2} \quad (3.36)$$

A resolução do sistema de equações diferenciais dado pelas Equações 3.27 a 3.36 referentes aos balanços de massa dos reagentes e produtos envolvidos nos processos de reforma, foi resolvido numericamente por um método de integração do tipo Runge Kutta de 4ª ordem, ao qual se associa uma rotina de otimização Box (OLIVEIRA, 2004). Neste procedimento de cálculo se atribuem valores de inicialização para as constantes de velocidade e de equilíbrio de adsorção, envolvidas no processo de reforma seca. Os valores calculados das concentrações são comparados aos valores experimentais. O procedimento de otimização recorre à minimização de uma função objetivo (f_0) definida como a diferença quadrática entre valores experimentais e calculados das concentrações dos componentes da reação ($f_0 = \sum [C_{i_{exp}} - C_{i_{tn}}]^2$). Os cálculos foram efetuados utilizando-se como linguagem de programação o software Visual Fortran versão 5.0, proporcionando a resolução do sistema de equações diferenciais elaborado.

Os valores de inicialização para as constantes de velocidade e de equilíbrio aplicadas às etapas que compõem os processos etano-CO₂ e propano-CO₂ encontram-se listadas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1: Parâmetros de inicialização. Etapas do processo de reforma Etano-CO₂. Catalisador Ni(3,92%)/ γ -Al₂O₃; T = 750°C e 800°C, P = 1 bar.

Parâmetros	Temperatura (°C)	
	750	800
k ₁ (mol/g _{cat} .s)	4,77x10 ⁻⁹	4,71x10 ⁻⁵
k ₂ (m ³ /g _{cat} .s)	3,94x10 ⁻⁴	7,58x10 ⁻⁴
k ₃ ' ((m ³) ² /g _{cat} .s.mol)	1,00x10 ⁻⁴	1,00x10 ⁻⁶
k ₄ (mol/g _{cat} .s)	6,79x10 ⁻⁴	2,51x10 ⁻³
K _{C₂H₆} (m ³ /mol)	2,39x10 ⁺⁰	4,71x10 ⁺⁰
K _{HC} (m ³ /mol)	6,47x10 ⁻³	2,42x10 ⁻³

Tabela 3.2: Parâmetros de inicialização. Etapas do processo de reforma Propano-CO₂. Catalisador Ni(3,92%)/ γ -Al₂O₃; T = 750°C e 800°C, P = 1 bar.

Parâmetros	Temperatura (°C)	
	750	800
k ₁ (mol/g _{cat} .s)	1,00x10 ⁻⁵	9,61x10 ⁻⁵
k ₂ (m ³ /g _{cat} .s)	3,94x10 ⁻⁴	7,58x10 ⁻⁴
k ₃ ' ((m ³) ² /g _{cat} .s.mol)	1,00x10 ⁻⁴	1,00x10 ⁻⁶
k ₄ (mol/g _{cat} .s)	6,79x10 ⁻⁴	2,51x10 ⁻³
K _{C₃H₈} (m ³ /mol)	1,00x10 ⁺⁰	9,16x10 ⁺⁰
K _{CH₄} (m ³ /mol)	6,47x10 ⁻³	2,42x10 ⁻³

As constantes cinéticas k₁ referentes às etapas de decomposição do etano e do propano e as constantes de adsorção do etano e do propano foram determinadas por linearização dos dados experimentais obtidos nos processos de reforma etano-CO₂ e propano-CO₂. A constante k₂ referente à reação de Boudourd foi assumida como sendo igual àquela da reforma metano-CO₂ (PACÍFICO, 2004). A constante cinética k₄ referente à etapa de composição dos hidrocarbonetos (reforma etano-CO₂) e à etapa de

decomposição do metano (reforma propano-CO₂), K_{HC} e K_{CH_4} , assumiram valores de inicialização, dadas pelas constante cinética de decomposição do metano e pela constante de adsorção de metano a partir do processo de reforma metano-CO₂ (PACÍFICO, 2004). Os valores de inicialização referentes à k_3' foram escolhidos arbitrariamente.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O desenvolvimento dos processos de reforma etano-CO₂ e propano-CO₂ segundo a aplicação da metodologia descrita no Capítulo 2 conduziu a resultados que incluem características do catalisador Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, evoluções dos processos de reforma seca do etano e do propano, nas temperaturas de 750°C e 800°C, e proposição e ajuste de um modelo matemático descritivo das operações em reator de leito fixo, incluindo cinética e mecanismos das etapas reacionais. Tais resultados serão descritos no presente Capítulo.

4.1 Caracterização do catalisador

Todas as fases de preparação do catalisador, assim como o catalisador, após ativação por redução, foram analisadas pela aplicação de diferentes técnicas, incluindo espectrometria de absorção atômica, difratometria de raios-X, análises térmicas, espectrofotometria de infravermelho, área superficial de BET e microscopia de varredura eletrônica acoplada a espectroscopia de raios-X por emissão de energia.

4.1.1 Teor de níquel incorporado ao catalisador

A espectrometria de absorção atômica aplicada sobre uma amostra do catalisador preparado determinou um teor de 3,92% em massa de níquel incorporado ao suporte catalítico.

O baixo teor de níquel pode ser devido a impregnação ter sido realizada em duas etapas, podendo os poros do suporte (γ -Al₂O₃) já estarem obstruídos durante a segunda impregnação, ou ainda, devido o fato do suporte está na forma de pelets durante a impregnação. Entretanto, quando a análise de absorção atômica foi realizada, o catalisador encontrava-se pulverizado, podendo alguns dos sítios não terem sido ocupados.

4.1.2 Análises por Difração de Raios-X (DRX)

As diferentes etapas de preparação do catalisador foram analisadas por difratometria de raios-X (DRX). A Figura 4.1 mostra os difratogramas referentes à cada uma das fases de preparação.

Em todas as etapas de preparação observaram-se a presença de picos acentuados em 38° , 46° e $67,5^\circ$, caracterizando o suporte (gama-alumina). No difratograma referente ao catalisador reduzido (Figura 4.1 (d)) observa-se um pico de pequena intensidade em 45° podendo caracterizar tanto cristais de níquel como o espineló aluminato (NiAl_2O_4), enquanto o pico em 52° caracteriza os cristais de níquel (LEE *et al.*, 2004, MATSUMURA & NAKAMORI, 2004). Uma vez que se empregou uma temperatura de 800°C durante o processo de ativação por redução, é mais provável que o pico em 45° seja referente ao níquel, pois o níquel em NiAl_2O_4 é redutível em temperaturas superiores a 600°C (CHENG *et al.*, 2001).

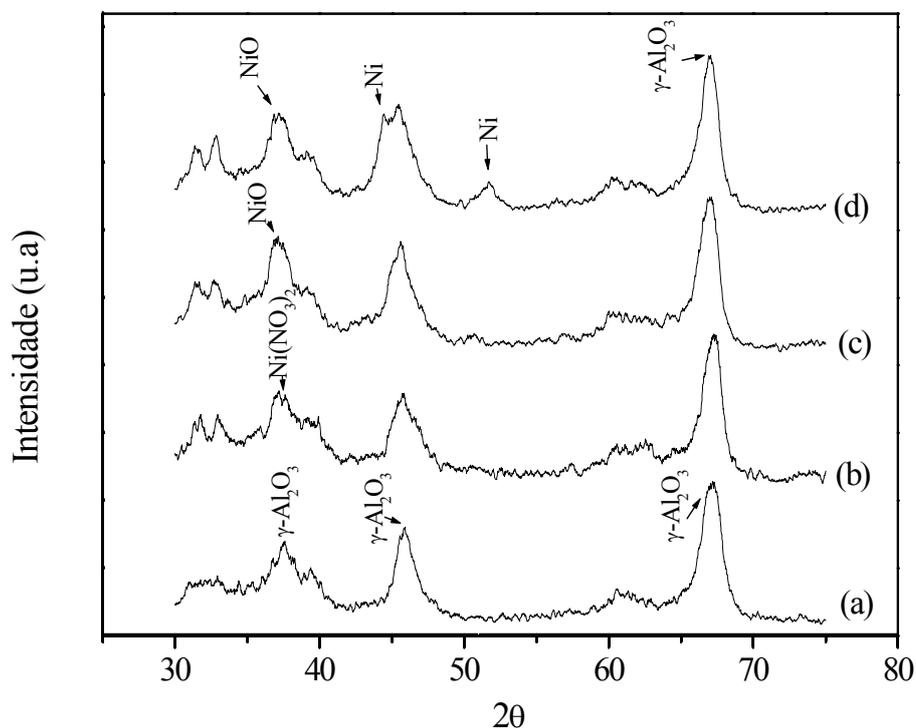


Figura 4.1: Difratograma de Raios-X. (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tratada termicamente; (b) Suporte impregnado com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (c) Após calcinação; (d) Após redução.

4.1.3 Análises térmicas

Após a impregnação do suporte catalítico pelo sal precursor, as análises termogravimétrica (TG), termogravimétrica derivada (DTG) e análise térmica diferencial (ATD), determinaram a perda de massa de água, de NO_2 e a temperatura em que ocorre a decomposição do nitrato, respectivamente. Através da Figura 4.2 observa-se que houve uma perda de massa de água a partir do precursor impregnado em torno de 12,93% e perda massa de NO_2 de 10,05%, decorrente da decomposição de nitrato que acontece a uma temperatura máxima de 541,4°C.

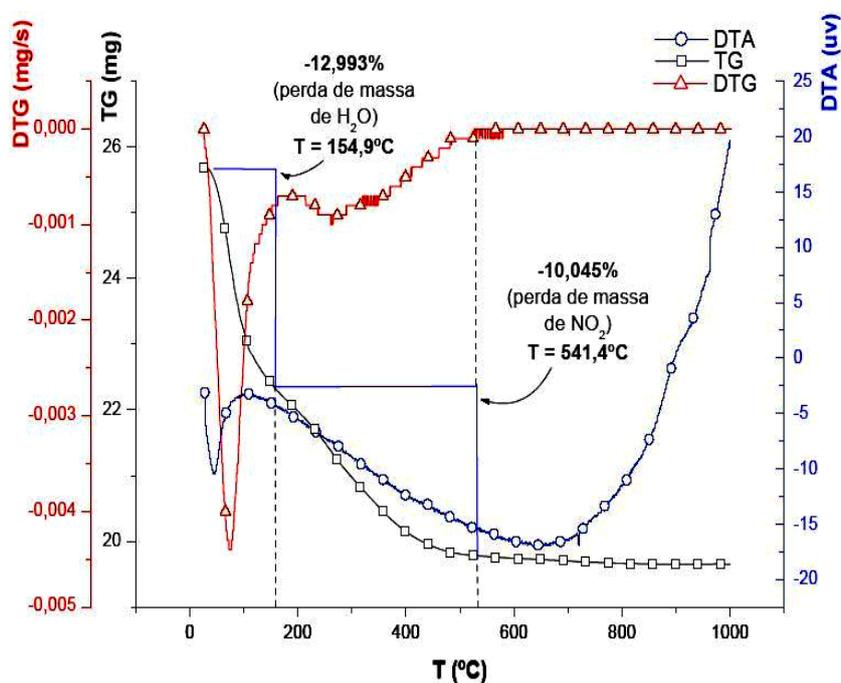


Figura 4.2: Análises termogravimétrica, termogravimétrica derivada e análise térmica diferencial do precursor catalítico após impregnação com a solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Através das Figuras 4.3 e 4.4 é possível identificar a presença e verificar a perda de massa de carbono depositado por meio de análise termogravimétrica das amostras de catalisador após a reação de reforma seca do etano nas temperaturas de 750°C e 800°C, respectivamente.

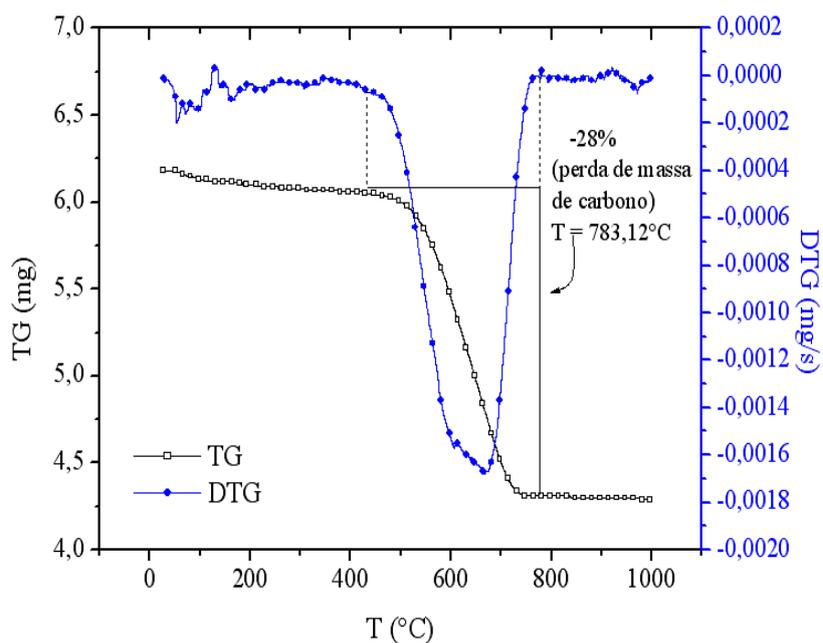


Figura 4.3: Análise termogravimétrica do catalisador Ni (3,92%)/ γ - Al_2O_3 pós-reação. Reforma seca do etano (750°C, 1bar).

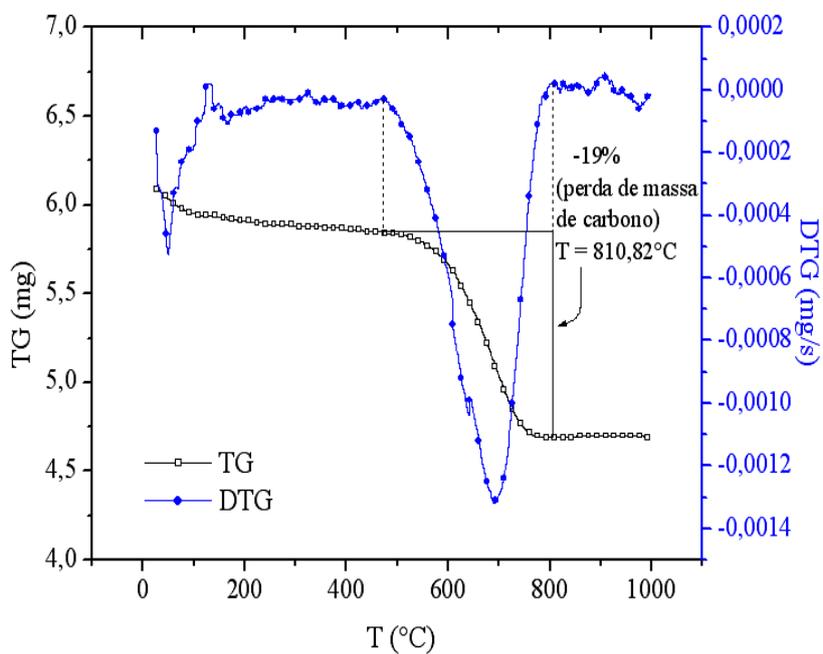


Figura 4.4: Análise termogravimétrica do catalisador Ni (3,92%)/ γ - Al_2O_3 pós-reação. Reforma seca do etano (800°C, 1bar).

As análises termogravimétricas indicaram uma perda de massa de carbono de 28% e 19% para as amostras de catalisador após os processos de reforma seca do etano a 750°C e 800°C, respectivamente. É importante observar que na temperatura mais baixa ocorreu uma maior perda de massa de carbono, uma explicação possível para tal fato, é que na temperatura de 750°C o catalisador foi submetido às condições de reação por um período de tempo maior que no processo a 800°C, ocorrendo maior formação de coque.

4.1.4 Espectrofotometria de Infravermelho (FTIR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, na região de 4000 a 300 cm^{-1} como mostrado na Figura 4.5. Foi possível identificar a presença de pontes de hidrogênio e água cristalina (3449 cm^{-1}) presentes em todas as fases de preparação do catalisador. Presenças de grupos NO_2 (1633 cm^{-1}) e nitratos, NO_3^- (1384 cm^{-1}) foram verificados após impregnação pelo sal precursor. O grupo O-H é devido à presença de água cristalina proveniente da etapa de decomposição térmica.

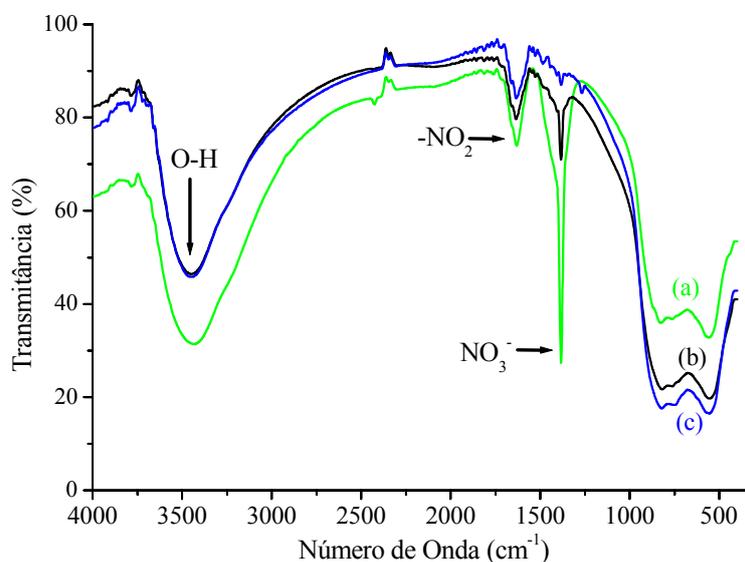


Figura 4.5: Espectros de absorção na região do infravermelho para as diferentes fases de preparação do catalisador de $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (a) Suporte impregnado com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (b) Após decomposição térmica; (c) Após redução.

4.1.5 Determinação da área superficial de BET

As áreas superficiais da alumina in natura, determinada em amostra tomada após o tratamento térmico, e também do catalisador reduzido encontram-se listadas na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Resultados das análises de BET

Amostra	Área Superficial Total (m ² /g)	Diâmetro de Poros (Å)
Alumina in natura	226,1	68,2
Alumina pré-tratada	144,9	102,2
Catalisador reduzido (800°C)	99,4	115,1

Os resultados das análises de áreas superficiais de BET evidenciaram uma elevada diminuição da área superficial do suporte em comparação com a do catalisador reduzido a 800°C, com aumento do diâmetro médio dos poros, podendo ser devido à obstrução de parte dos microporos, devido à ocupação pelo níquel impregnado (SOUTO, 2005; ASSAF *et al.*, 2003).

4.1.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Raios-X por Emissão de Energia (EDS)

As micrografias eletrônicas apresentadas nas Figuras 4.6 e 4.7 permitem a visualização da textura do catalisador após redução e após a reação de reforma seca do etano a 700°C.

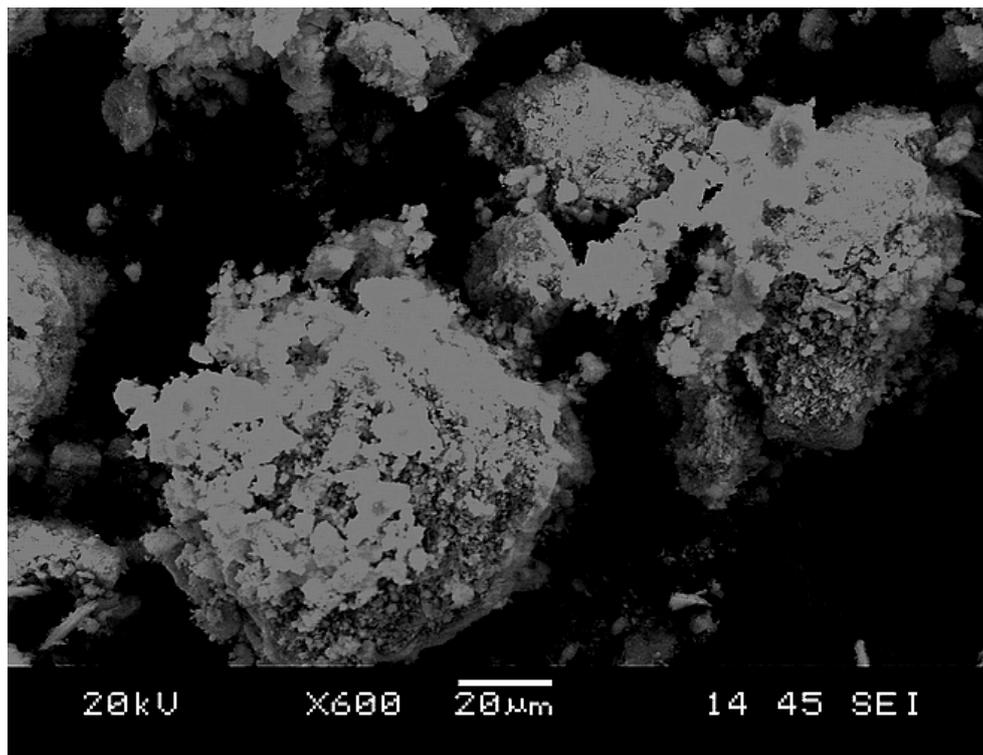


Figura 4.6: Micrografia eletrônica de varredura do catalisador reduzido a 800°C.

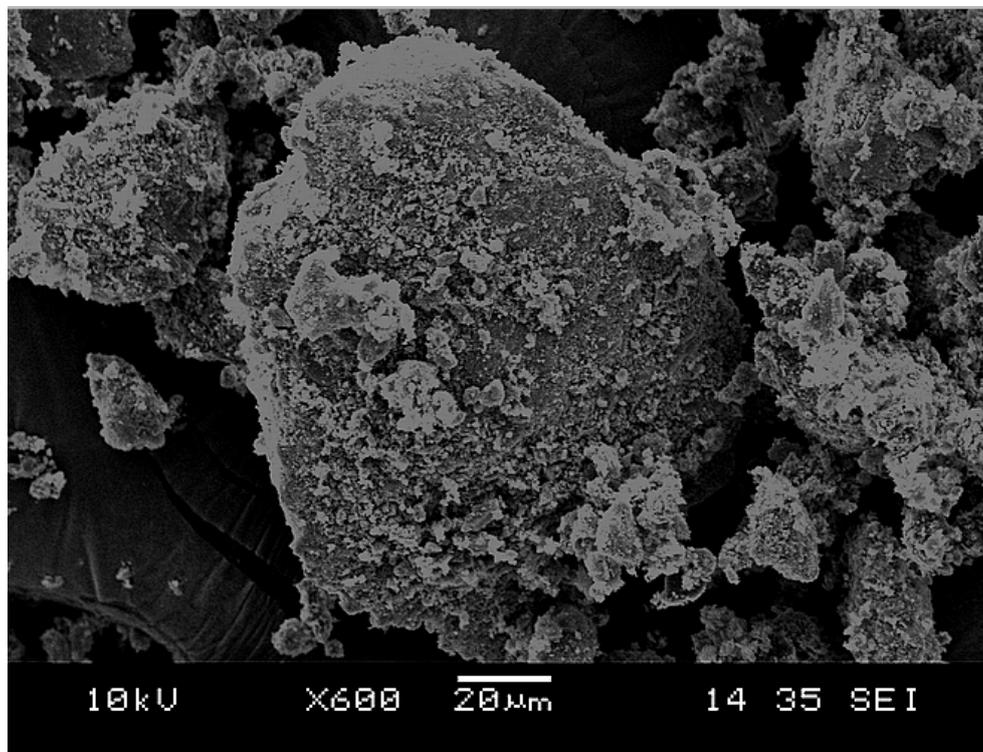


Figura 4.7: Micrografia eletrônica de varredura do catalisador após a reação de reforma seca do etano a 700°C.

Observa-se que o catalisador reduzido (Figura 4.6) apresenta uma textura mais compacta, enquanto que no catalisador após reação, há uma diferença na granulação, na qual as partículas aparecem mais dispersas. Os espectros de raios-X por emissão de energia (EDS) para o catalisador reduzido a 800°C e para o catalisador após reação de reforma seca do etano a 700°C estão evidenciados nas Figuras 4.8 e 4.9. Partindo desta análise foi possível determinar os percentuais dos componentes presentes nas amostras analisadas, detalhadas na Tabela 4.2.

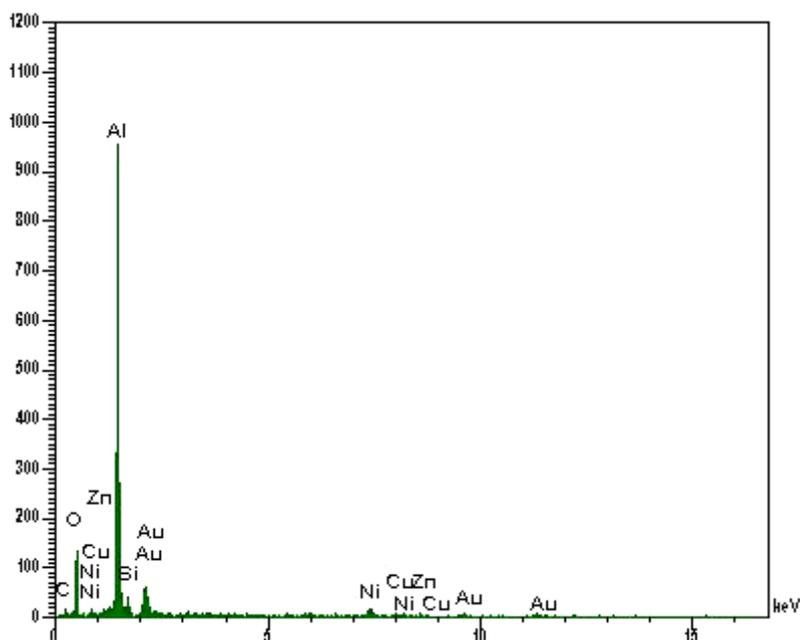


Figura 4.8: Espectro de raios-X por emissão de energia (EDS) do catalisador reduzido a 800°C.

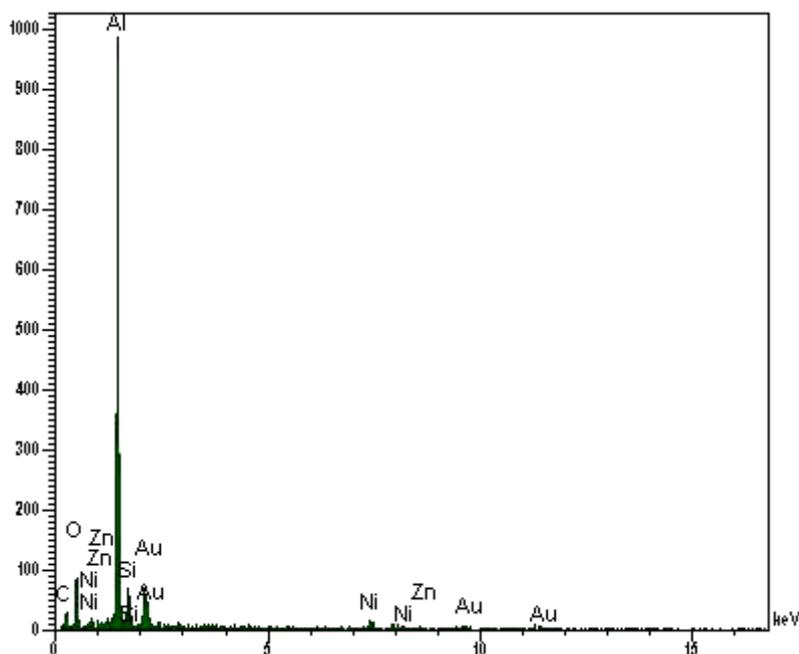


Figura 4.9: Espectro de raios-X por emissão de energia (EDS) do catalisador após a reação de reforma seca do etano a 700°C.

Tabela 4.2: Composição elemental do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃. Análise EDS.

Componente	% (Catalisador reduzido a 800°C)	% (Catalisador após a reação de Reforma seca do etano a 700°C)
C	32,05	40,47
O	27,75	21,94
Al	26,68	23,97
Si	1,25	2,07
Ni	2,49	1,93
Cu	1,00	-
Zn	0,58	0,64
Au	8,20	8,98

Embora as análises de EDS indiquem a composição elemental do catalisador é indispensável lembrar que tais análises não são tão exatas uma vez que alguns elementos são provenientes da preparação das amostras para submissão às análises. No presente estudo os elementos importantes são níquel e o carbono, porém o valor indicado de carbono não é real uma vez que as amostras são depositadas numa fita de carbono inseridas no microscópio eletrônico. Entretanto, para fins de comparação do

catalisador reduzido e após reação de reforma do etano (Tabela 4.2) observa-se um aumento do percentual de carbono no catalisador após reação o que se deve ao coqueamento quando submetido às condições reacionais, enquanto o teor de níquel foi reduzido, o que pode ser um indicativo da formação de carbono filamentosos.

4.2 Avaliação dos processos de reforma

As reformas catalíticas do etano e do propano com dióxido de carbono em presença do catalisador de Ni(3,92%)/ γ -Al₂O₃ foram processadas em um micro-reator de quartzo nas temperaturas de 750°C e 800°C, em diferentes vazões de alimentação. As Figuras 4.10 e 4.11 mostram as evoluções das concentrações dos reagentes e principais produtos envolvidos em função do tempo de operação na temperatura de 800°C. Resultados referentes à temperatura de 750°C estão evidenciados no Anexo III.

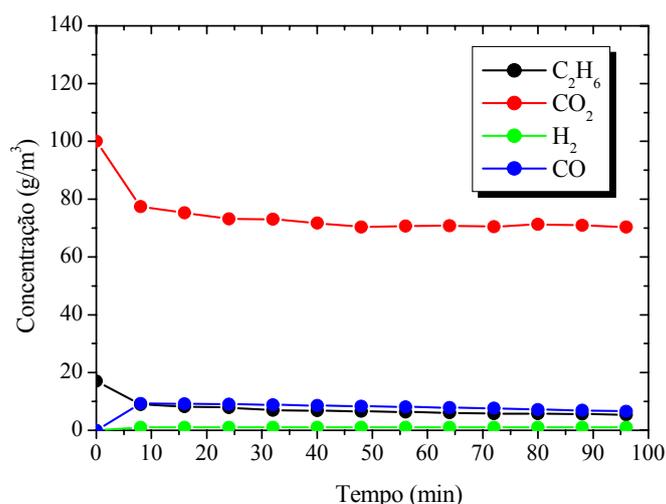


Figura 4.10: Evoluções das concentrações dos componentes reacionais na reforma do etano. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 800°C, $2,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

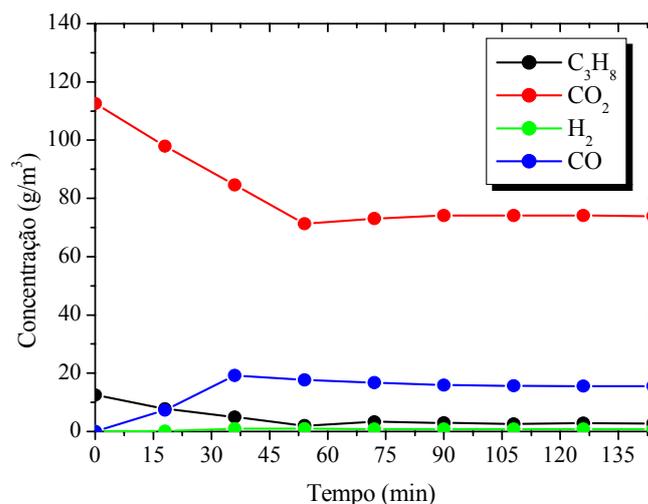


Figura 4.11: Evoluções das concentrações dos componentes reacionais na reforma do propano. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 800°C, $2,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

Uma análise inicial dos comportamentos dos processos em estudo, visualizados nas Figuras 4.10 e 4.11, permitem a observação das evoluções decrescentes dos reagentes e crescentes dos produtos, bem como a garantia de que os processos atingem o regime estacionário, respectivamente, após 20 min para a transformação do etano, e após cerca de 50 min para a reforma do propano.

Para efeito de comparação, os resultados obtidos no desenvolvimento do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono (SANTOS, 2002) estão representados na Figura 4.12.

É possível observar que em todos os processos de reforma avaliados, o regime estacionário foi atingido, independente das condições operacionais aplicadas. Entretanto, ao se observar os perfis de evoluções dos componentes efluentes dos três processos, verifica-se que na reforma do metano há indicações experimentais de maiores produções de CO e maiores consumos de CO₂. Estas diferenças podem ser explicadas em termos dos maiores tempos de contato aplicados no processamento do metano, cerca de 8,9 vezes superiores, relativamente aqueles aplicados aos processos de reforma do etano e do propano. Adicionalmente, destacam-se que as operações de reforma do etano e propano foram processadas com maiores excessos de CO₂.

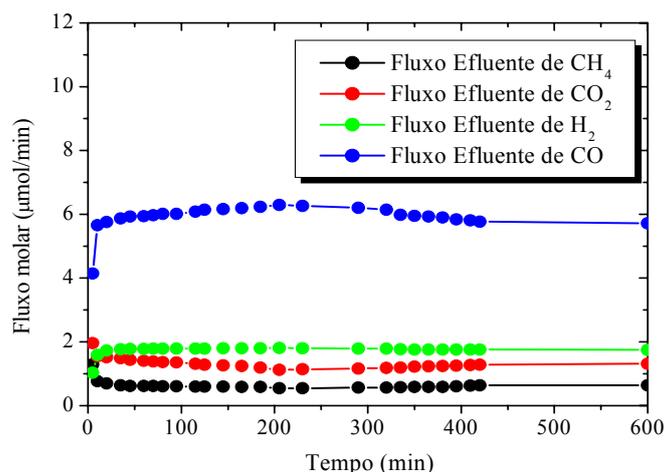


Figura 4.12: Evoluções dos fluxos molares dos componentes reacionais na reforma do metano. Catalisador de Ni(4,91% em massa)/ γ -Al₂O₃, 850°C, $1,67 \times 10^{-6}$ m³/s, 1 bar, alimentação (CH₄ : CO₂ : Ar = 10%:15%:75%), $m_{\text{cat}} = 0,051$ g (SANTOS, 2002).

4.2.1 Efeito das vazões de alimentação

Nas Figuras 4.13 e 4.14 observam-se os efeitos das vazões de alimentação na evolução das concentrações dos reagentes etano e propano.

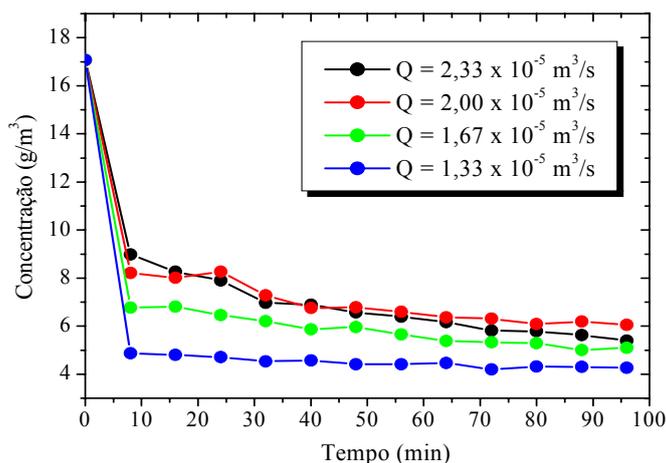


Figura 4.13: Evoluções das concentrações do etano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 800°C, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

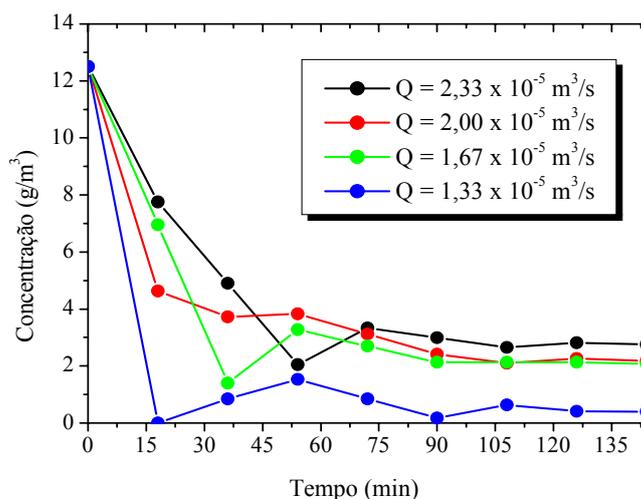


Figura 4.14: Evoluções das concentrações do propano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 800°C, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

O efeito das vazões de alimentação das fases gasosas sobre as evoluções dos consumos dos reagentes vão no sentido de que uma menor vazão favorece um maior consumo reagentes, segundo um maior tempo de contato.

Observa-se que no regime estacionário, alcançado a partir de 50 minutos na reforma do propano-CO₂ (Figura 4.14), quando se empregou a menor vazão de alimentação (1,33 x 10⁻⁵ m³/s) obteve-se uma conversão quase completa de propano quando comparada àquela de 2,33 x 10⁻⁵ m³/s.

4.2.2 Efeito da temperatura

A influência da temperatura sobre as evoluções das concentrações dos reagentes e produtos foi avaliada a 750°C e 800°C. As Figuras 4.15, 4.16 e 4.17 mostram as evoluções das concentrações do etano, hidrogênio e monóxido de carbono no processo de reforma do etano. Nas Figuras 4.18, 4.19 e 4.20, de formas similares, estão apresentadas as evoluções das concentrações do propano, hidrogênio e monóxido de carbono evidenciadas na reforma do propano, nas temperaturas de 750°C e 800°C.

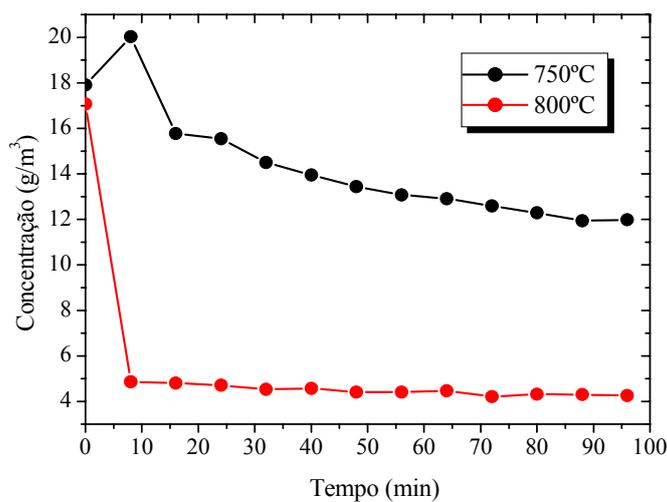


Figura 4.15: Evoluções das concentrações do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃; $1,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

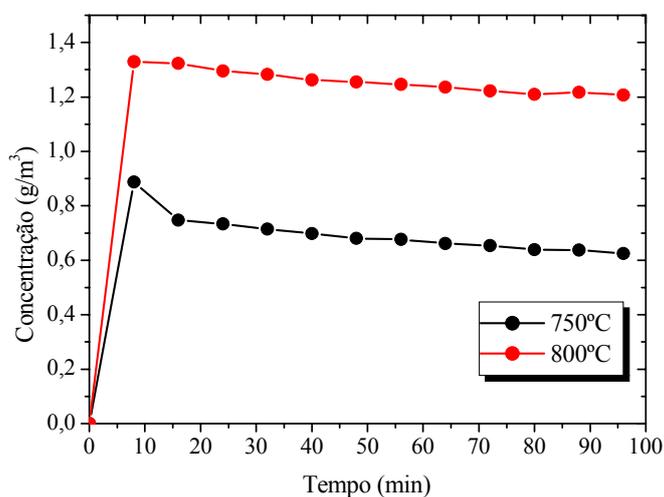


Figura 4.16: Evoluções das concentrações do hidrogênio na reforma do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃; $1,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

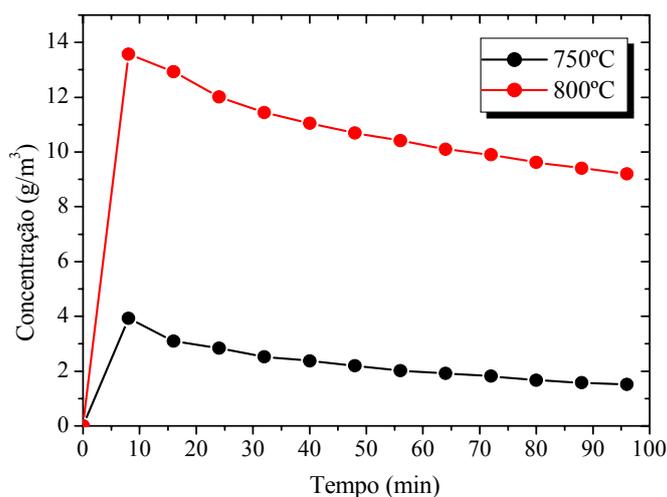


Figura 4.17: Evoluções das concentrações do monóxido de carbono na reforma do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃; $1,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

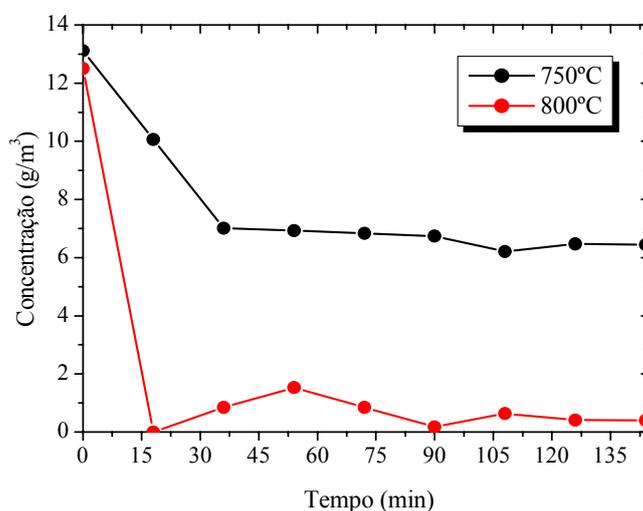


Figura 4.18: Evoluções das concentrações do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃; $1,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

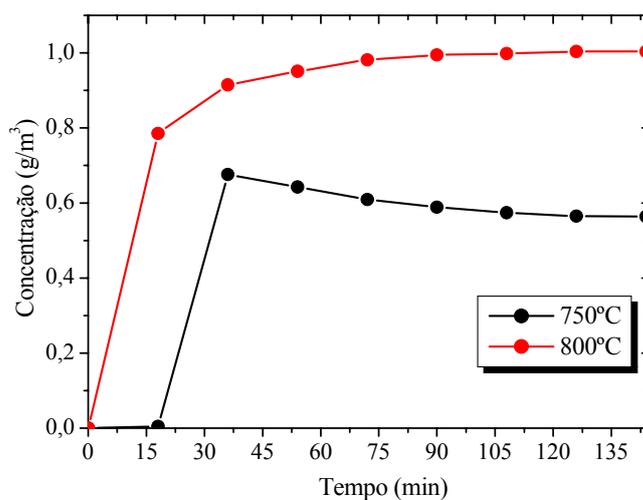


Figura 4.19: Evoluções das concentrações do hidrogênio na reforma do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃; $1,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

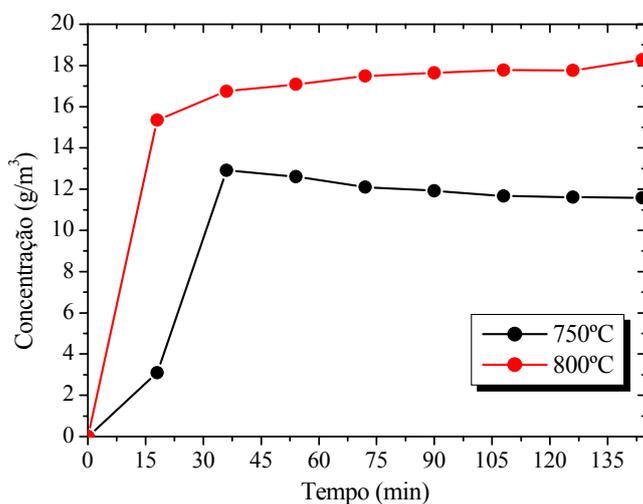


Figura 4.20: Evoluções das concentrações do monóxido de carbono na reforma do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃; $1,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

Os experimentos realizados mostraram os efeitos da temperatura sobre as evoluções das concentrações nos processos de reforma seca do etano e do propano. O aumento da temperatura de reação favoreceu os consumos dos reagentes etano e propano, com conseqüentes maiores produções do hidrogênio e do monóxido de carbono, em ambos os processos de reforma. A partir destas evoluções foi possível expressar os perfis estacionários de concentrações do etano e propano, em função do tempo de contato ($\tau = W/Q$), nas duas temperaturas de operação (Figuras 4.21 e 4.22).

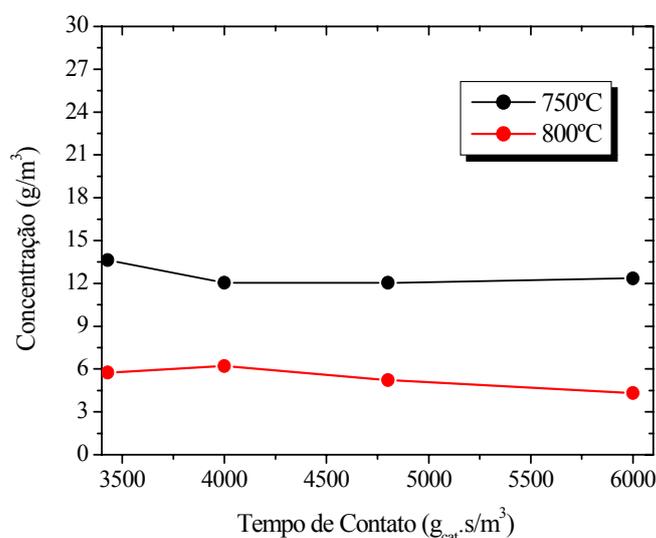


Figura 4.21: Perfis estacionários de concentração do etano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de operação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

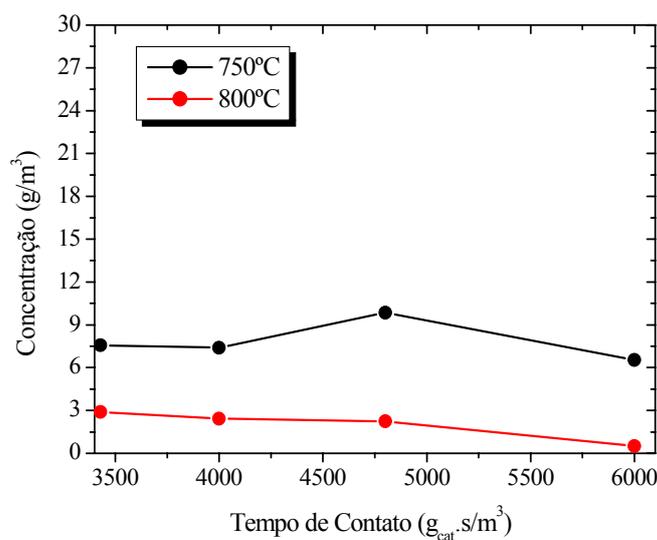


Figura 4.22: Perfis estacionários de concentração do propano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

Ficam evidenciados experimentalmente, que operações com maiores tempos de contato e temperaturas mais elevadas favorecem o consumo dos reagentes.

As Figuras 4.23 a 4.26 mostram os efeitos das temperaturas através dos perfis estacionários das concentrações do hidrogênio e monóxido de carbono, nas operações de reforma do etano e do propano, respectivamente.

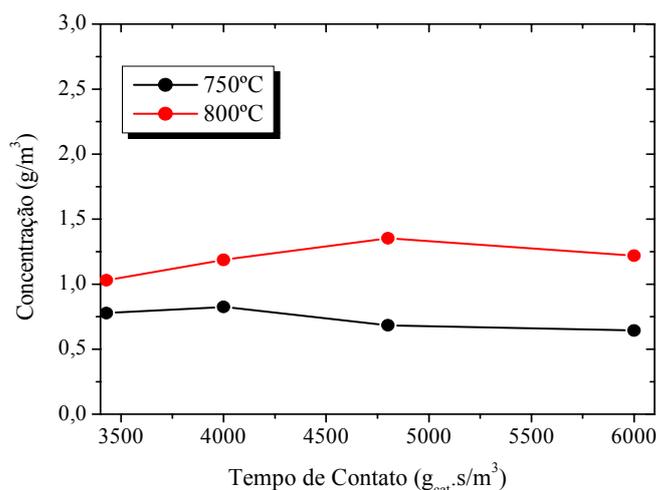


Figura 4.23: Perfis estacionários de concentração do hidrogênio em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

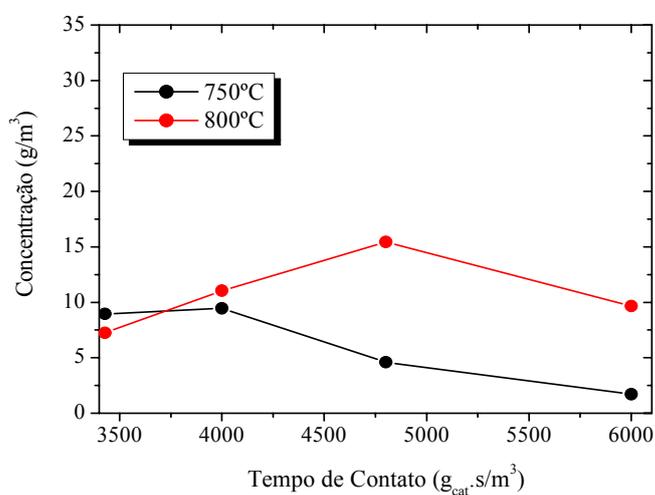


Figura 4.24: Perfis estacionários de concentração do monóxido de carbono em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

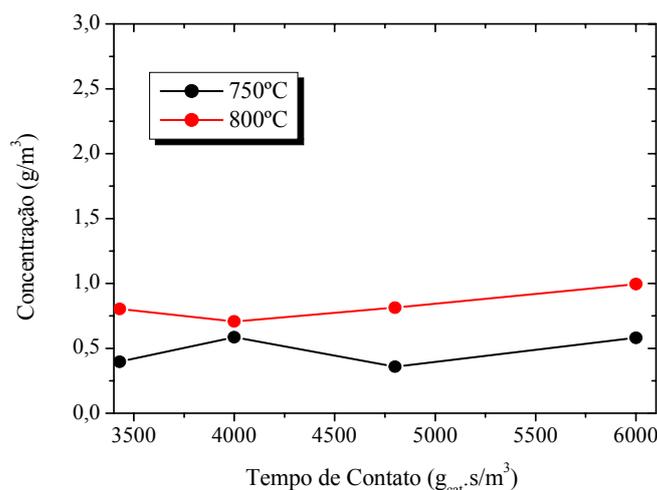


Figura 4.25: Perfis estacionários de concentração do hidrogênio em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ - Al_2O_3 , 1 bar, alimentação ($C_3H_8 : CO_2 : Ar = 2,5\%:22,5\%:75\%$).

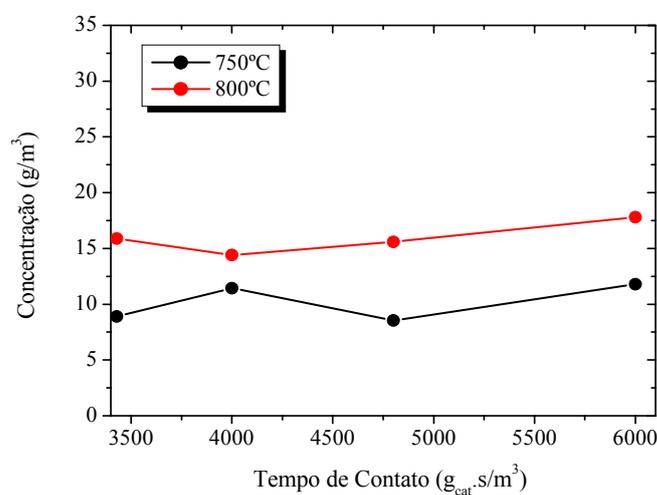


Figura 4.26: Perfis estacionários de concentração do monóxido de carbono em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ - Al_2O_3 , 1 bar, alimentação ($C_3H_8 : CO_2 : Ar = 2,5\%:22,5\%:75\%$).

As informações destacadas nas Figuras 4.23 a 4.26 indicam que maiores temperaturas favorecem maiores produções dos produtos hidrogênio e monóxido de carbono, em ambos os processos de reforma.

4.2.3 Avaliação de conversões e rendimentos

As conversões molares para os reagentes etano e propano, nas operações de reforma seca, são calculadas de acordo com a expressão:

$$X_i = \frac{C_i^0 - C_i}{C_i^0} \times 100 \quad i = C_2H_6, C_3H_8. \quad (4.1)$$

Os rendimentos em hidrogênio foram calculados com base nas reações globais de reforma seca do etano e do propano dadas pelas equações 4.2 e 4.3.



Os rendimentos em hidrogênio são calculados segundo as relações 4.4 e 4.5 para os processos de reforma do etano e do propano, respectivamente.

$$Y_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{3 * C_{C_2H_6}^0} \times 100 \quad (4.4)$$

$$Y_{H_2} = \frac{C_{H_2}}{4 * C_{C_3H_8}^0} \times 100 \quad (4.5)$$

Os rendimentos em monóxido de carbono são fornecidos segundo as relações 4.6 e 4.7, respectivamente.

$$Y_{CO} = \frac{C_{CO}}{\sum C_i^0} \times 100 \quad i = C_2H_6, CO_2 \quad (4.6)$$

$$Y_{CO} = \frac{C_{CO}}{\sum C_j^0} \times 100 \quad j = C_3H_8, CO_2 \quad (4.7)$$

Os valores das concentrações molares dos componentes reacionais dos processos de reforma seca do etano e do propano, nas temperaturas de 750°C e 800°C, são dados nas Tabelas 4.3 a 4.8.

Tabela 4.3: Concentrações molares totais na alimentação do reator para o processo de reforma do etano.

Componente	T = 750°C	T = 800°C
$C_{C_2H_6}$ (mol/m ³)	0,5960	0,5682
C_{CO_2} (mol/m ³)	2,3838	2,2728
C_{total} (mol/m ³)	2,9798	2,8410

Tabela 4.4: Concentrações molares totais na alimentação do reator para o processo de reforma do propano.

Componente	T = 750°C	T = 800°C
$C_{C_3H_8}$ (mol/m ³)	0,2980	0,2841
C_{CO_2} (mol/m ³)	2,6818	2,5569
C_{total} (mol/m ³)	2,9798	2,8410

Tabela 4.5: Concentrações molares no regime estacionário do processo de reforma do etano na temperatura de 750°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	$C_{C_2H_6}$ (mol/m ³)	C_{CO_2} (mol/m ³)	C_{H_2} (mol/m ³)	C_{CO} (mol/m ³)	C_{CH_4} (mol/m ³)	$C_{C_2H_4}$ (mol/m ³)
3429	0,4535	1,6611	0,3855	0,3200	0,0064	0,1459
4000	0,4008	1,5331	0,4090	0,3374	0,0076	0,1564
4800	0,4006	1,5272	0,3390	0,1641	0,0077	0,1861
6000	0,4108	1,5890	0,3193	0,0607	0,0099	0,2222

Tabela 4.6: Concentrações molares no regime estacionário do processo de reforma do etano na temperatura de 800°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	$C_{C_2H_6}$ (mol/m ³)	C_{CO_2} (mol/m ³)	C_{H_2} (mol/m ³)	C_{CO} (mol/m ³)	C_{CH_4} (mol/m ³)	$C_{C_2H_4}$ (mol/m ³)
3429	0,1916	1,6085	0,5111	0,2593	0,0231	0,2736
4000	0,2064	1,5522	0,5890	0,3942	0,0195	0,2572
4800	0,1738	1,4148	0,6710	0,5512	0,0220	0,2427
6000	0,1435	1,3621	0,6044	0,3446	0,0284	0,2694

Tabela 4.7: Concentrações molares no regime estacionário do processo de reforma do propano na temperatura de 750°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	$C_{C_3H_8}$ (mol/m ³)	C_{CO_2} (mol/m ³)	C_{H_2} (mol/m ³)	C_{CO} (mol/m ³)	C_{CH_4} (mol/m ³)
3429	0,1724	2,0102	0,1967	0,3176	0,0207
4000	0,1749	1,9255	0,2911	0,4084	0,0240
4800	0,2238	2,2102	0,1782	0,3055	0,0359
6000	0,1486	2,1285	0,2878	0,4206	0,0374

Tabela 4.8: Concentrações molares no regime estacionário do processo de reforma do propano na temperatura de 800°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	$C_{C_3H_8}$ (mol/m ³)	C_{CO_2} (mol/m ³)	C_{H_2} (mol/m ³)	C_{CO} (mol/m ³)	C_{CH_4} (mol/m ³)
3429	0,0661	1,6794	0,3984	0,5675	0,0455
4000	0,0459	1,8498	0,3510	0,5142	0,0714
4800	0,0508	1,9364	0,4031	0,5571	0,0632
6000	0,0113	1,7759	0,4942	0,6354	0,0407

O emprego dos dados experimentais listados nas Tabelas 4.3 a 4.8, aplicados às Equações 4.1, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 conduziram aos perfis estacionários de conversão e rendimento dados pelas Figuras 4.27 a 4.34.

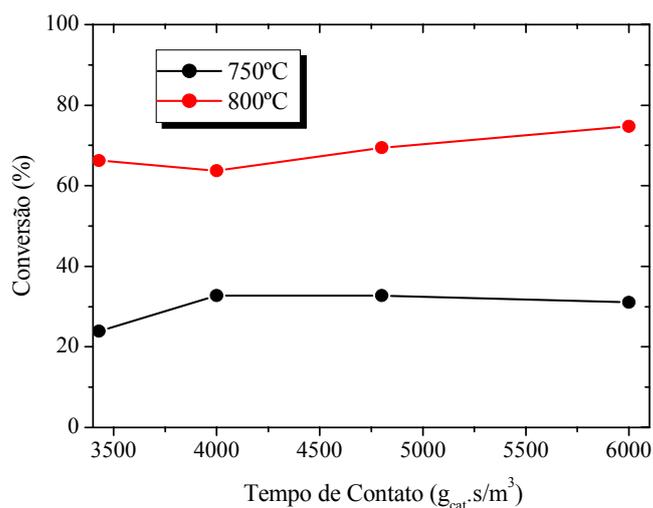


Figura 4.27: Perfis estacionários da conversão do etano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ - Al_2O_3 , 1 bar, alimentação ($C_2H_6 : CO_2 : Ar = 5\%:20\%:75\%$).

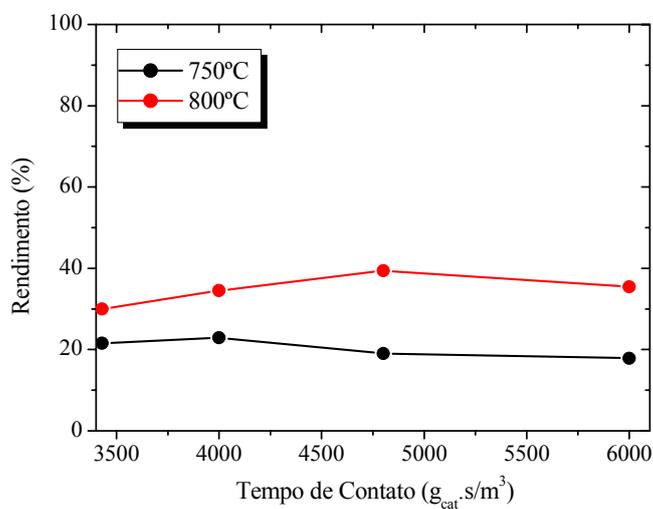


Figura 4.28: Perfis estacionários de rendimentos em hidrogênio em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ - Al_2O_3 , 1 bar, alimentação ($C_2H_6 : CO_2 : Ar = 5\%:20\%:75\%$).

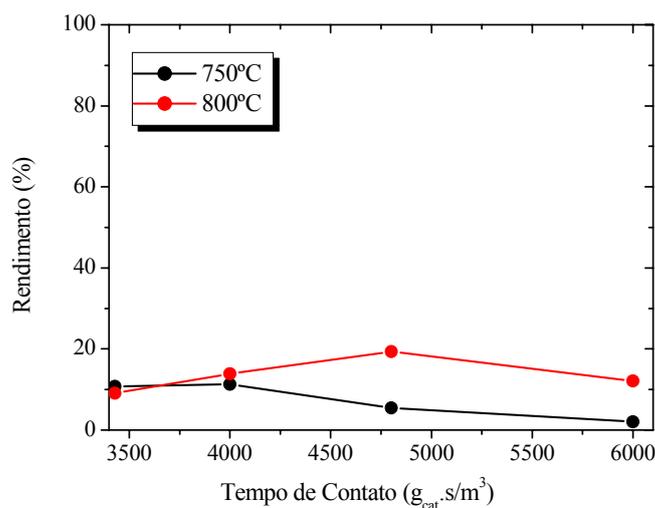


Figura 4.29: Perfis estacionários de rendimentos em monóxido de carbono em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

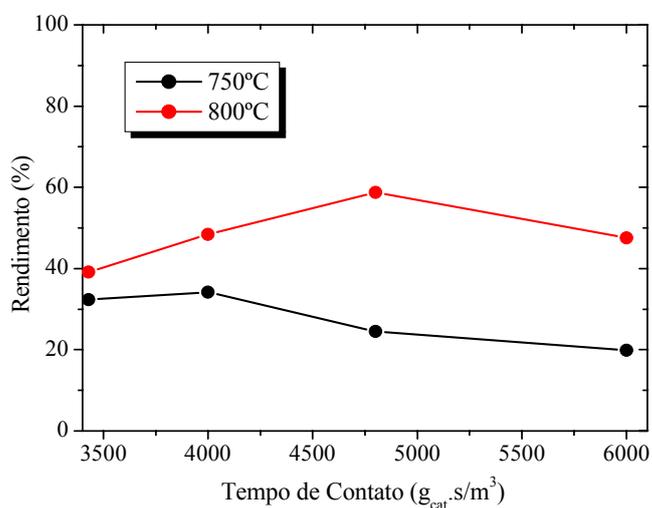


Figura 4.30: Perfis estacionários de rendimentos em gás de síntese em função do tempo de contato, no processo de reforma do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

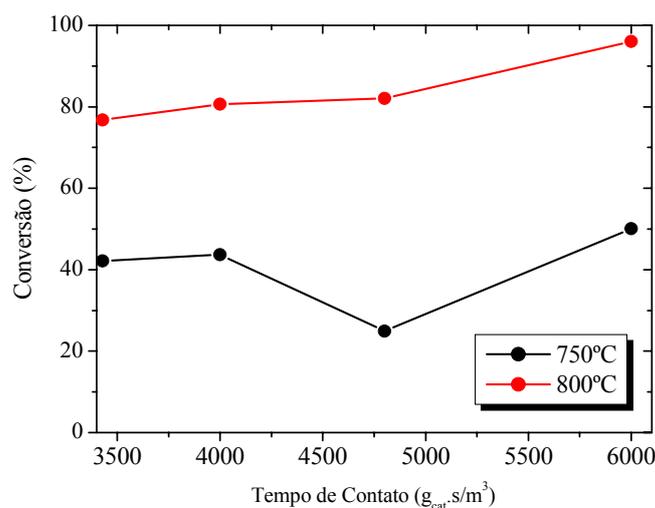


Figura 4.31: Perfis estacionários da conversão do propano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

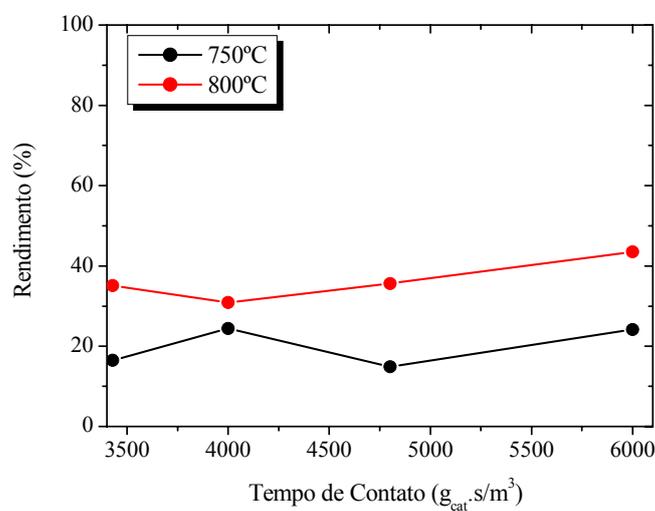


Figura 4.32: Perfis estacionários de rendimentos em hidrogênio em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

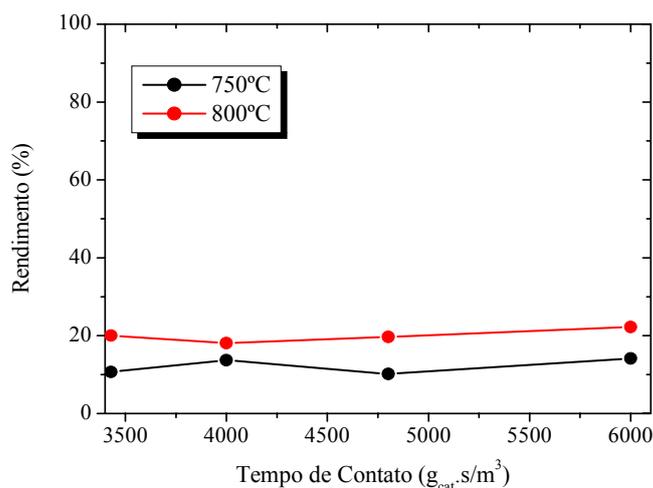


Figura 4.33: Perfis estacionários de rendimentos em monóxido de carbono em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ - Al_2O_3 , 1 bar, alimentação ($C_3H_8 : CO_2 : Ar = 2,5\%:22,5\%:75\%$).

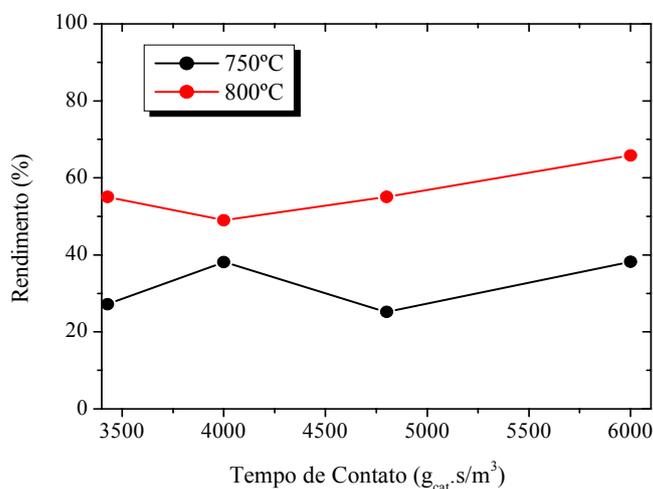


Figura 4.34: Perfis estacionários de rendimentos em gás de síntese em função do tempo de contato, no processo de reforma do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ - Al_2O_3 , 1 bar, alimentação ($C_3H_8 : CO_2 : Ar = 2,5\%:22,5\%:75\%$).

Perfis estacionários de conversões e rendimentos (Figuras 4.27 a 4.34) evidenciaram os efeitos das temperaturas sobre as conversões de etano e propano, assim como sobre os rendimentos em hidrogênio, monóxido de carbono e gás de síntese. Conversões máximas de etano, de 32,77% e 74,74%, foram obtidas nas temperaturas de 750°C e 800°C. Para o propano foram obtidas conversões máximas de 50,12 e 96,04%, a 750°C e 800°C, respectivamente, nas condições operacionais empregadas. A alta conversão do propano justifica-se devido o grande excesso de CO₂ (SOLYMOSI *et al.*, 2005). Os rendimentos máximos em gás de síntese provenientes da reforma do etano foram de 34,20% e 58,77%, enquanto para o gás de síntese proveniente da reforma do propano foram obtidos rendimentos de 38,26% e 65,72%, a 750°C e 800°C, respectivamente.

Em relação ao tempo de contato, a conversão de etano e propano apresentaram, no geral, uma tendência de elevação com o tempo de contato.

Nas Figuras 4.28 a 4.30, referentes aos perfis de rendimentos em H₂, CO e gás de síntese, do processo de reforma do etano, observa-se que há inicialmente um aumento dos rendimentos, decaindo em seguida, nos maiores tempos de contato. Esta queda no rendimento se explica devido o fato do catalisador sofrer desativação por coqueamento.

Ocorrências de formação de coque foram verificadas por análise termogravimétrica do catalisador, após a reação de reforma do etano, onde se verificou uma perda de massa de carbono de 28% e 19%, nas temperaturas de 750°C e 800°C, respectivamente. Com relação ao efeito da temperatura, cálculos termodinâmicos indicam que a reação $\text{CO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{C}$ é favorecida em menores temperaturas, o que resulta provavelmente no consumo de CO produzido, gerando maior quantidade de coque, na temperatura de 750°C.

O coque formado durante o processo de reforma etano-CO₂, deveu-se ainda à etapa de decomposição do etano e às etapas de decomposição do metano e do eteno. Este último foi produzido no processo em quantidades significantes, quando comparado à produção do metano.

Nos processos de reforma do propano, observaram-se uma tendência mais acentuada de aumentos dos rendimentos em H₂, CO e gás de síntese com o tempo de contato (Figuras 4.32 a 4.34). Durante o processo de reforma do propano, a formação de coque deve ter sido proveniente da etapa de decomposição do propano, e da decomposição do metano formado, este produzido em pequena quantidade.

Adicionalmente, com o objetivo de comparar as quantidades de coque gerado a partir dos processos de reforma, foi realizado um balanço de massa de carbono, cuja diferença obtida foi atribuída à formação de coque (Anexo IV). Ficaram evidenciadas diferenças médias de 16,27% e 15,24%, na temperatura de 750°C e de 18,63% e 24,78% a 800°C, partindo dos processos de reforma etano-CO₂ e propano-CO₂, respectivamente, enquanto para o processo metano-CO₂ (PACÍFICO, 2004) diferenças médias foram de 4,78% e 2,88%, para as temperaturas de 750°C e 800°C, respectivamente. Os resultados obtidos indicaram maiores formações de coque a partir dos processos etano-CO₂ e propano-CO₂, quando comparados ao processo metano-CO₂. Embora os teores de coque formado tenham se mantido muito próximos, nos casos etano-CO₂ e propano-CO₂, as análises de amostras das correntes efluentes do reator mostraram comportamentos diferentes em ambos os processos. No processo de reforma do etano, observou-se que o monóxido de carbono gerado foi, a partir de um determinado tempo, consumido, produzindo mais coque. Entretanto, no caso da reforma propano-CO₂ o nível de CO produzido manteve-se quase constante durante todo o tempo da operação. Este fato pode ser atribuído ao grande excesso de CO₂ utilizado em tal processo.

Complementando os estudos dos processos de reforma, foi realizada uma avaliação comparativa do processo de reforma do metano, desenvolvido por PACÍFICO (2004). As Figuras 4.35 a 4.38 mostram os perfis de conversão e rendimentos em H₂, CO e gás de síntese, obtidos da avaliação do processo de reforma seca do metano (PACÍFICO, 2004).

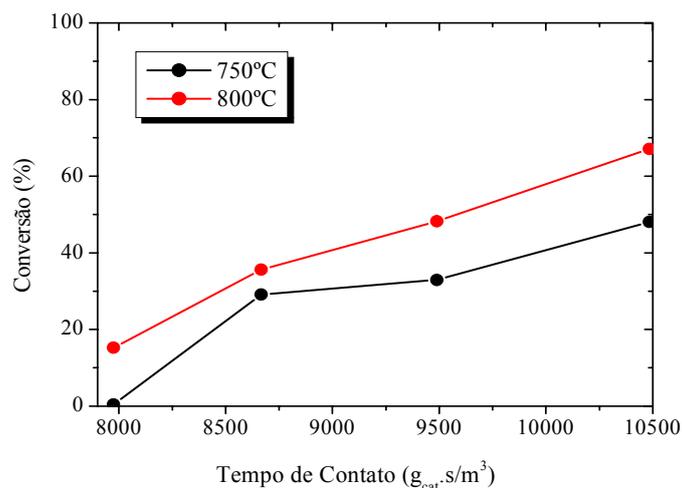


Figura 4.35: Perfis estacionários da conversão do metano em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(4,82% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (CH₄ : CO₂ : Ar = 10%:15%:75%). (PACÍFICO,2004).

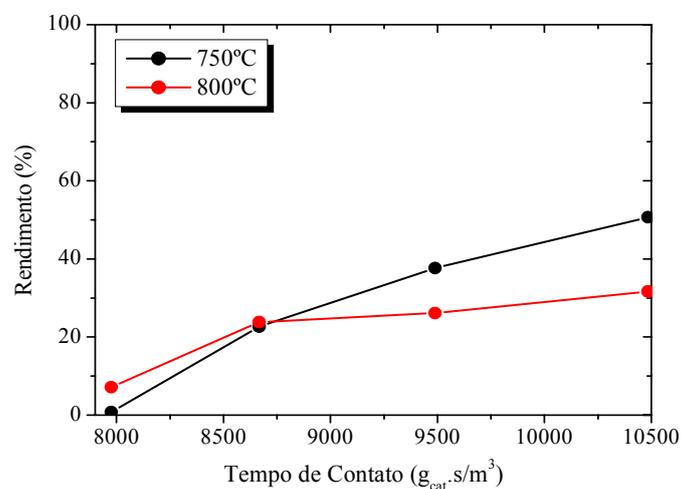


Figura 4.36: Perfis estacionários de rendimento do hidrogênio em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(4,82% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (CH₄ : CO₂ : Ar = 10%:15%:75%). (PACÍFICO,2004).

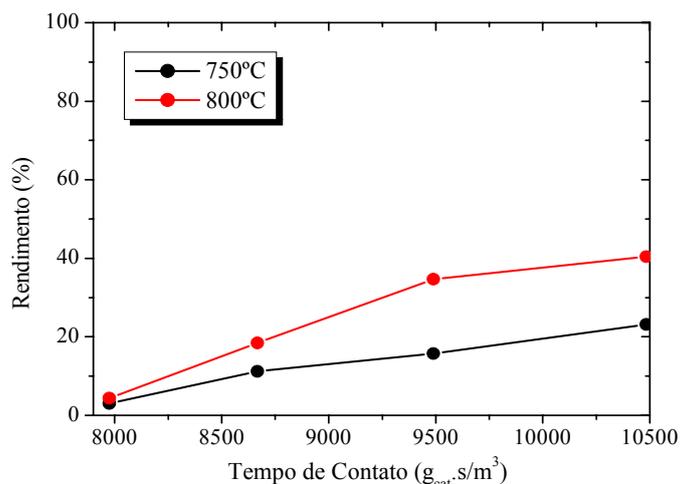


Figura 4.37: Perfis estacionários de rendimento do monóxido de carbono em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(4,82% em massa)/ γ - Al_2O_3 , 1 bar, alimentação (CH_4 : CO_2 : Ar = 10%:15%:75%). (PACÍFICO,2004).

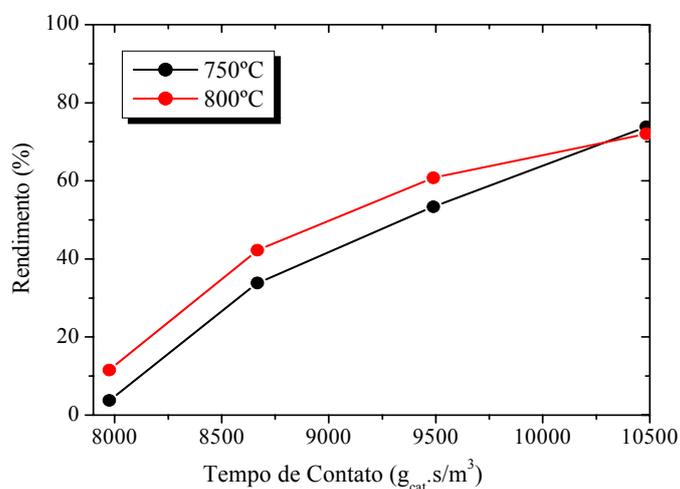


Figura 4.38: Perfis estacionários de rendimento de gás de síntese em função do tempo de contato. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(4,82% em massa)/ γ - Al_2O_3 , 1 bar, alimentação (CH_4 : CO_2 : Ar = 10%:15%:75%). (PACÍFICO,2004).

Conversões máximas de metano, de 48,09% e 67,05%, foram obtidas, a 750°C e 800°C, respectivamente. Rendimentos máximos em gás de síntese atingiram 73,81% e 72,04%, nas temperaturas de 750°C e 800°C, respectivamente.

Considerando as aplicações potenciais para o gás de síntese produzido, foram realizadas avaliações das razões molares H_2/CO , para as reforma do etano e do propano, nas temperaturas e tempos de contato, empregados nos processos. Tais relações foram comparadas àquelas obtidas durante o desenvolvimento do processo de reforma do metano (PACÍFICO, 2004). Dados referentes às razões molares encontram-se listadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9: Razões molares H_2/CO obtidas dos processos de reforma.

τ ($g_{cat}\cdot s/m^3$)	Reforma CH_4-CO_2 (H_2/CO)		τ ($g_{cat}\cdot s/m^3$)	Reforma $C_2H_6-CO_2$ (H_2/CO)		Reforma $C_3H_8-CO_2$ (H_2/CO)	
	750°C	800°C		750°C	800°C	750°C	800°C
7975	0,20	1,32	3429	1,20	1,97	0,62	0,70
8667	1,61	1,04	4000	1,21	1,49	0,71	0,68
9489	1,91	0,60	4800	2,07	1,22	0,58	0,72
10484	1,75	0,63	6000	5,32	1,75	0,68	0,78

Uma faixa ampla de razões molares H_2/CO foi obtida a partir dos processos de reforma seca. Valores situados entre 1,0 e 2,0, são indicativos de que o gás de síntese apresenta potencial para a produção de hidrogênio, enquanto aquele com razões molares $H_2/CO \leq 1$ pode servir às aplicações na produção de hidrocarbonetos líquidos via síntese de Fischer-Tropsch e para a produção de compostos oxigenados (LARENTIS, *et al.*, 2001).

4.3 Avaliação cinética e modelagem matemática dos processos de reforma

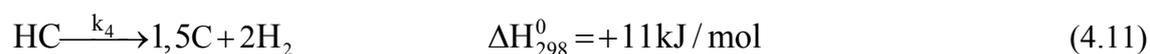
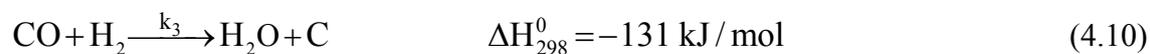
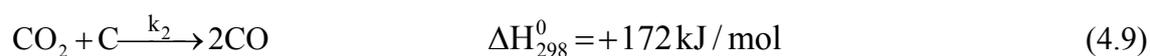
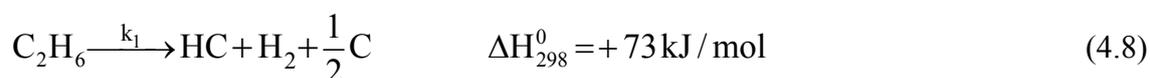
Os desempenhos dos processos de reforma seca do etano e do propano foram avaliados em micro-reator de quartzo na presença do catalisador de $Ni(3,92\%)/\gamma-Al_2O_3$. Para a avaliação cinética dos processos de reforma, diferentes vazões de alimentação da mistura gasosa ($Ar/CO_2/C_2H_6$ e $Ar/CO_2/C_3H_8$) foram empregadas, operando-se nas temperaturas de 750°C e 800°C, com uma massa de 80mg de catalisador.

A análise cromatográfica dos componentes efluentes do reator identificou além dos reagentes não transformados, misturas contendo CO, H₂, H₂O, CH₄ e C₂H₄, este último aparecendo como sub-produto apenas da reforma do etano.

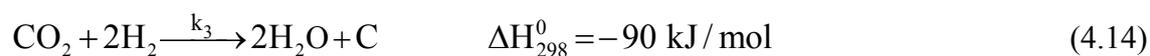
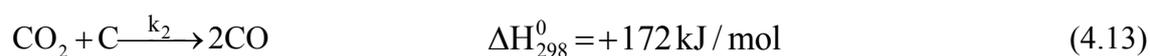
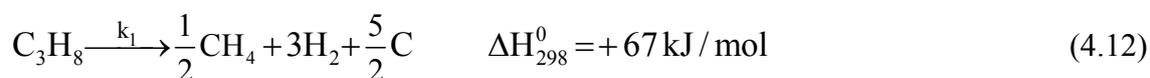
As evidências experimentais identificadas segundo as evoluções dos processos de reforma, serviram de base a análises cinéticas. Reportando-se a mecanismos cinéticos propostos na literatura especializada, foi possível formular propostas de taxas de reação, as quais inseridas em balanços de massa dos componentes reacionais caracterizaram assim os modelos matemáticos dos processos em estudo no micro reator de leito fixo.

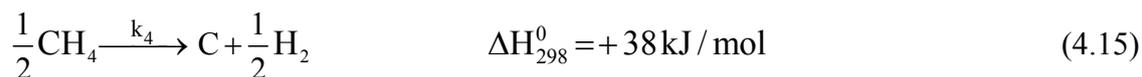
Para a proposição do modelo as seguintes etapas de reação foram consideradas:

- Para a reforma do etano:



- Para a reforma do propano:





Para a resolução do sistema de equações diferenciais resultantes dos balanços de massa recorreu-se ao método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem associado a uma rotina de otimização, a qual calcula as concentrações dos componentes reacionais, partindo de valores iniciais dos parâmetros cinéticos e de adsorção. Os erros relativos médios envolvidos no procedimento de otimização foram de 5,22% e 3,75%, para a reforma do etano, nas temperaturas de 750°C e 800°C, respectivamente. Enquanto, na reforma do propano os erros relativos médios foram de 6,66% e 6,63%, nas temperaturas de 750°C e 800°C.

Perfis estacionários de concentração dos componentes reacionais em função do tempo de contato são mostrados nas Figuras 4.39 a 4.44.

Para efeito de simplificação do modelo proposto para o processo de reforma seca do etano, os produtos CH_4 e C_2H_4 foram agrupados como um único produto, denominado de hidrocarboneto (HC).

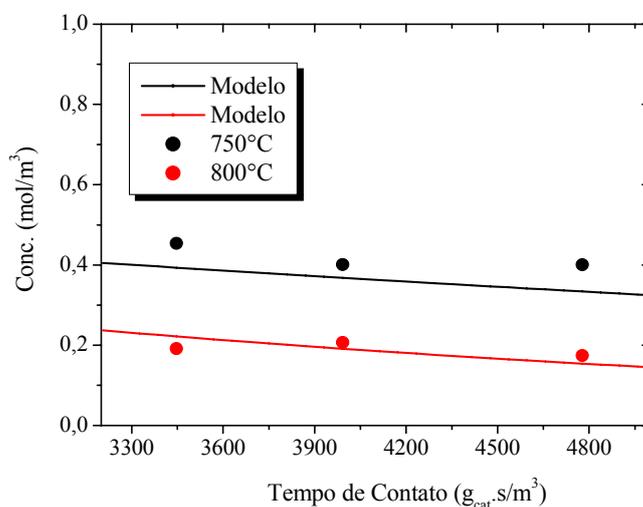


Figura 4.39: Reforma Etano-CO₂. Perfis de concentração do etano. Efeito da temperatura. Catalisador Ni(3,92%)/γ-Al₂O₃, 750°C, 800°C, 1 bar.

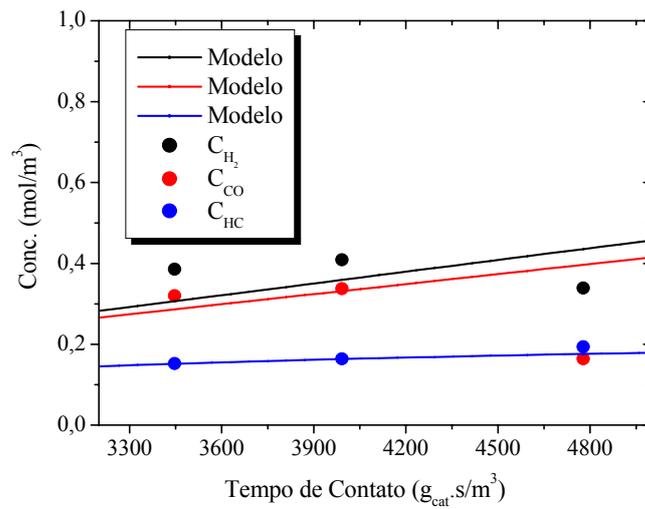


Figura 4.40: Reforma Etano-CO₂. Perfis de concentração dos produtos H₂, CO, HC. Catalisador Ni(3,92%)/γ-Al₂O₃, 750°C, 1 bar.

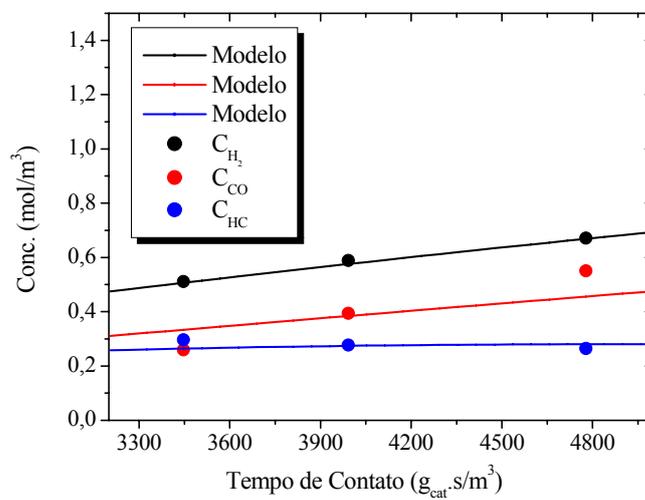


Figura 4.41: Reforma Etano-CO₂. Perfis de concentração dos produtos H₂, CO, HC. Catalisador Ni(3,92%)/γ-Al₂O₃, 800°C, 1 bar.

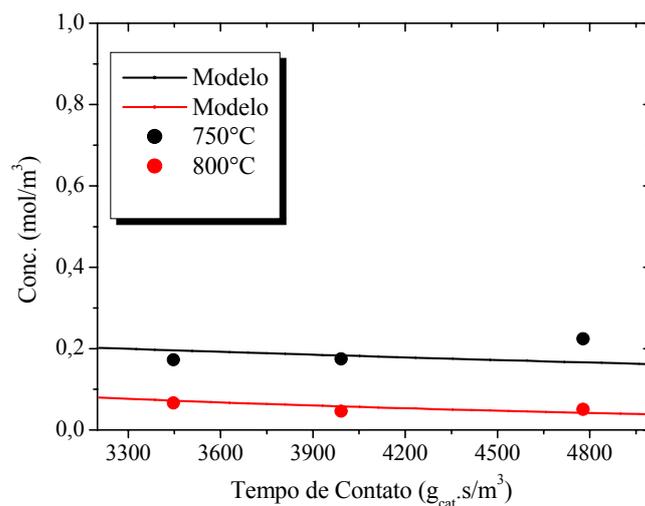


Figura 4.42: Reforma Propano-CO₂. Perfis de concentração do propano. Efeito da temperatura. Catalisador Ni(3,92%)/γ-Al₂O₃, 750°C, 800°C , 1 bar.

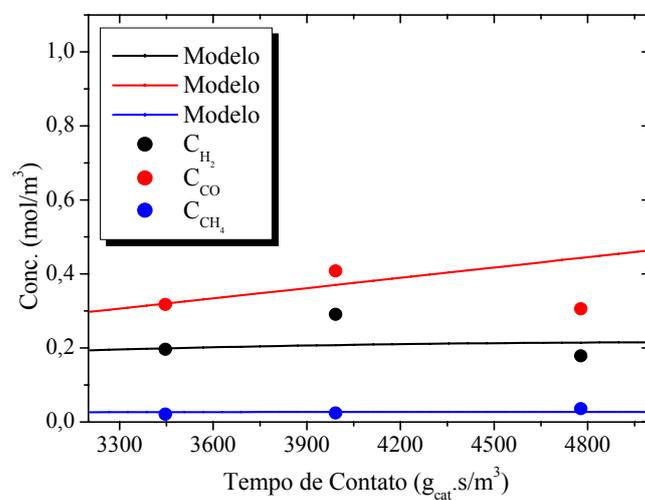


Figura 4.43: Reforma Propano-CO₂. Perfis de concentração dos produtos H₂, CO, CH₄. Catalisador Ni(3,92%)/γ-Al₂O₃, 750°C, 1 bar.

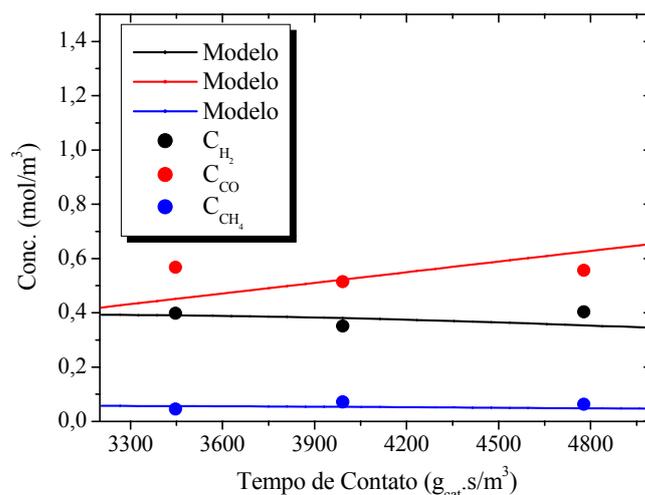


Figura 4.44: Reforma Propano-CO₂. Perfis de concentração dos produtos H₂, CO, CH₄. Catalisador Ni(3,92%)/γ-Al₂O₃, 800°C, 1 bar.

A aplicação da otimização numérica forneceu os valores finais dos parâmetros cinéticos e de adsorção, das etapas de reação que compõem os processos de reforma, listados nas Tabelas 4.10 e 4.11.

Tabela 4.10: Parâmetros cinéticos e de adsorção otimizados. Etapas do processo de reforma Etano-CO₂. Catalisador Ni(3,92%)/γ-Al₂O₃; T = 750°C e 800°C, P = 1 bar.

Parâmetros	Temperatura (°C)	
	750	800
k ₁ (mol/g _{cat} .s)	(7,30± 0,11)x10 ⁻⁴	(2,29± 0,03)x10 ⁻²
k ₂ (m ³ /g _{cat} .s)	(2,50± 0,08)x10 ⁻⁵	(3,06± 0,09)x10 ⁻⁵
k ₃ ((m ³) ² /g _{cat} .s.mol)	(1,24± 0,04)x10 ⁻⁶	(2,81± 0,08)x10 ⁻⁵
k ₄ (mol/g _{cat} .s)	(1,69± 0,03)x10 ⁻⁴	(1,11± 0,02)x10 ⁻³
K _{C₂H₆} (m ³ /mol)	(1,80± 0,03)x10 ⁻¹	(1,20± 0,02)x10 ⁻²
K _{HC} (m ³ /mol)	(1,11± 0,02)x10 ⁺⁰	(1,31± 0,02)x10 ⁻¹

Tabela 4.11: Parâmetros cinéticos e de adsorção otimizados. Etapas do processo de reforma Propano-CO₂. Catalisador Ni(3,92%)/ γ -Al₂O₃; T = 750°C e 800°C, P = 1 bar.

Parâmetros	Temperatura (°C)	
	750	800
k ₁ (mol/g _{cat} .s)	(6,39± 0,10)x10 ⁻⁴	(2,40± 0,04)x10 ⁻³
k ₂ (m ³ /g _{cat} .s)	(2,31± 0,07)x10 ⁻⁵	(3,89± 0,12)x10 ⁻⁵
k ₃ ' ((m ³) ² /g _{cat} .s.mol)	(9,17± 0,30)x10 ⁻⁵	(1,03± 0,03)x10 ⁻⁴
k ₄ (mol/g _{cat} .s)	(8,06± 0,12)x10 ⁻³	(8,47± 0,13)x10 ⁻³
K _{C₃H₈} (m ³ /mol)	(2,00± 0,03)x10 ⁻¹	(1,70±0,03)x10 ⁻¹
K _{CH₄} (m ³ /mol)	(1,00± 0,02)x10 ⁻¹	(7,76± 0,12)x10 ⁻²

O efeito da temperatura destacado sobre os valores dos parâmetros foi quantificado segundo a Equação de Arrhenius [$k = k_0 \cdot \exp(-E_a/RT)$] e segundo a Equação de van't Hoff [$K = K_0 \cdot \exp(-\Delta H_R^0/RT)$]. Destas aplicações foi possível calcular as ordens de grandezas da energia de ativação e do calor de adsorção de cada etapa reacional, incluídas no modelo cinético matemático descritivo do comportamento das reformas do etano e do propano.

As energias de ativação para a reforma do etano foram de 629,12 kJ/mol, 36,90 kJ/mol e 343,64 kJ/mol, referentes as etapas de reação dadas pelas Equações 4.8, 4.9, e 4.11, respectivamente.

Para as etapas reacionais da reforma do propano, as energias de ativação calculadas foram de 241,60 kJ/mol, 95,15 kJ/mol e 9,06 kJ/mol, referentes as reações dadas pelas Equações, 4.12, 4.13 e 4.15, respectivamente.

Os valores das energias de ativação evidenciaram que a reação de Boudouard (Equação 4.9) apresentou-se como a etapa mais rápida entre aquelas que compõem o processo de reforma etano-CO₂, enquanto no processo de reforma propano-CO₂, a etapa mais rápida foi a reação de decomposição do metano (Equação 4.15).

Os calores de adsorção do etano, hidrocarbonetos, propano e metano foram de -494,42 kJ/mol, -390,15 kJ/mol, -29,67 kJ/mol e -46,30 kJ/mol, respectivamente.

Em ambos os processos de reforma, a energia de ativação e o calor de adsorção, referentes às Equações 4.10 e 4.14, foram calculados juntos e assumiram os seguintes valores 569,75 kJ/mol e 21,22 kJ/mol, para os processos de reforma etano-CO₂ e propano-CO₂, respectivamente.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Visando a valorização química do gás natural, por via catalítica, associada à necessidade de aproveitamento do dióxido de carbono gerado de diversas fontes, empreendeu-se na presente dissertação o desenvolvimento dos processos de reforma seca do etano e do propano, componentes do gás natural, com vistas à produção de gás de síntese.

A aplicação das metodologias da catálise e da engenharia das reações químicas proporcionou formulações de catalisadores e operações dos processos de reforma na seqüência das seguintes etapas:

- preparação e caracterização do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃;
- avaliações catalíticas e operações dos processos de reforma em micro-reator de quartzo, nas temperaturas de 750°C e 800°C, sob diferentes condições de vazões e pressão de 1bar;
- avaliação cinético-operacional, levando à proposição de mecanismos compostos de etapas reacionais, segundo evidências experimentais observadas;
- modelagem e ajuste teórico-experimental dos resultados das operações dos processos de reforma com dióxido de carbono.

O catalisador preparado por impregnação, calcinação e redução se apresentou com um teor de níquel incorporado ao suporte catalítico (γ -Al₂O₃) de 3,92%. Apresentou-se ativo para os processos de reforma, nas temperaturas de 750°C e 800°C, evidenciando na corrente efluente do reator, além dos reagentes não-transformados, os produtos H₂, CO, CH₄, H₂O e C₂H₄, este último ocorrendo como produto apenas do processo de reforma do etano.

As operações dos processos de reforma etano-CO₂ e propano-CO₂ mostram desempenhos assim destacados:

- conversões máximas de 32,77% e 74,74%, e de 50,12% e 96,04% obtidas para o etano e para o propano, respectivamente;
- para o gás de síntese, os rendimentos máximos foram de 34,20% e 58,77%, a partir da reforma do etano e de 38,26% e 65,72%, provenientes da reforma do propano;

- razões molares H_2/CO foram obtidas dentro de uma ampla faixa de aplicação; o processo de reforma do etano produziu gás de síntese com razão H_2/CO situada, no geral, entre 1,0 e 2,0;
- as razões H_2/CO geradas a partir do processo de reforma seca do propano situaram-se entre 0,58 e 0,78.

Para fins de comparação, considerando a predominância do metano no gás natural, pôde-se evidenciar no processo de reforma metano- CO_2 (PACÍFICO, 2004), desempenhos em ordens de grandeza próximas àquelas dos processos com etano e propano, atingindo-se conversão de 67,05% (800°C), rendimento em gás de síntese de 72,04%, tendo-se razões molares H_2/CO entre 0,20 e 1,91.

Elevados percentuais de formação de coque a partir dos processos de reforma do etano e do propano foram quantificados nos níveis médios de 16,27% e 18,63%, para a reforma etano- CO_2 e de 15,24% e 24,78%, para a reforma propano- CO_2 , para as temperaturas de 750°C e 800°C, respectivamente. Apesar destas constatações, a futura utilização de um gás natural portador destes componentes via reforma mantém-se promissora, considerados os conteúdos de gás síntese obtidos.

Os diferentes rendimentos em carbono, formador de coque sobre o catalisador, sugerem avaliações dos níveis de deposições relativamente àquelas obtidas quando do processamento com o metano, tendo-se obtido valores cerca de 5 vezes superiores para a reforma seca do etano e cerca de 11 vezes para a reforma seca do propano, a 750°C e 1 bar. Estes níveis de deposição duplicaram para a reforma etano- CO_2 e triplicaram no caso de reforma propano- CO_2 , a 800°C.

Evidências experimentais decorrentes do desenvolvimento dos processos permitiram a proposição de mecanismos baseados nas seguintes etapas reacionais:

- para o processo de reforma do etano: decomposição do etano via reação catalítica heterogênea (etapa I), consumo do dióxido de carbono de primeira ordem através da reação heterogênea não-catalítica (reação de Boudouard – etapa II), consumo do monóxido de carbono e hidrogênio através de reação catalítica heterogênea (etapa III) e consumo de hidrocarbonetos (eteno e metano) via reação catalítica heterogênea (etapa IV);
- para o processo de reforma do propano: decomposição do propano via reação catalítica heterogênea (etapa I), consumo do dióxido de carbono de primeira ordem através da reação heterogênea não-catalítica (reação de Boudouard – etapa II), consumo

do dióxido de carbono e hidrogênio através de reação catalítica heterogênea (etapa III) e consumo de metano via reação catalítica heterogênea (etapa IV);

As proposições de modelos matemáticos constituídos de balanços de massa dos componentes dos processos puderam ser avaliadas obtendo-se as seguintes conclusões:

- os ajustes dos modelos aos resultados experimentais, deram origem aos valores das constantes cinéticas e de adsorção, que aplicadas às Equações de Arrhenius e de van't Hoff geraram ordens de grandeza das energias de ativação e dos calores de adsorção;
- as ordens de grandeza das energias de ativação e dos calores e adsorção estimados assumiram os seguintes valores:

- processo de reforma do etano: 629,12 kJ/mol, 36,90 kJ/mol e 343,64 kJ/mol, referentes as etapas de reação I, II e IV, respectivamente; com os calores de adsorção para o etano e para os hidrocarbonetos dados por -494,42 kJ/mol, -390,15 kJ/mol ;
- processo de reforma do propano: 241,60 kJ/mol, 95,15 kJ/mol e 9,06 kJ/mol, referentes às etapas I, II e IV, respectivamente; com os calores de adsorção calculados para o propano e para o metano de -29,67 kJ/mol e -46,30 kJ/mol, respectivamente.

Perspectivas de continuação das pesquisas desenvolvidas no presente trabalho com os componentes individuais do gás natural envolvem as seguintes iniciativas:

- aplicação de outros sistemas catalíticos e/ou de promotores ao catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ aos processamentos do gás natural;
- estudar a cinética de desativação do catalisador Ni/ γ -Al₂O₃;
- extrapolação dos processos de reforma etano-CO₂ e propano-CO₂ para um reator tubular de leito fixo;
- teste de mistura metano, etano e propano com pequenos traços de enxofre;
- avaliação do processo de reforma seca do gás natural de origem nacional (Guamaré, RN/Petrobrás).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANP - <http://www.anp.gov.br/doc/gas/2006/boletimgas200607.pdf>

ASSAF, J. M., MALUF, S. S., ASSAF, E. M.. **Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor de metano.** Química Nova, 26, nº 2, 181-187, 2003.

CHENG, Z. X., ZHAO, X. G., LI, J. L., ZHU, Q. M.. **Role of support in CO₂ reforming of CH₄ over Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst.** Applied Catalysis A: General, 205, 31-36, 2001.

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

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

FOGLER, H. S.. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas.** Livros Técnicos e Científicos Editora (LTC), 2002.

GASNET - http://www.gasnet.com.br/novo_gasnatural/ogas.asp-

IWASAKI, N., MIYAKE, T., YAGASAKI, E., SUZUKI, T.. **Partial oxidation of ethane to synthesis gas over Co-loaded catalysts.** Catalysis Today, 11, 391-397, 2006.

KRYLOV, O. V., MAMEDOV, A. Kh., MIRZABEKOVA, S. R.. **The regularities in the interaction of alkanes with CO₂ on oxide catalysts.** Catalysis Today, 24, 371-375, 1995.

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

LAOSIRIPOJANA, N., ASSABUMRUNGRAT, S.. **Catalytic steam reforming of ethane over CeO₂-doped Ni/Al₂O₃: Improvement of reactivity and resistance toward carbon formation by the doping of CeO₂** Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005. Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005.

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

LEE, J-H, LEE, E-U, JOO, O-S, JUNG, K-D. **Stabilization of Ni/Al₂O₃ catalyst by Cu addition for CO₂ reforming of methane.** Applied Catalysis A: General, 269, 1-6, 2004.

LEI, Y., CANT, N. W., TRIMM, D. L. **Kinetics of the water-gas shift reaction over a rhodium-promoted iron-chromium oxide catalyst.** Chemical Engineering Journal, 114, 81-85, 2005.

LIU, S., XIONG, G., YANG, W., XU, L., XIONG, G., LI, C.. **Partial oxidation of ethane to syngas over nickel-based catalysts modified by alkali metal oxide and rare earth metal oxide.** Catalysis Letters, 63, 167-171, 1999.

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: General, 211, 145-152, 2001.

MATSUMURA, Y., NAKAMORI, T.. **Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature.** Applied Catalysis A: General 258, 107-114, 2004.

MÖLLER, B. F., ASSADI, M., POTTS, I. CO₂-free power generation in combined cycles – **Integration of post-combustion separation of carbon dioxide in the stem cycle**. Energy, 31, 1520-1532, 2006.

NANDINI, A., PANT, K. K., DHINGRA, S. C. **Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO₂-Al₂O₃ catalyst**. Applied Catalysis A: General 308, 119-127, 2006.

OLIVEIRA, T. A.. **Valorização de resíduos amiláceos por hidrogenação catalítica. Modelagem cinética do processo**. Dissertação de Mestrado/UFPE, 2004.

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

PETERSEN, A. K., BAK HANSEN, J.-H., CHRISTENSEN, T. S., DYBKJAER, I., CHRISTENSEN, P. S., NIELSEN, C. S., MADSEN, S. E. L. W., ROSTRUP-NIELSEN, J. R.. **Technologies for large-scale gas conversion**. Applied Catalysis A: General, 221, 379-387, 2001.

PUC-RIO - - http://www.maxwell.lambda.ele.puc-rio.br/cgi-bin/PRG_0599.EXE

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

SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**. Editora Livros Técnicos e Científicos (LTC), Quinta Edição.

SOLYMOSI, F., SZŐKE, A., OVÁRIA, L. **Decomposition of Ethane and Its Reaction with CO₂ over Rh/ZSM-5 Catalyst**. Journal of Catalysis, 186, 269-278, 1999.

SOLYMOSI, F., TOLMACSOV, P., KEDVES, K.. **CO₂ reforming of propane over supported Rh.** *Journal of Catalysis*, 377-385, 2003.

SOLYMOSI, F., TOLMACSOV, P., ZAKAR, T. S.. **Dry reforming of propane over supported Re catalyst.** *Journal of Catalysis*, 233, 51-59, 2005.

SOUTO, R. T.. **Modelagem e validação experimental do processo de reforma seca do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo.** Dissertação de Mestrado/UFPE, 2005.

SOUZA, M. M. V. M., MACEDO NETO, O. R., SCHMAL, M.. **Synthesis Gas Production from Natural Gas on Supported Pt Catalysts.** *Journal of Natural Gas Chemistry*, 15, 21-27, 2006.

SUTTON, D., MOISAN, J-F, ROSS, J. R. H. **Kinetic study of CO₂ reforming of propane over Ru/Al₂O₃.** *Catalysis Letters*, 75, 175-181, 2001.

SZKLO, A. S., SCHAEFFER, R., SCHULLER, M. E., CHANDLER, W. **Brazilian energy policies side-effects on CO₂ emissions reduction.** *Energy Policy*, 33, 349–364, 2005.

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

YAGI, F., KANAI, R., WAKAMATSU, S., KAJIYAMA, R., SUEHIRO, Y., SHIMURA, M.. **Development of synthesis gas production catalyst and process.** *Catalysis Today*, 104, 2-6, 2005.

ANEXO I

Preparação do Catalisador

A preparação de aproximadamente 100g de catalisador de níquel (Ni(5%)/ γ -Al₂O₃) levou em consideração os seguintes cálculos para os precursores:

- Massa de gama-alumina = 97,45g;
- Percentual de Ni = 5%;
- Massa molar de Ni = 58,7 g/mol
- Massa molar de Ni(NO₃)₂.6H₂O = 290,80 g/mol;
- Acréscimo de 10% na massa do sal precursor para compensar eventuais perdas.

Cálculos:

- Massa de níquel correspondente a 5%:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{5\% \times 97,45\text{g}}{95\%} = 5,13\text{g}$$

- Massa de Ni(NO₃)₂.6H₂O necessária para se obter de 5% de Ni impregnado ao suporte γ -Al₂O₃, com acréscimo de 10%:

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{5,13\text{g} \times 290,81\text{g/mol}}{58,71\text{g/mol}} = 25,41\text{g} + 2,54\text{g} = 27,95\text{g}$$

ANEXO II

Termodinâmica dos Processos de Reforma

No presente anexo são apresentadas as espontaneidades das reações que compõem os processos de reforma seca do etano e propano, com base na energia livre de Gibbs, assim como as constantes de equilíbrio correspondentes à cada reação.

O cálculo da energia livre de Gibbs recorre à equação seguinte,

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^0 - \Delta H_0^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} dT - \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^0}{R} \frac{dT}{T} \quad (\text{II.1})$$

Onde o termo de capacidade calorífica é dada, pela Equação II.2:

$$\frac{C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (\text{II.2})$$

As constantes A, B, C e D, presentes na Equação (II.2), para componente reacional dos processos de reforma seca do etano e propano são dadas na Tablea II.1.

Tablea II.1: Capacidades caloríficas de gases no estado de gás ideal. (SMITH, *et al.*, Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, Quinta Edição).

Componente	A	B*10 ⁻³	C*10 ⁻⁶	D*10 ⁺⁵
CH ₄	1,702	9,081	-2,164	-
C ₂ H ₆	1,131	19,225	-5,561	-
C ₃ H ₈	1,213	28,785	-8,824	-
CO ₂	5,457	1,045	-	-1,157
CO	3,376	0,557	-	-0,031
H ₂	3,249	0,422	-	0,083
H ₂ O	3,470	1,450	-	0,121
C ₂ H ₄	1,424	14,394	-4,392	-

Partindo da Equação (II.1), chega-se a forma da constante de equilíbrio seguinte:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right) \quad (\text{II.3})$$

Os dados de energia livre de Gibbs e constantes de equilíbrio relativas às etapas envolvidas nos processos de reforma seca do etano e propano, estão relatadas na Tabela II.2 para as duas temperaturas de operação dos processos.

Tablea II.2: Energias livres de Gibbs e constantes de equilíbrios das reações envolvidas nos processos de reforma seca do etano e propano

Reação	T = 750°C		T = 800°C	
	ΔG^0 (J/mol)	K	ΔG^0 (J/mol)	K
$C_2H_6 + CO_2 \rightarrow 4CO + 3H_2$	$-1,9 \cdot 10^{-3}$	$8,45 \cdot 10^{+6}$	$-2,1 \cdot 10^{-3}$	$9,79 \cdot 10^{+7}$
$C_2H_6 \rightarrow 3H_2 + 2C$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$8,17 \cdot 10^{+5}$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,45 \cdot 10^{+6}$
$C_2H_6 \rightarrow H_2 + CH_4 + C$	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	$8,99 \cdot 10^{+4}$	$-1,3 \cdot 10^{-3}$	$9,83 \cdot 10^{+4}$
$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$3,15 \cdot 10^{-5}$	0,76	$-5,86 \cdot 10^{-5}$	1,69
$C_2H_6 \rightarrow HC + H_2 + \frac{1}{2}C$	$-6,15 \cdot 10^{-4}$	187,31	$-6,35 \cdot 10^{-4}$	289,79
$CH_4 \rightarrow 2H_2 + C$	$-3,02 \cdot 10^{-4}$	13,05	$-3,43 \cdot 10^{-4}$	21,29
$C_2H_4 \rightarrow 2H_2 + 2C$	$-1,7 \cdot 10^{-3}$	$1,48 \cdot 10^{+6}$	$-1,6 \cdot 10^{-3}$	$1,20 \cdot 10^{+3}$
$HC \rightarrow 2H_2 + 1,5C$	$-9,86 \cdot 10^{-4}$	$4,39 \cdot 10^{+3}$	$-9,56 \cdot 10^{-4}$	$5,05 \cdot 10^{+3}$
$C_3H_8 + 3CO_2 \rightarrow 6CO + 4H_2$	$-3,1 \cdot 10^{-3}$	$3,06 \cdot 10^{+11}$	$-3,4 \cdot 10^{-3}$	$1,03 \cdot 10^{+13}$
$C_3H_8 \rightarrow 4H_2 + 3C$	$-2,7 \cdot 10^{-3}$	$1,33 \cdot 10^{+10}$	$-2,7 \cdot 10^{-3}$	$2,70 \cdot 10^{+10}$
$C_3H_8 \rightarrow 2H_2 + CH_4 + 2C$	$-2,4 \cdot 10^{-3}$	$1,02 \cdot 10^{+9}$	$-2,3 \cdot 10^{-3}$	$1,27 \cdot 10^{+9}$
$C_3H_8 \rightarrow \frac{1}{2}CH_4 + 3H_2 + \frac{5}{2}C$	$-2,60 \cdot 10^{-3}$	$3,69 \cdot 10^{+9}$	$-2,50 \cdot 10^{-3}$	$5,86 \cdot 10^{+9}$
$CO_2 + C \rightarrow 2CO$	$-1,04 \cdot 10^{-4}$	2,42	$-2,03 \cdot 10^{-4}$	6,13
$CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$3,49 \cdot 10^{-5}$	0,74	$1,23 \cdot 10^{-5}$	0,90
$CO + H_2 \rightarrow C + H_2O$	$1,52 \cdot 10^{-4}$	0,28	$2,28 \cdot 10^{-4}$	0,13
$CO_2 + 2H_2 \rightarrow C + 2H_2O$	$1,85 \cdot 10^{-4}$	0,21	$2,39 \cdot 10^{-4}$	0,12

ANEXO III

Avaliações Catalíticas dos Processos de Reforma Etano-CO₂ e Propano-CO₂

Dados experimentais em termos das concentrações mássicas dos processos de reforma são dados nas Tabelas III.1 a III.4.

Tabela III.1: Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do etano com dióxido de carbono. T = 750°C; 1 bar; Alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

Tempo de Contato (g _{cat} .s/m ³)	C ₂ H ₆ (g/m ³)	CO ₂ (g/m ³)	H ₂ (g/m ³)	CO (g/m ³)	CH ₄ (g/m ³)	C ₂ H ₄ (g/m ³)
3429	17,9074	104,8889	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3429	19,8786	75,4733	1,0085	12,7140	0,1767	3,9553
3429	15,4511	76,0093	0,8362	10,4404	0,0975	3,8409
3429	15,1163	76,5452	0,8272	10,2212	0,1005	3,9156
3429	14,9643	76,3471	0,8212	10,0404	0,1024	3,9141
3429	14,8727	73,7052	0,8035	9,5775	0,0998	3,9460
3429	14,1613	73,8689	0,7889	9,4524	0,0972	3,9778
3429	13,8042	74,0912	0,7863	9,3419	0,0972	3,9989
3429	13,9105	73,0383	0,7824	9,1502	0,0979	4,0113
3429	13,8119	73,7983	0,7757	9,1091	0,0986	4,0348
3429	13,7132	73,0831	0,7745	8,9447	0,0993	4,0582
3429	13,4237	72,8763	0,7766	8,8571	0,1087	4,1535
3429	13,2776	72,6557	0,7769	8,7338	0,1091	4,1908
4000	12,5101	64,7749	0,8897	12,5378	0,0997	3,3033
4000	12,6911	65,6434	0,8615	11,2768	0,0989	3,6685
4000	12,9653	66,0536	0,8459	10,8010	0,1019	3,7784
4000	12,6944	66,2966	0,8360	10,5152	0,1050	3,8883
4000	12,6535	66,5120	0,8495	10,3244	0,1103	4,0245
4000	12,4709	66,6861	0,8381	10,0295	0,1155	4,1607
4000	12,2206	66,7912	0,8332	9,9026	0,1173	4,1851
4000	12,2266	67,3340	0,8301	9,7555	0,1202	4,2703
4000	12,0860	67,0704	0,8232	9,5976	0,1189	4,3618
4000	12,0664	67,5650	0,8219	9,4104	0,1198	4,3570
4000	11,9917	67,6856	0,8218	9,2743	0,1202	4,4451
4000	11,8483	67,6167	0,8259	9,2049	0,1269	4,4867
4800	13,3153	67,7976	0,7078	6,0027	0,1757	5,9296
4800	13,0727	67,5184	0,6981	5,6585	0,1052	4,7562
4800	12,8083	67,2358	0,6887	5,4950	0,1054	4,7668
4800	12,5679	67,4857	0,6913	5,2722	0,1118	4,8678
4800	12,4583	67,1876	0,6958	5,1590	0,1128	5,0349
4800	12,1220	67,6425	0,6969	5,0257	0,1167	5,0765
4800	11,8914	67,3116	0,6951	4,9198	0,1196	5,0851
4800	11,9672	67,2065	0,6946	4,8412	0,1198	5,2134
4800	12,2893	67,1393	0,6821	4,6869	0,1213	5,1919
4800	11,9148	67,2703	0,6821	4,5564	0,1228	5,1703
4800	12,3357	67,0169	0,6840	4,4906	0,1243	5,2240
4800	11,6853	67,3599	0,6832	4,4030	0,1259	5,2776

6000	20,0301	81,7187	0,8871	3,9227	0,1965	7,4496
6000	15,7765	81,0931	0,7474	3,0899	0,1671	6,6051
6000	15,5448	78,7528	0,7333	2,8352	0,1686	6,5922
6000	14,4993	76,8382	0,7151	2,5247	0,1701	6,5793
6000	13,9580	75,3355	0,6987	2,3704	0,1628	6,5070
6000	13,4319	73,8534	0,6801	2,1960	0,1626	6,3983
6000	13,0738	72,6660	0,6763	2,0243	0,1634	6,4179
6000	12,9037	71,5476	0,6619	1,9166	0,1599	6,2906
6000	12,5935	70,5894	0,6541	1,8180	0,1609	6,2633
6000	12,2833	69,7812	0,6393	1,6646	0,1566	6,2030
6000	11,9448	68,9850	0,6379	1,5824	0,1605	6,2480
6000	11,9922	68,6782	0,6254	1,5112	0,1576	6,1336

Tabela III.2: Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do etano com dióxido de carbono. T = 800°C; 1 bar; Alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).

Tempo de Contato (g _{cat} .s/m ³)	C ₂ H ₆ (g/m ³)	CO ₂ (g/m ³)	H ₂ (g/m ³)	CO (g/m ³)	CH ₄ (g/m ³)	C ₂ H ₄ (g/m ³)
3429	17,0733	100,0032	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3429	8,9757	77,4677	1,1017	9,3210	0,2579	7,2449
3429	8,2642	75,2627	1,0983	9,2009	0,2760	7,3750
3429	7,9061	73,1448	1,1055	9,0747	0,2930	7,5224
3429	6,9773	73,0676	1,0621	8,8492	0,2919	7,2554
3429	6,8895	71,8238	1,0621	8,6394	0,3084	7,4033
3429	6,5704	70,3286	1,0565	8,3869	0,3286	7,4608
3429	6,3895	70,6655	1,0571	8,1684	0,3405	7,5197
3429	6,1671	70,8150	1,0494	7,9055	0,3524	7,5786
3429	5,8126	70,4437	1,0352	7,6147	0,3573	7,6425
3429	5,7934	71,2931	1,0306	7,2282	0,3739	7,6790
3429	5,6245	70,9086	1,0200	6,9427	0,3841	7,7068
3429	5,3937	70,4075	1,0166	6,6162	0,3836	7,7379
4000	8,2117	74,8996	1,2191	11,3259	0,2734	7,3686
4000	8,0121	73,7232	1,2290	11,6602	0,2760	7,3367
4000	8,2678	72,7061	1,2189	11,7647	0,2842	7,2609
4000	7,2783	70,4092	1,2314	11,8274	0,2958	7,3353
4000	6,7632	69,2771	1,2154	11,6080	0,3029	7,2677
4000	6,7850	68,6610	1,2151	11,6149	0,3029	7,2276
4000	6,5912	69,8785	1,1951	11,4513	0,3016	7,2020
4000	6,3615	69,1227	1,1993	11,3433	0,3077	7,2075
4000	6,3116	68,4474	1,1920	11,1953	0,3077	7,2157
4000	6,0834	67,8854	1,1851	10,9725	0,3166	7,1874
4000	6,1868	67,8148	1,1865	10,9133	0,3166	7,2577
4000	6,0616	68,2124	1,1740	10,7592	0,3178	7,1824
4800	6,7674	65,8941	1,5528	19,8756	0,3070	6,5388
4800	6,8110	65,9204	1,5060	18,5803	0,3254	6,8875
4800	6,4639	64,6289	1,4797	18,0414	0,3317	6,8779
4800	6,1993	63,7680	1,4602	17,6157	0,3362	6,8798
4800	5,8662	63,2044	1,4378	17,2257	0,3368	6,8346
4800	5,9576	62,5374	1,4160	16,8705	0,3416	6,8255
4800	5,6474	62,3385	1,3987	16,4030	0,3439	6,8442
4800	5,3901	62,5505	1,3814	16,1366	0,3455	6,7853
4800	5,3308	62,1233	1,3642	15,7840	0,3478	6,7812
4800	5,2830	61,9853	1,3451	15,3914	0,3500	6,7894
4800	5,0034	62,3254	1,3415	15,1233	0,3558	6,8245
4800	5,1022	62,2794	1,3320	14,7333	0,3604	6,8364
6000	4,8688	58,2523	1,3294	13,5711	0,3627	7,0057
6000	4,8064	58,9325	1,3230	12,9356	0,4059	7,3271
6000	4,7098	59,1461	1,2956	12,0023	0,4214	7,4690
6000	4,5367	59,3926	1,2829	11,4434	0,4374	7,5480
6000	4,5778	59,6275	1,2629	11,0421	0,4348	7,5138
6000	4,4135	59,5076	1,2552	10,6956	0,4423	7,4896
6000	4,4114	59,5651	1,2465	10,4214	0,4424	7,5220
6000	4,4671	59,9759	1,2365	10,1054	0,4529	7,5402
6000	4,2051	59,7639	1,2227	9,9034	0,4469	7,4845
6000	4,3247	60,0383	1,2096	9,6205	0,4512	7,5188
6000	4,3039	59,9627	1,2166	9,4090	0,4646	7,5959
6000	4,2633	59,9315	1,2070	9,2096	0,4635	7,6133

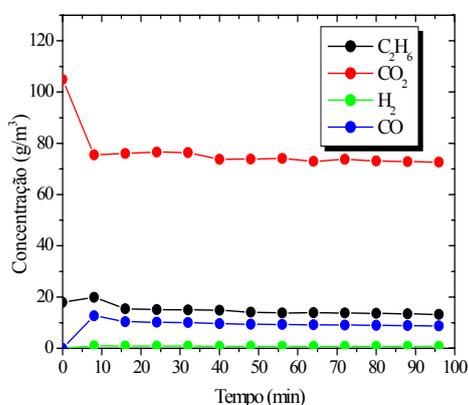
Tabela III.3: Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do propano com dióxido de carbono. T = 750°C; 1 bar; Alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

Tempo de Contato (g _{cat} .s/m ³)	C ₃ H ₈ (g/m ³)	CO ₂ (g/m ³)	H ₂ (g/m ³)	CO (g/m ³)	CH ₄ (g/m ³)
3429	13,1120	117,9992	0,0000	0,0000	0,0000
3429	12,4680	110,6689	0,0315	3,1312	0,3993
3429	10,5043	94,1568	0,3402	8,0982	0,3578
3429	9,5568	92,0994	0,3687	8,5390	0,3446
3429	8,6092	90,7767	0,3806	8,7267	0,3376
3429	7,8782	89,2408	0,4019	8,8885	0,3556
3429	7,1473	88,7365	0,4001	8,9769	0,3413
3429	7,1394	87,4233	0,4001	8,8885	0,3213
3429	7,1551	86,0777	0,4001	8,9769	0,3031
4000	14,4474	96,9716	0,9079	6,3475	0,2713
4000	10,7596	87,9095	1,0035	16,6055	0,2366
4000	7,0718	78,8475	0,8122	14,2750	0,3060
4000	7,2492	82,5796	0,6439	12,1303	0,3608
4000	6,8944	84,0736	0,6035	11,6049	0,3707
4000	7,5549	85,2289	0,5800	11,3505	0,3944
4000	7,5990	85,5581	0,5586	11,0904	0,4017
4000	7,6431	86,1653	0,5482	11,0005	0,3971
4800	13,1120	117,9992	0,0000	0,0000	0,0000
4800	13,2653	120,4494	0,0010	1,0357	0,0722
4800	13,4185	98,5760	0,3110	7,8613	0,5674
4800	11,8840	97,7690	0,3306	8,0490	0,5645
4800	10,3495	97,6910	0,3469	8,2751	0,5658
4800	9,5107	97,7138	0,3547	8,4633	0,5604
4800	9,9301	97,1048	0,3627	8,5990	0,5781
4800	9,7724	96,9496	0,3641	8,7052	0,5916
6000	10,0601	125,3349	0,0047	3,0986	0,0522
6000	7,0081	90,2647	0,6760	12,9177	0,5654
6000	6,9297	91,9871	0,6427	12,6075	0,5885
6000	6,8337	91,9053	0,6092	12,1067	0,6100
6000	6,7377	93,9893	0,5888	11,9180	0,6025
6000	6,2085	93,8142	0,5741	11,6602	0,5979
6000	6,4731	94,2862	0,5647	11,6115	0,6003
6000	6,4460	94,2700	0,5639	11,5808	0,5868

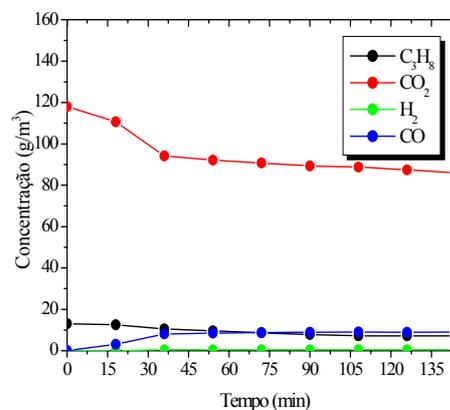
Tabela III.4: Dados experimentais obtidos a partir da reação de reforma do propano com dióxido de carbono. T = 800°C; 1 bar; Alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

Tempo de Contato (g _{cat} ·s/m ³)	C ₃ H ₈ (g/m ³)	CO ₂ (g/m ³)	H ₂ (g/m ³)	CO (g/m ³)	CH ₄ (g/m ³)
3429	12,5004	112,5036	0,0000	0,0000	0,0000
3429	7,7560	97,8808	0,1497	7,2768	1,2384
3429	4,9028	84,6093	0,9461	19,1517	0,3700
3429	2,0497	71,3379	0,9094	17,7265	0,5167
3429	3,3296	73,0708	0,8482	16,7724	0,6238
3429	2,9886	74,1831	0,8141	15,9216	0,6966
3429	2,6476	74,1777	0,8004	15,6515	0,7580
3429	2,8181	74,1804	0,7787	15,5987	0,7778
3429	2,7544	73,8628	0,7743	15,5092	0,7888
4000	4,6282	90,6825	0,3447	9,5222	1,3121
4000	3,7294	85,8505	0,4437	10,6467	1,3148
4000	3,8322	83,9797	0,4972	11,4448	1,3102
4000	3,1259	82,5535	0,5519	12,3172	1,2619
4000	2,4196	80,4414	0,6267	13,3448	1,1821
4000	2,1020	81,4249	0,7275	14,5775	1,1403
4000	2,2608	81,2126	0,7939	15,5753	1,0474
4000	2,1814	81,3187	0,8384	16,1732	1,0938
4800	6,9499	102,3615	0,0046	0,9157	0,0316
4800	1,3995	92,2194	0,6230	13,3083	1,3366
4800	3,2717	86,7636	0,7666	15,2520	1,0880
4800	2,7027	85,5154	0,7837	15,2809	1,0618
4800	2,1338	85,9807	0,8008	15,5703	1,0520
4800	2,1338	85,2987	0,8164	15,5604	1,0076
4800	2,1338	84,8353	0,8304	15,7890	0,9873
4800	2,0768	84,3701	0,8322	15,7890	0,9563
6000	0,0000	86,1027	0,7856	15,3580	0,9249
6000	0,8520	80,6791	0,9147	16,7467	0,7900
6000	1,5265	79,5541	0,9512	17,0848	0,7266
6000	0,8539	78,3619	0,9817	17,4915	0,6586
6000	0,1812	77,8738	0,9941	17,6412	0,6491
6000	0,6371	78,1261	0,9980	17,7742	0,6435
6000	0,4092	78,1859	1,0034	17,7634	0,6514
6000	0,3960	78,1572	1,0040	18,2840	0,6573

Os comportamentos dos processos reacionais de reforma seca podem ser observados nas evoluções representas nas figuras seguintes:

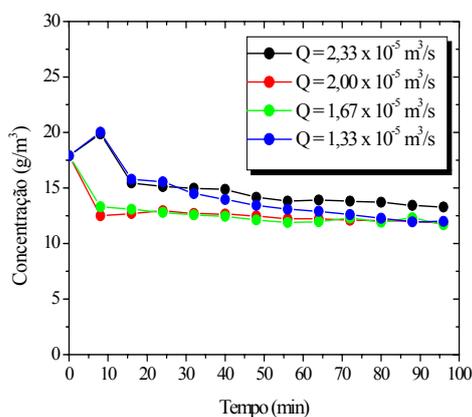


(a)

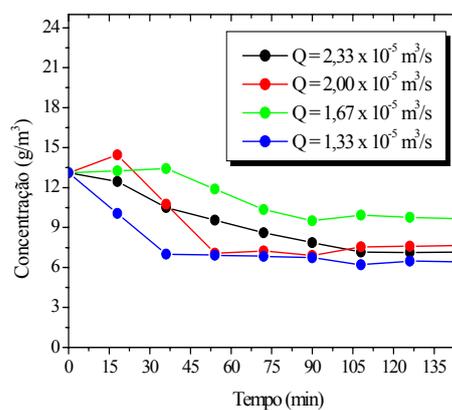


(b)

Figura III.1: (a) Evolução da concentração dos componentes reacionais na reforma do etano, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%); (b) Evolução da concentração dos componentes reacionais na reforma do propano, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%). Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 750°C, $2,33 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar.

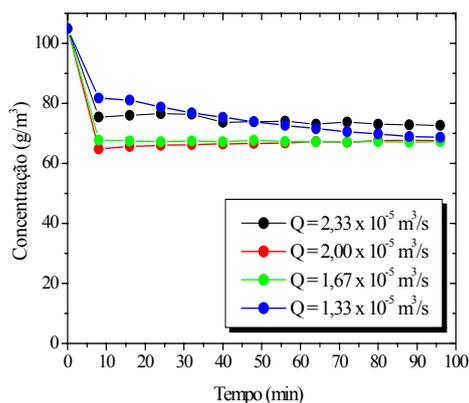


(a)

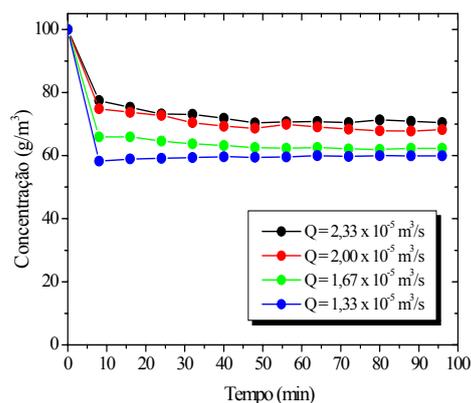


(b)

Figura III.2: (a) Evolução da concentração do etano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 750°C, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%); (b) Evolução da concentração do propano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 750°C, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

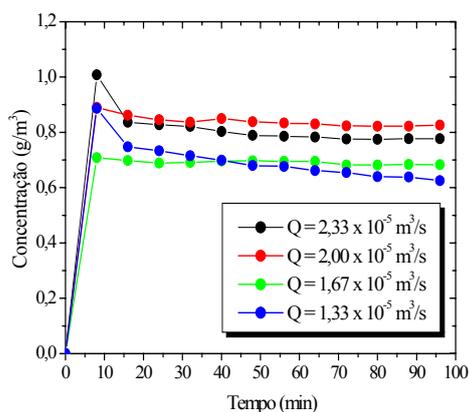


(a)

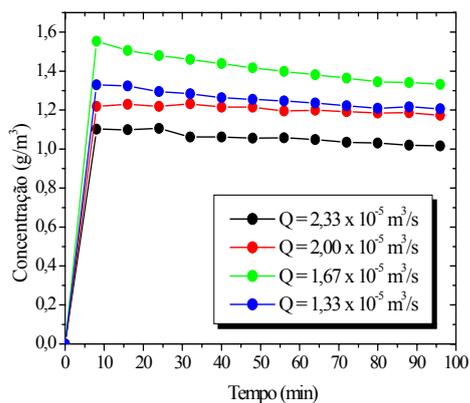


(b)

Figura III.3: Evolução da concentração do dióxido de carbono na reforma do etano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.

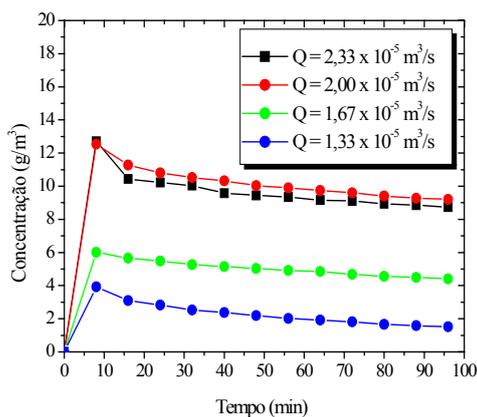


(a)

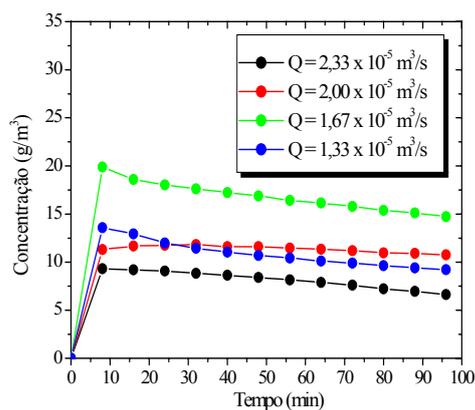


(b)

Figura III.4: Evolução da concentração do hidrogênio na reforma do etano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.

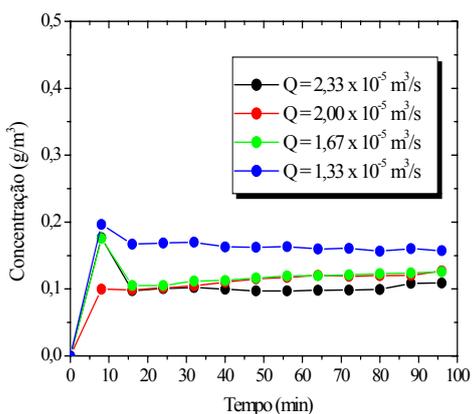


(a)

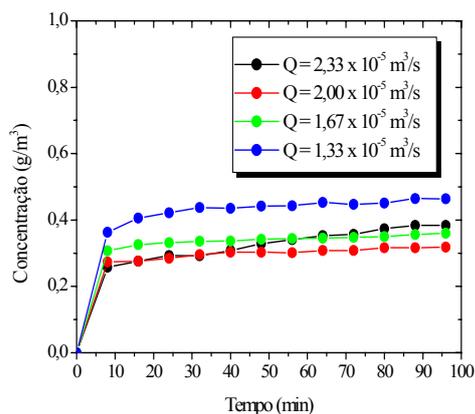


(b)

Figura III.5: Evolução da concentração do monóxido de carbono na reforma do etano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.

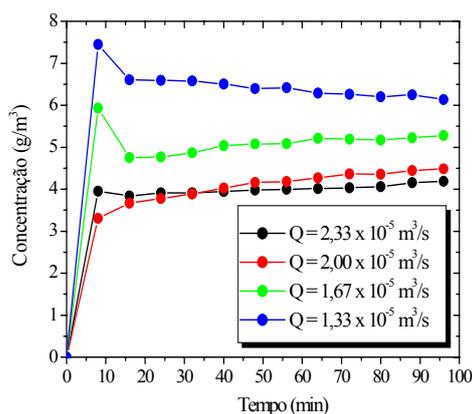


(a)

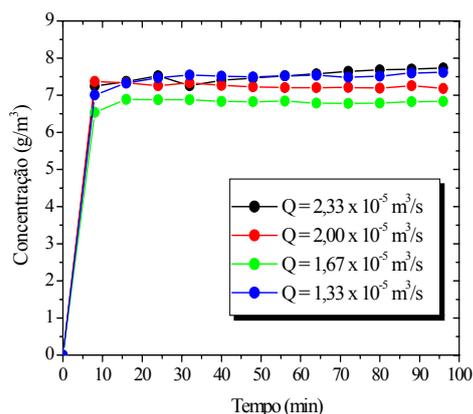


(b)

Figura III.6: Evolução da concentração do metano na reforma do etano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.

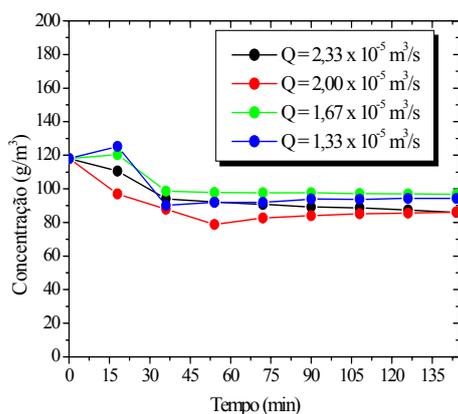


(a)

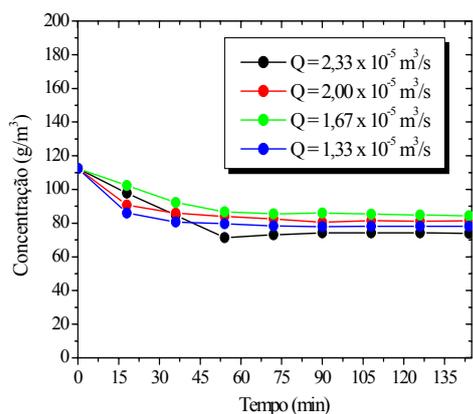


(b)

Figura III.7: Evolução da concentração do etileno na reforma do etano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.

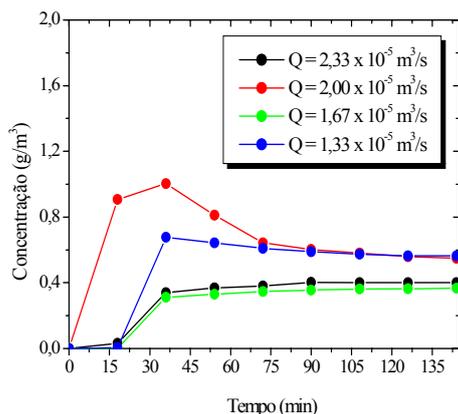


(a)

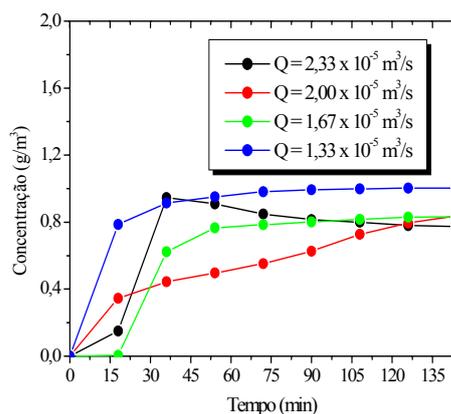


(b)

Figura III.8: Evolução da concentração do dióxido de carbono na reforma do propano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.

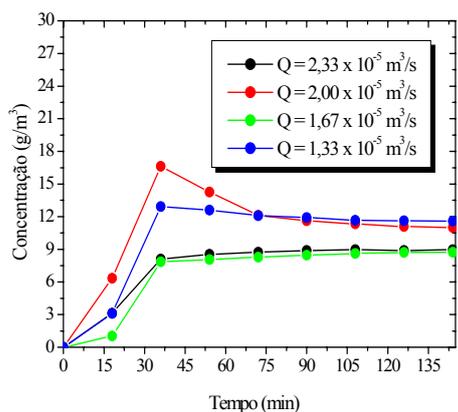


(a)

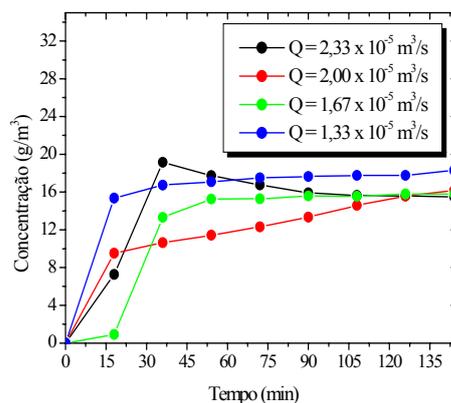


(b)

Figura III.9: Evolução da concentração do hidrogênio na reforma do propano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.



(a)



(b)

Figura III.10: Evolução da concentração do monóxido de carbono na reforma do propano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.

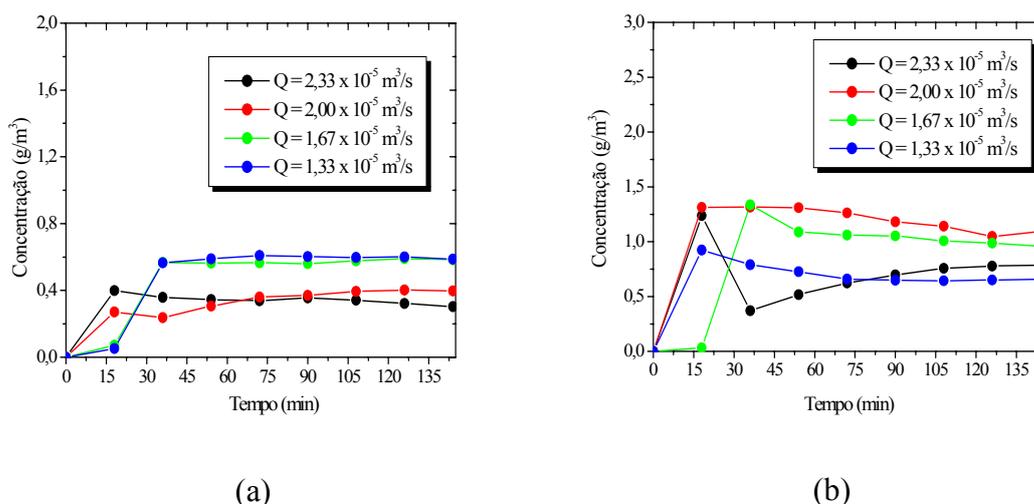


Figura III.11: Evolução da concentração do metano na reforma do propano. Efeito da vazão do gás. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%). (a) T = 750°C; (b) T = 800°C.

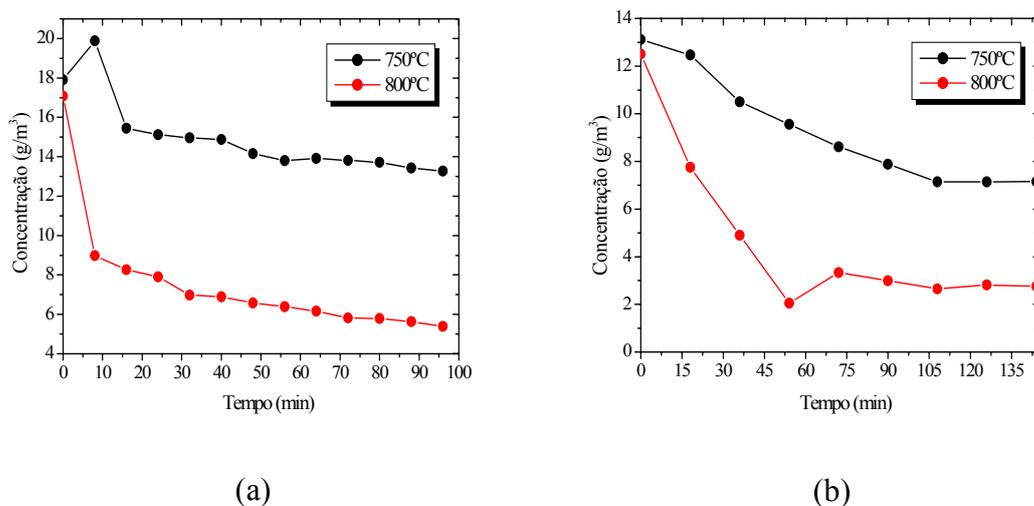
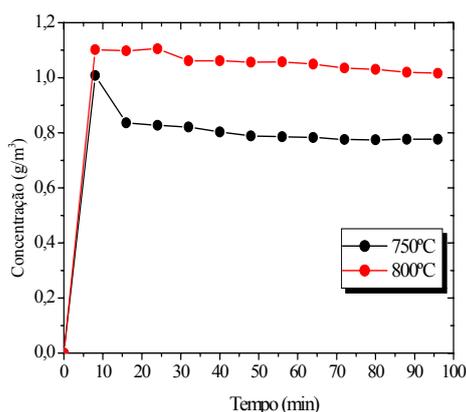
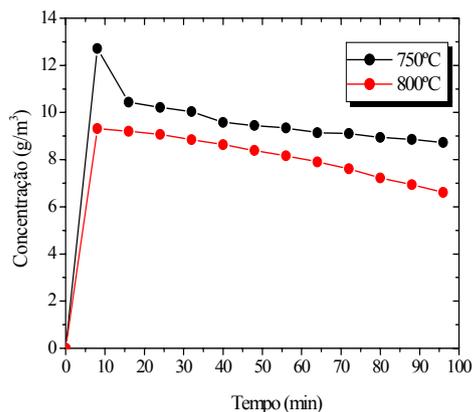


Figura III.12: (a) Evolução da concentração do etano. Alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%). (b) Evolução da concentração do propano. Alimentação (C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%). Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, $2,33 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

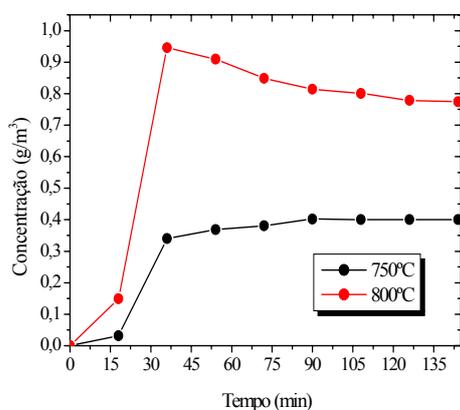


(a)

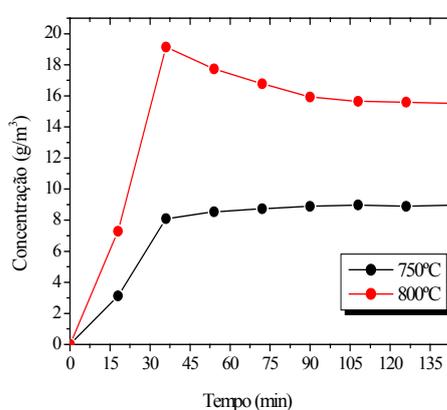


(b)

Figura III.13: (a) Evolução da concentração do hidrogênio na reforma do etano. (b) Evolução da concentração do monóxido de carbono na reforma do etano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, $2,33 \times 10^{-5}$ m³/s. Alimentação (C₂H₆ : CO₂ : Ar = 5%:20%:75%).



(a)



(b)

Figura III.14: (a) Evolução da concentração do hidrogênio na reforma do propano. (b) Evolução da concentração do monóxido de carbono na reforma do propano. Efeito da temperatura de reação. Catalisador de Ni(3,92% em massa)/ γ -Al₂O₃, 1 bar, $2,33 \times 10^{-5}$ m³/s. Alimentação(C₃H₈ : CO₂ : Ar = 2,5%:22,5%:75%).

ANEXO IV

No presente anexo são apresentados cálculos dos balanços de massa de carbono, calculados por diferença entre reagentes e produtos, para os processos de reforma etano- CO_2 e propano- CO_2 .

Nas Tabelas IV.1 e IV.2 estão listadas as concentrações mássicas iniciais dos componentes reacionais dos processos de reforma a 750°C e 800°C .

Tabela IV.1: Concentrações mássicas totais na alimentação do reator para o processo de reforma do etano.

Componente	T = 750°C	T = 800°C
$C_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (g/m^3)	17,9074	17,0733
C_{CO_2} (g/m^3)	104,8889	100,0032
C_{total} (g/m^3)	122,7963	117,0765

Tabela IV.2: Concentrações mássicas totais na alimentação do reator para o processo de reforma do propano.

Componente	T = 750°C	T = 800°C
$C_{\text{C}_3\text{H}_8}$ (g/m^3)	13,1120	12,5004
C_{CO_2} (g/m^3)	117,9992	112,5036
C_{total} (g/m^3)	131,1112	125,0040

Os valores das concentrações mássicas dos componentes reacionais nos processos de reforma seca do etano e do propano, no regime estacionários estão apresentadas nas Tabelas IV.3 a IV.6.

Tabela IV.3: Concentrações mássicas no regime estacionário do processo de reforma do etano na temperatura de 750°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	C _{C₂H₆} (g/m ³)	C _{CO₂} (g/m ³)	C _{H₂} (g/m ³)	C _{CO} (g/m ³)	C _{CH₄} (g/m ³)	C _{C₂H₄} (g/m ³)
3429	13,6274	73,0903	0,7772	8,9590	0,1027	4,0897
4000	12,0438	67,4543	0,8246	9,4486	0,1212	4,3842
4800	12,0385	67,1986	0,6852	4,5956	0,1228	5,2154
6000	12,3435	69,9163	0,6437	1,6985	0,1591	6,2277

Tabela IV.4: Concentrações mássicas no regime estacionário do processo de reforma do etano na temperatura de 800°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	C _{C₂H₆} (g/m ³)	C _{CO₂} (g/m ³)	C _{H₂} (g/m ³)	C _{CO} (g/m ³)	C _{CH₄} (g/m ³)	C _{C₂H₄} (g/m ³)
3429	5,7586	70,7736	1,0304	7,2615	0,3702	7,6689
4000	6,2010	68,2965	1,1874	11,0367	0,3133	7,2101
4800	5,2219	62,2528	1,3528	15,4337	0,3519	6,8034
6000	4,3128	59,9345	1,2185	9,6496	0,4558	7,5505

Tabela IV.5: Concentrações mássicas no regime estacionário do processo de reforma do propano na temperatura de 750°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	C _{C₃H₈} (g/m ³)	C _{CO₂} (g/m ³)	C _{H₂} (g/m ³)	C _{CO} (g/m ³)	C _{CH₄} (g/m ³)
3429	9,3485	88,4510	0,3966	8,8915	0,3318
4000	7,6940	84,7211	0,5869	11,4353	0,3849
4800	9,8459	97,2510	0,3592	8,5552	0,5762
6000	6,5398	93,6530	0,5801	11,7754	0,5995

Tabela IV.6: Concentrações mássicas no regime estacionário do processo de reforma do propano na temperatura de 800°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	C _{C₃H₈} (g/m ³)	C _{CO₂} (g/m ³)	C _{H₂} (g/m ³)	C _{CO} (g/m ³)	C _{CH₄} (g/m ³)
3429	2,9077	73,8949	0,8031	18,8907	0,7290
4000	2,0183	81,3902	0,7077	14,3976	1,1451
4800	2,2362	85,2000	0,8127	15,5979	1,0130
6000	0,4955	78,1410	0,9962	17,7909	0,6520

Na Tabela IV.7 encontram-se listadas as massa molares dos diferentes componentes envolvidos nos processos de reforma seca.

Tabela IV.7: Massas molares dos componentes envolvidos nos processos de reforma seca.

Componente	M (g/mol)
C ₂ H ₆	30,048
C ₃ H ₈	44,064
CO ₂	44,000
H ₂	2,016
CO	28,000
CH ₄	16,032
C ₂ H ₄	28,032

Os cálculos das quantidades de carbono incluindo os reagentes e produtos considerando as massas molares dos componentes, levaram aos resultados dados nas Tabelas IV.8 a IV.11.

Tabela IV.8: Rendimento em carbono no regime estacionário a partir do processo de reforma do etano na temperatura de 750°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	C _(entrada do reator) (g/m ³)	C _(efluentes) (g/m ³)	ΔC (g/m ³)	ΔC (%)
3429	42,9091	38,2361	4,6729	10,89
4000	42,9091	35,9099	6,9910	16,31
4800	42,9091	34,4690	8,4401	19,67
6000	42,9091	35,1060	7,8031	18,19

Tabela IV.9: Rendimento em carbono no regime estacionário a partir do processo de reforma do etano na temperatura de 800°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	C _(entrada do reator) (g/m ³)	C _(efluentes) (g/m ³)	ΔC (g/m ³)	ΔC (%)
3429	40,9104	33,8562	7,0542	17,24
4000	40,9104	34,7168	6,1936	15,14
4800	40,9104	33,8515	7,0589	17,25
6000	40,9104	30,7317	10,1787	24,88

Tabela IV.10: Rendimento em carbono no regime estacionário a partir do processo de reforma do propano na temperatura de 750°C.

τ (g _{cat} .s/m ³)	C _(entrada do reator) (g/m ³)	C _(efluentes) (g/m ³)	ΔC (g/m ³)	ΔC (%)
3429	42,9096	35,8307	7,0789	16,50
4000	42,9096	34,5899	8,3197	19,39
4800	42,9096	38,6765	4,2331	9,87
6000	42,9096	36,3878	6,5218	15,20

Tabela IV.11: Rendimento em carbono no regime estacionário a partir do processo de reforma do propano na temperatura de 800°C.

τ (g _{cat} ·s/m ³)	C _(entrada do reator) (g/m ³)	C _(efluentes) (g/m ³)	ΔC (g/m ³)	ΔC (%)
3429	40,9104	29,8881	11,0223	26,94
4000	40,9104	30,8762	10,0342	24,53
4800	40,9104	32,5090	8,4014	20,54
6000	40,9104	29,8293	11,0811	27,09

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](#)