

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



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR TRI-REFORMA
DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR TRI-REFORMA
DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

Orientadores: *Prof. DSc. César Augusto Moraes de Abreu*
Prof. DSc. Augusto Knoechelmann

Recife/PE

Outubro/2007

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

LEONARDO JOSÉ LINS MACIEL

**PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE POR TRI-REFORMA DO METANO EM
REATOR DE LEITO FIXO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como, requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Reatores Químicos e Catálise.

Orientadores: Prof. DSc. Cesar Augusto Moraes de Abreu

Prof. MSc. Augusto Knoechelmann

**Recife-PE
Outubro/2007**

M152p**Maciel, Leonardo José Lins.**

Produção de gás de síntese por tri-reforma do metano em reator de leito fixo / Leonardo José Lins Maciel. - Recife: O Autor, 2007. xviii, 85 folhas, il : figs., tabs.

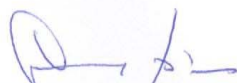
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2007.

Inclui bibliografia e Anexos.


1. Engenharia Química. 2. Produção de Gás. 3. Catalisador de Niquel I. Título.

UFPE**660.2****CDD (22. ed.)****BCTG/2007-149**

Dissertação de Mestrado defendida em 26 de outubro de 2007 a Banca Examinadora constituída pelos professores:



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



Prof.Dr. Augusto Knoechelmann
Departamento de Engenharia Química da UFPE



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



Prof.Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho
Departamento de Engenharia Química da UFPE



Prof.Dr. Antonio Osimar Sousa da Silva
Departamento de Engenharia Química da UFAL

A Deus a quem me consagrei e doei minha vida.

Aos meus pais, a quem os amo por todos os esforços na minha educação e formação.

A minha família, Rosângela e Maria Letícia, esposa e futura filha pela paciência, carinho, compreensão nas fases difíceis deste caminho.

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente por ter me concedido sabedoria em minha escolha e por toda Graça ao longo deste percurso.

Ao Prof. Cesar Augusto Moraes de Abreu, pela oportunidade concedida, confiança, apoio, pelas valiosas orientações para poder desenvolver a presente pesquisa,

Ao Prof. Augusto Knoechelmann, por ter compartilhado comigo de seus conhecimentos termodinâmicos,

Ao Prof. Ademir Oliveira da Silva, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pela gentil colaboração na realização e interpretação das análises térmicas realizadas durante esta pesquisa.

A todos os professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco pela valiosa contribuição acadêmica que prestaram para a minha formação científica nesta etapa de minha vida.

A todos os técnicos e profissionais dos Laboratórios de Processos Catalíticos (LPC), de Análises Mineraias, Solos e Água, (LAMSA), Gilvan da hialotecnia e dos Departamentos Engenharia Química (DEQ) de Física (DF) e de Química Fundamental (DQF) da UFPE, bem como do Instituto de Tecnologia de Pernambuco (ITEP), pelo apoio nos procedimentos e análises realizadas, a Manoel e Edson da oficina.

Aos colegas e amigos Adair, Andressa, Andreza, Aleks, Arnóbio, Carolina, Cláudia, Daniela, Felipe, Genilson, Helena, Jean, Leonardo, Marco, Renato, Solange, Valdério, Waldomiro,

A Comunidade Católica Canção Nova, meus irmãos consagrados, Aline, Arline, Deise, Djailson, Helder, Inaciene, Inês, Ironeide, Rafaela, Josenildo, Marcos, Eunice, Rosa, Rosângela, Sheila, Wellington.

A Capes, CTPetro, pela concessão da bolsa e todo investimento respectivamente.

Finalmente, a todos que, de uma forma ou de outra, contribuíram para que este trabalho viesse a ser concluído.

RESUMO

A crescente disponibilidade de gás natural (GN) e a abundante produção de gás carbônico, obtido a partir da fermentação de mosto preparado a partir de produtos da cana-de-açúcar (caldo de cana e melaço), termoelétricas, e refinarias, têm suscitado interesse quanto à valorização destas matérias-primas. Os processos de conversão indireta do GN buscam produzir inicialmente o gás de síntese (CO e H_2), intermediário na obtenção de hidrocarbonetos, combustíveis e compostos oxigenados. A tri-reforma do metano (TRM) busca através da combinação sinérgica da reforma seca do metano (DRM), da oxidação parcial do metano (POM) e a reforma a vapor do metano (SRM). A combinação da reforma seca com a reforma a vapor para produzir gás de síntese nas proporções de H_2/CO desejadas e se avaliar a formação de carbono. A presente dissertação avalia os resultados obtidos na conversão do gás natural via tri-reforma do metano empregando um catalisador de níquel suportado em γ -alumina ($\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). As avaliações operacionais foram realizadas numa faixa de temperatura entre 923K e 1123K sob atmosfera de pressão. O efeito do oxigênio na alimentação aumentou os rendimentos de H_2 e CO . Conversões máximas de 96,44% para CH_4 e 45,41% para CO_2 , seletividade máxima de 92,55% para H_2 e 8,61% para CO . Os rendimentos obtidos de H_2 e CO foram 4,4 e 0,25% respectivamente, devido à presença da RWGS (reverse water gás-shift) que foi minimizada e portanto obteve-se rendimentos superiores de aproximadamente 37,00% e 5,00% para H_2 e CO . Para a caracterização do catalisador empregou-se absorção atômica, difratometria de raios-X, análise térmica, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), área via Brunauer, Emmet e Teller (BET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de raios-X por emissão de energia (EDS), análise elementar do carbono antes e após as reações a fim de analisar a estabilidade do catalisador. O desenvolvimento do processo evidenciou as formações de H_2 e CO , com traços de deposição de coque, para o processo de operação de leito fixo. Por fim, foi proposto um mecanismo cinético devidamente validado experimentalmente.

PALAVRAS CHAVE: Tri-reforma do metano, gás de síntese, catalisador de níquel.

ABSTRACT

The ever increasing availability of natural gas (NG), and the abundant carbonic gas production, via fermentation of most prepared from sugar cane products (sugar cane juice, and molasses), thermoelectric generators, and refineries have enhanced the research interest of these commodities. The indirect NG conversion processes to synthesis gas (CO and H₂), the intermediate for hydrocarbons, fuel, and oxygenated compounds production. The tri-reforming of methane (TRM) is a synergetic combination of dry reforming of methane (DRM), partial oxidation of methane (POM), and the steam reforming of methane (SRM). The combination of dry and steam reforming can solve two important problems; produce syngas in the desired H₂/CO proportions, and evaluate the carbon production which is an important problem in dry reforming. This work evaluated the results obtained of the natural gas conversion via tri-reforming of methane employing a nickel catalyst supported on γ -alumina (Ni/ γ -Al₂O₃). The operational evaluations were performed in a temperature range of 650 to 850°C under atmospheric pressure. The oxygen in the feed increased the yields of hydrogen and carbon monoxide production. Maximum conversions for CH₄, 96.44%, and for CO₂, 45.41%, and maximum selectivities for H₂, 92.55% and CO, 8.61% were obtained. The yields of H₂, and CO were 4.4, and 0.25% respectively, due to the water-gas shift reaction (RWGS), which was minimized with the temperature increase to 950°C when the yields increased to 37,00 and 5,00% for H₂ e CO. For the catalyst characterization the following techniques were employed: atomic absorption, X-ray, thermal analysis, infra-red with Fourier transform (FTIR), area via Brunauer, Emmet and Teller (BET), scanning electron microscope (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) carbon elementary analysis before and after the reactions, in order to analyze the catalyst stability and its catalytic capacity. A kinetic mechanism was also proposed and experimentally validated

Keywords: Tri-reforming of methane, synthesis gas, nickel catalyst

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS	xvii
LISTA DE ABREVIATURAS	xviii
1.INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O gás natural	4
2.2 Composição	5
2.3 Processos de conversão do gás natural: obtenção de gás de síntese	6
2.4 Aplicações do gás de síntese	7
2.5 Geração de gás de síntese	7
2.5.1 Tipos de reforma do metano	8
2.5.1.1 Reforma do metano com dióxido de carbono	8
2.5.1.2 Reforma a vapor do metano	8
2.5.1.3 Oxidação parcial do metano	9
2.5.1.4 Reforma autotérmica	9
2.5.1.5 Reforma combinada	9
2.5.1.6 Tri-reforma do metano	10
2.6 Avaliações termodinâmica dos processos de reforma	10
2.6.1 Resultados de avaliações termodinâmicas do processo de tri reforma do metano	11
2.6.2 Tecnologia Lurgi de reforma combinada	12
2.7 Efeito da pressão nos processos de reforma	12
2.8 Sistemas catalíticos dos processos de reforma	13
2.9 Efeito do O ₂ e H ₂ O nas reações de reforma	16
2.10 Reação inversa de gás-shift	18
2.11 Reação de gaseificação do carbono (reação reversa de Boudouart)	18
3.METODOLOGIA EXPERIMENTAL	19
3.1 Preparação do catalisador	19
3.1.1 Materiais e Equipamentos	19
3.2 Métodos	21
3.2.1 Pré-tratamento da alumina	21

3.2.2 Impregnação do Suporte	21
3.2.3 Calcinação do precursor catalítico	22
3.2.4 Carga do Reator	23
3.2.5 Metodologia de redução “ <i>in situ</i> ”	24
3.3 Caracterização do catalisador	24
3.3.1 Determinação do teor de Ni incorporado ao catalisador	24
3.3.2 Análise de difratometria de Raios-X (DRX)	24
3.3.3 Análises térmicas (TG,DTG,DTA)	24
3.3.4 Análises de espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	25
3.3.5 Determinação do diâmetro de poros e área superficial de BET	25
3.3.6 Análises de microscopia de eletrônica de varredura (MEV)	25
3.3.7 Espectroscopia de raios-X por emissão de energia (EDS)	26
3.3.8 Análise elementar de carbono (CHN)	26
3.4 Análises dos reagentes e produtos de reação	26
3.5 Avaliações catalítica em reator de leito fixo	28
3.5.1 Operações do sistema de reforma catalítica	28
3.6 Avaliação do comportamento cinético-operacional do processo	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 Caracterização do catalisador	30
4.1.1 Determinação do teor de Ni incorporado ao catalisador	30
4.1.2 Análises de difratometria de raios-X	30
4.1.3 Análises térmicas (TG, DTG,DTA).	34
4.1.4 Espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).	36
4.1.5 Determinação de diâmetro de poros e área superficial de BET	36
4.1.6 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	37
4.1.7 Espectroscopia de raios-X por emissão de energia (EDS)	38
4.1.8 Análise elementar de carbono (CHN)	40
4.2 Avaliação operacional do processo de tri-reforma	41
4.2.1 Efeito da adição do oxigênio na alimentação	41
4.2.2 Evoluções das concentrações dos componentes reacionais	43
4.2.3 Efeito da vazão da alimentação	44
4.2.4 Efeito da temperatura sobre a conversão, seletividade e rendimento	46
4.2.5 Efeito do tempo de contato	50

4.2.6 Balanço de massa experimentais a partir da reação de tri-reforma do metano	54
4.2.7 Relação H_2/CO no processo de tri-reforma do metano	56
4.3 Avaliações cinéticas e modelagem matemática da operações de tri-reforma do metano	57
4.3.1 Expressões de taxas de reações	57
4.3.2 Taxas de reações	59
4.3.3 Modelagem matemática do processo de tri-reforma do metano em reator de leito fixo	60
4.3.4 Validação do modelo formulado para tri-reforma do metano	61
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
ANEXO I	72
ANEXO II	74
ANEXO III	73
ANEXO IV	76
APÊNDICE	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-Rota direta e indireta de conversão de gás natural (ROSS et al,1996)	6
Figura 2-Equilíbrio termodinâmico da conversão em função da temperatura	11
Figura 3-Equilíbrio termodinâmico do rendimento em função da temperatura (AMIN, 2005)	11
Figura 4-Processo de reforma combinada Lurgi	12
Figura 5-Mecanismo proposto por SHEN et.al (1998) para reação de oxidação parcial sobre catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃ .	16
Figura 6-(a) Impregnação do suporte catalítico (gama-alumina) em rota-evaporador; (b) Suporte impregnado.	22
Figura 7-Unidade de processamento de reações de tri-reforma do metano	23
Figura 8-Cromatograma da mistura padrão gasosa. Coluna Carbosphere 60/80 (alltech)	27
Figura 9-Fluxograma da unidade de processamento de tri-reforma do metano em reator de leito fixo.	29
Figura 10-Difratograma de Raios-X ampliados. (a) Gama-alumina <i>in natura</i> (b) tratada termicamente; (c) Suporte impregnado com Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O; (d) Após calcinação; (e) após redução.	31
Figura 11-Difratograma de Raios-X. (a) Gama-alumina <i>in natura</i> (b)tratada termicamente ampliada	32
Figura 12-Difratograma de Raios-X. amostra a 923K. (●) carbono; (●) NiAl ₁₀ O ₁₆	32
Figura 13- Difratograma de Raios-X. amostra a 973K. (●) carbono; (●) NiAl ₁₀ O ₁₆	32
Figura 14- Difratograma de Raios-X. amostra a 1023K. (●) carbono; (●) NiAl ₁₀ O ₁	33
Figura 15- Difratograma de Raios-X. amostra a 1073K. (●) carbono; (●) NiAl ₁₀ O ₁	33
Figura 16- Difratograma de Raios-X. amostra a 1123K. (●) carbono; (●) NiAl ₁₀ O ₁	33
Figura 17-Análises de TG, DTG e DTA do precursor catalítico após impregnação com a solução de Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O.	34
Figura 18-Análises de TG do catalisador após reação de tri reforma do metano, Ni (5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ 923K.	35
Figura 19-Análises de TG do catalisador após reação de tri reforma do metano, Ni (5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ 1023K.	35

Figura 20-Análises de TG do catalisador após reação de tri reforma do metano, Ni (5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ 1073K.	35
Figura 21-Análises de TG do catalisador após reação de tri reforma do metano, Ni (5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ 1123K.	35
Figura 22-Espectros de absorção na região do infravermelho para as diferentes fases de preparação do catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃ .	36
Figura 23-MEV-Catalisador Reduzido	38
Figura 24-MEV-Catalisador após reação a 1123K (a) catalisador (b) presença dos whiskers de carbono (c) ampliação do Whiskers de carbono x1000.	38
Figura 25-Análise de EDS para o catalisador reduzido a 1073K	39
Figura 26-Análise de EDS para o catalisador após reação a 1123K	39
Figura 27-Processo de tri-reforma do metano. Efeito da adição do oxigênio na conversão do CH ₄ . Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m ³ /s, 1 bar.	41
Figura 28-Processo de tri-reforma do metano. Efeito da adição do oxigênio na conversão do CO ₂ . Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m ³ /s, 1 bar.	42
Figura 29-Processo de tri-reforma do metano. Efeito da adição do oxigênio no rendimento do H ₂ . Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m ³ /s, 1 bar.	42
Figura 30-Processo de tri-reforma do metano. Efeito da adição do oxigênio no rendimento do CO. Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m ³ /s, 1 bar.	43
Figura 31-Processo de tri-reforma do metano. Evolução dos componentes da reação. Catalisador de Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m ³ /s, CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ =1:0,49:0,3:0,04, 1 bar	44
Figura 32-Processo de tri-reforma do metano. Efeito da vazão de alimentação sobre a evolução da concentração do metano. Catalisador de Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 1123K, CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ =1:0,49:0,3:0,04, 1 bar	45
Figura 33-Processo de tri-reforma do metano. Efeito da vazão de alimentação sobre a evolução da concentração do dióxido de carbono. Catalisador de Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , 1123K, CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ =1:0,49:0,3:0,04, 1 bar	47
Figura 34-Processo de tri-reforma do metano. Avaliação da Conversão. Efeito da temperatura. Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ =1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.	47
Figura 35-Processo de tri-reforma do metano. Avaliação da Seletividade. Efeito da temperatura. Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ =1:0,49:0,3:0,04, 1 bar	47
Figura 36-Processo de tri-reforma do metano. Avaliação do Rendimento. Efeito da temperatura. Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ =1:0,49:0,3:0,04, 1 bar	48

Figura 37-Processo de tri-reforma do metano. Avaliação da presença da RWGS no rendimento. Elevação da temperatura a 1223K. Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar. 50

Figura 38-Processo de tri-reforma do metano. Avaliação da presença da RWGS na conversão dos reagentes. Elevação da temperatura a 1223K. Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar. 50

Figura 39-Processo de tri-reforma do metano. Perfis estacionários das concentrações em função do tempo de contato. 1123K. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar. 52

Figura 40-Processo de tri-reforma do metano. Perfis estacionários da conversão do CH₄ e CO₂ em função do tempo de contato. 1123K. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar. 52

Figura 41-Processo de tri-reforma do metano. Perfis estacionários do Rendimento de H₂ e CO em função do tempo de contato. 1123K. Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar. 53

Figura 42-Processo de tri-reforma do metano. Perfis estacionários do Rendimento do gás de síntese em função do tempo de contato. 1123K. Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar. 53

Figura 43-Processo de tri-reforma do metano. Razões de H₂/CO em função da temperatura. 56

Figura 44-Processo de tri-reforma do metano. Razões de H₂/CO em função do tempo de contato. 57

Figura 45-Diagrama de etapas de reações envolvidas no processo de tri-reforma do metano. 59

Figura 46-Validação do modelo proposto na tri-reforma do metano. Concentração dos reagentes em função do tempo de contato a 1123K, 1 bar, Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04. 61

Figura 47-Validação do modelo proposto na tri-reforma do metano. Concentração dos produtos em função do tempo de contato a 1123K, 1 bar, Ni(5,75% / γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04. 62

Figura III.1- Processo de tri-reforma do metano. Evolução dos componentes da reação. Catalisador de Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, (a) 923K, 1,17x10⁻⁵ m³/s (b) 973K, 1,17x10⁻⁵ m³/s, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar. 75

Figura III.2- Processo de tri reforma do metano. Evolução dos componentes da reação. Catalisador de Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, (c) 1023K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s (d) 1073K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar. 75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-Composição da atmosfera terrestre	3
Tabela 2-Composição dos gases do efeito estufa	3
Tabela 3-Composição típica do gás natural	5
Tabela 4-Fontes de produção e aplicação do Syngas (KIRK & OTHMER,1993)	7
Tabela 5-Características do suporte catalítico utilizado na preparação do catalisador 19	
Tabela 6-Materiais utilizados no pré-tratamento da alumina, na impregnação e na calcinação do precursor.	20
Tabela 7-Especificações dos gases utilizados durante as etapas de redução do precursor, reação catalítica e calibração do sistema de análise.	20
Tabela 8-Equipamentos utilizados na preparação do precursor catalítico.	20
Tabela 9-Especificações dos controladores de vazão.	20
Tabela 10-Especificações do sistema de aquecimento do reator (forno).	20
Tabela 11-Especificações e parâmetros do sistema de análise (cromatógrafo).	21
Tabela 12-Condições do Pré-Tratamento	21
Tabela 13-Condições operacionais de calcinação do catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃	23
Tabela 14- Resultados da análise de BET e diâmetro de poros para as aluminas <i>in natura</i> , pré-tratada, calcinada e para o catalisador reduzido.	37
Tabela 15-Composição por elemento do catalisador de Ni/ γ -Al ₂ O ₃ . Análise EDS.	40
Tabela 16-Teores de carbono, nas amostras após a reação de tri reforma do metano.	40
Tabela 17-Concentrações molares totais na alimentação do reator para o processo de tri reforma do metano.	51
Tabela 18-Concentrações molares no regime estacionário do processo de tri reforma do metano a 1123K.	51
Tabela 19- Balanço de massa experimentais a partir da reação de tri-reforma do metano T=1123K.V=1,17x10 ⁻⁵ m ³ /s Ni(5,75%)/ γ -Al ₂ O ₃ , CH ₄ :CO ₂ :H ₂ O:O ₂ =1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.	57
Tabela 20-Etapas propostas para o processo de reação na tri-reforma do metano.	58
Tabela 21-Etapas constituintes do modelo cinético	58
Tabela 22-Parâmetros cinéticos de adsorção no processo de tri-reforma do metano	62

Tabela II.1-Capacidades caloríficas de gases no estado de gás ideal. (SMITH, *et al.*,
Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química, Quinta Edição). 73

Tabela IV.1- Balanço de massa experimentais a partir da reação de tri-reforma do
metano $T=1123\text{K}$. $V=1,08 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ Ni(5,75%)/ γ -
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$, 1 bar 79

Tabela IV.2- Balanço de massa experimentais a partir da reação de tri-reforma do
metano $T=1123\text{K}$. $V=1,00 \times 10^{-5} \text{m}^3/\text{s}$ Ni(5,75%)/ γ -
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$, 1 bar 80

Tabela IV.3- Balanço de massa experimentais a partir da reação de tri-reforma do
metano $T=11213\text{K}$. $V=9,17 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$ Ni(5,75%)/ γ -
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$, 1 bar 81

Tabela IV.4- Balanço de massa experimentais a partir da reação de tri-reforma do
metano $T=1123\text{K}$. $V=8,33 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$ Ni(5,75%)/ γ -
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$, 1 bar 82

LISTA DE SÍMBOLOS

C_{CH_4} - Concentração de metano	[mol/m ³]
C_{CO_2} - Concentração de dióxido de carbono	[mol/m ³]
$C_{\text{H}_2\text{O}}$ - Concentração de água	[mol/m ³]
C_{O_2} - Concentração de oxigênio	[mol/m ³]
C_{CO} - Concentração de monóxido de carbono	[mol/m ³]
C_{H_2} - Concentração de hidrogênio	[mol/m ³]
K_{CH_4} - Constante de adsorção de metano	[m ³ /mol]
K_{O_2} - Constante de adsorção do oxigênio	[m ³ /mol]
k_1 - Constante de reação	[mol/g _{cat} .s]
k_2 - Constante de reação	[mol/g _{cat} .s]
k_3 - Constante de reação	[m ³ /mol.g _{cat} .s]
k_4 - Constante de reação	[mol/g _{cat} .s]
k_{eq} - Constante de equilíbrio da reação	
r - Taxa de reação	[mol/g _{cat} .s]
X - Conversão	[%]
Y - Rendimento	[%]
W - Massa de catalisador	[g]
Q - Vazão volumétrica	[m ³ /s]
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]

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR - Reforma Autotérmica
BET - Brunauer-Emmett-Teller
CFC - Clorofluorcarbono
CRM - Reforma Combinada do Metano
DRM – Reforma Convencional com CO₂
DRX - Difração de Raios-X
DTA - Análise Térmica Diferencial
DTC - Decomposição Térmica do Metano
DTG - Termogravimetria Derivada
EDS - Espectroscopia de Raios- X por Emissão de Energia
FTIR - Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier
GN - Gás Natural
GTL - *Gás To Liquids*
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
N.A. – Não analisado
NC-POM - Oxidação Parcial não Catalítica
POM - Oxidação Parcial do Metano
RB - Reação Inversa de Boudouart
RC – Regeneração do Catalisador
RWGS – Reação Inversa de Gás-Shift
SRM – Reforma Convencional com Vapor
TCD - Detector de Condutividade Térmica
TG - Termogravimetria
TRM – Tri-Reforma do Metano

1.INTRODUÇÃO

A crescente disponibilidade do gás natural, particularmente no Brasil e na região Nordeste, tem suscitado interesse quanto à valorização dessa matéria-prima, oferecendo alternativas ao seu predominante uso direto. A convergência da disponibilidade supracitada com o fornecimento abundante de CO₂ (fermentação da cana-de-açúcar, termoelétricas, refinarias, etc) induzem à tomada de iniciativas técnico-científicas alternativas à reforma tradicional do metano com vapor, tendo em vista as produções de gás de síntese e hidrogênio.

A produção de gás de síntese a partir do CH₄ revela-se como direcionadora para a utilização química do gás natural. Hidrogênio proveniente do gás natural revela-se importante para o uso em células combustíveis assim como o gás de síntese para reações de Fischer-Tropsch e síntese de metanol. Neste sentido a recorrência aos processos de reforma com CO₂, reforma à vapor e oxidação parcial tem sido cogitados, considerando suas representações na seguinte sequência: CH₄+CO₂→2CO+2H₂ (ΔH₂₉₈=+247,1 kJ/mol), CH₄+H₂O→CO+3H₂ (ΔH₂₉₈=+205,9 kJ/mol), CH₄+1/2O₂→CO+2H₂ (ΔH₂₉₈=-35,9 kJ/mol),

A tri-reforma do gás natural, tem como base no presente desenvolvimento a reforma do metano, recorrendo à combinação da reação do metano com o dióxido de carbono e etapas de reforma a vapor e oxidação parcial do metano, constituindo uma alternativa à reforma com vapor. Tal opção, além de poder apresentar resultados significativos em termos de conteúdo do gás de síntese, o faz com termicidade inferior, combinando exotermicidade com endotermicidade das três etapas do processo. O desenvolvimento tecnológico do processo de reforma do gás natural envolveu uma proposta da tri-reforma do metano, operando em reator de leito fixo de forma sinérgica os três processos de reforma.

As principais indicações operacionais do processo incluíram seleção de produtos com relações adequadas H₂/CO, catalisador de níquel com melhores estabilidades térmicas, maiores vidas úteis e significantes resistências à desativação por coque. Optou-se para estes fins, utilizar-se direcionamentos que conduzissem a reduções de deposição de carbono, em razão das presenças de H₂O e O₂ capazes de processar as seguintes reações:



A execução da pesquisa, tendo em vista a valorização química do gás natural incluindo a formulação de sistemas catalíticos (níquel suportado em gama-alumina), suas

caracterizações, avaliações e o desenvolvimento do processo em reator de leito fixo. As operações e a modelagem matemática do comportamento no reator, recorreram à utilização dos resultados das avaliações, introduzindo leis cinéticas, validações que foram feitas, conduzindo as indicações das descrições propostas para o comportamento observado.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Grandes quantidades de gases têm sido emitidos para a atmosfera desde que começou a revolução industrial, a partir de 1750 as emissões de dióxido de carbono aumentaram 31%, metano 151%, óxido de nitrogênio 17% e ozônio troposférico 36%.(www.terrazul.m2014.net)

A atmosfera terrestre é basicamente formada pelo gases relacionados na Tabela 1

Tabela 1: Composição da Atmosfera terrestre *

Gases	% em Volume
Nitrogênio	78,1%
Oxigênio	21%
Vapor de água	varia de 0 - 4%
Argônio	0,93%
Dióxido de Carbono	por volta de 0,3%
Neon	abaixo dos 0,002%
Hélio	0,0005%
Metano	0,0002%

*Fonte: www.terrazul.m2014.net (2006)

O dióxido de carbono é o gás que mais tem aumentado na atmosfera compondo o efeito estufa conforme Tabela 2. Entretanto, os clorofluorcarbonos são 1.000 vezes mais efetivos e o metano é 20 vezes mais efetivo do que o dióxido de carbono.

Tabela 2: Composição dos gases do efeito estufa

Gases de Efeito Estufa *	% em Volume
Dióxido de Carbono	49%
Metano	18%
CFC's	14%
Óxido Nitroso	6%
Outros Gases	13%

*Fonte: www.terrazul.m2014.net (2006)

Nos contextos regionais e nacional adiciona-se à crescente produção de gás natural acentuada necessidade de aproveitamento do CO₂, cujas gerações têm origem em fontes localizadas principalmente em termoelétricas, unidades de FCC do craqueamento do petróleo e destilarias de álcool. Estas fornecem CO₂ à atmosfera quando da fermentação da sacarose, formando níveis de dióxido de carbono aproximadamente iguais aos do álcool produzido. A convergência de disponibilidade destas duas matérias aliada à viabilização de sua valorização por via catalítica, caracterizam a presença de iniciativas técnico-científicas que possam tornar

reais a produção de intermediários químicos, que abram horizontes de fabricação de hidrocarbonetos, álcoois, etc, a partir do gás natural e do dióxido de carbono.

Catalisadores metálicos de níquel, rutênio e platina se apresentam como sistemas capazes de processar misturas de metano e dióxido de carbono, com produção de monóxido de carbono e hidrogênio. Esse produtos, que formam o gás de síntese, que podem ser convertidos em hidrocarbonetos de maior cadeia ou metanol. Estes sistemas, para os citados usos, têm destaque nas principais aplicações, relacionados aos efeitos de suporte (alumina, sílicas, *peroviskitas*, zircônia) e dos promotores, os quais tem sido utilizados buscando-se maiores estabilidades térmicas, vida útil e resitências à desativação por coqueificação (CHENG et al., 1996) .

De uma maneira geral, os metais nobres suportados apresentam atividades catalíticas mais altas e provocam menores formações de coque. No entanto, as limitações de custo os tornam de usos mais restritos, de modo que os catalisadores baseados em níquel continuam sendo, para estes processos, os mais apropriados para aplicação industrial (WANG E LU, 1996). O desafio que se apresenta é o desenvolvimento de catalisadores de níquel suportados que sejam resistentes à desativação por coqueificação, por sinterização do metal e por transformação de fase.

2.1. O gás natural

O gás natural (GN) é um combustível fóssil encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo este estar associado ao petróleo, ou seja o gás está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada diretamente pela produção do óleo. Caso não haja condições econômicas para a extração, o gás natural é reinjetado na jazida ou queimado, a fim de evitar o acúmulo de gases combustíveis próximos aos poços de petróleo. O gás natural não associado é mais interessante do ponto de vista econômico, devido ao grande acúmulo de metano e de hidrocarbonetos leves.

As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de gás não associado. Sua formação resulta do acúmulo de energia solar sobre matérias orgânicas soterradas em grandes profundidades, desde dos tempos pré-históricos, devido ao processo de acomodação da crosta terrestre. É composto por gases inorgânicos e hidrocarbonetos saturados, predominando o metano e, em menores quantidades o etano, propano e o butano, entre outros. Geralmente apresenta baixos teores de contaminantes como o nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre.

O gás natural permanece no estado gasoso, sob pressão atmosférica e temperatura ambiente. Mais leve que o ar, dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. Para que se inflame, é preciso que seja submetido a uma temperatura superior a 620°C. A título de comparação, vale lembrar que o álcool se inflama a 200°C e a gasolina a 300°C. Além disso, é incolor e inodoro, queimando com uma chama quase imperceptível. Por questões de segurança, o GN comercializado é odorizado com compostos de enxofre. A principal vantagem do uso do gás natural é a preservação do meio ambiente. Além dos benefícios econômicos, o GN é um combustível menos poluente. Sua combustão é limpa, razão pela qual dispensa tratamento dos produtos lançados na atmosfera.

Ao longo do ano de 1998, foram produzidos no país 10,3 bilhões de m³ de gás, 5,1% a mais que em 97. Do volume total produzido 8 bilhões de m³ são de gás não associado e 2,3 bilhões de m³ de gás associado. Os campos marítimos foram responsáveis por 64% da produção de gás (6,6 bilhões de m³), enquanto os terrestres responderam por 36% (3,7 bilhões de m³).

2.2. Composição

A composição do gás natural pode variar dependendo do fato do gás estar associado ou não ao óleo, ou de ter sido ou não processado em unidades industriais. A sua composição básica inclui metano, etano, propano e hidrocarbonetos de maior massa molecular (em menores proporções). Normalmente se apresenta com baixos teores de contaminantes como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre (Tabela 3).

Tabela 3: Composição Típica do Gás natural

ELEMENTOS	ASSOCIADO	NÃO ASSOCIADO	PROCESSADO
METANO	81,57	85,48	88,56
ETANO	9,17	8,26	9,17
PROPANO	5,13	3,06	0,42
I-BUTANO	0,94	0,47	-
N-BUTANO	1,45	0,85	-
I-PENTANO	0,26	0,20	-
N-PENTANO	0,30	0,24	-
HEXANO	0,15	0,21	-
HEPTANO E SUPERIORES	0,12	0,06	-
NITROGÊNIO	0,52	0,53	1,20
DIOXIDO DE CARBONO	0,39	0,64	0,65

Fonte: 8Hwww.gasenergia.com.br (2005)

2.3. Processos de conversão química do gás natural: Obtenção do gás de síntese.

Os processos de conversão de gás natural podem ser divididos em duas formas: processos de conversão direta e indireta. Os processos de conversão direta transformam o gás natural em substâncias de maior massa molecular. Entretanto, a alta estabilidade da molécula de metano leva a dificuldades de produção, e portanto as pesquisas com novos catalisadores e equipamentos, o que faz com que esta tecnologia ainda esteja em fase de amadurecimento. A rota direta tem o objetivo de produzir olefinas (etileno e acetileno), álcool (metanol) e aromáticos (benzeno, naftaleno e tolueno). Os processos de conversão indireta são aqueles que se propõem a produzir inicialmente o gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$) que posteriormente será utilizado na produção de hidrocarbonetos líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch. FERREIRA et al. (2003) informam que o processo de produção do gás de síntese representa 50% do custo de uma planta GTL (“Gas To Liquids”). O metano pode ser convertido em gás de síntese através da reforma a vapor, reforma com CO_2 , oxidação parcial ou segundo combinação destes processos, incluindo a reforma autotérmica do metano e a reforma combinada, que serão apresentados nos tópicos seguintes. O gás de síntese também pode ser utilizado na produção de metanol e oxo-álcoois e a partir destes, inúmeras outras substâncias, como ilustra a Figura 1. A produção de hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese gera combustíveis com concentração quase zero de enxofre, baixa aromaticidade, o que torna o processo interessante pelo seu baixo potencial poluidor.

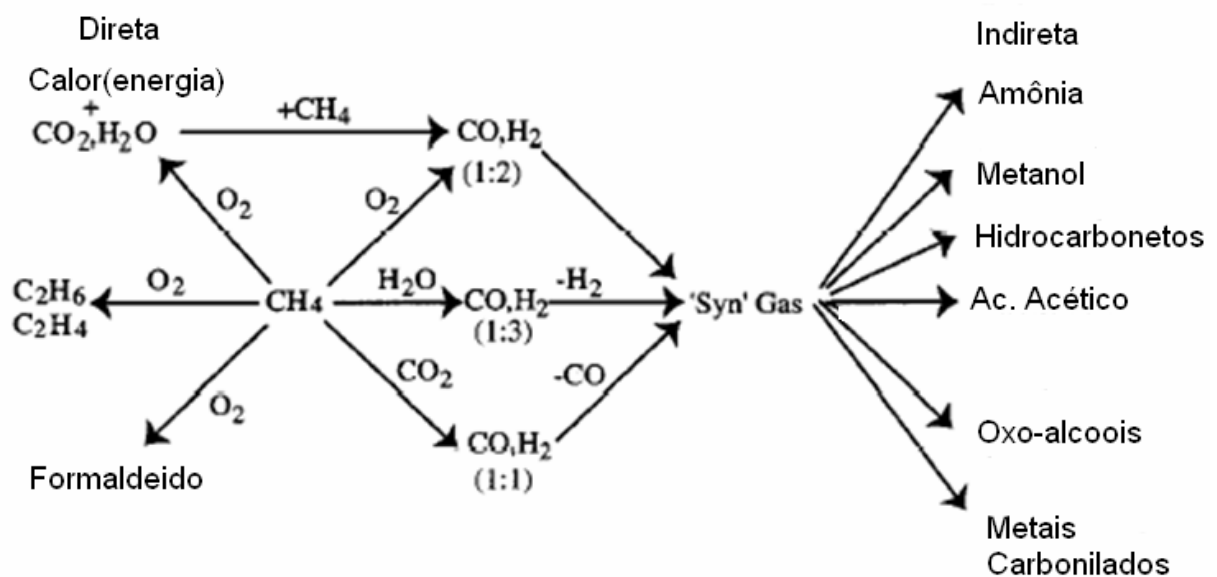


Figura 1: Rota direta e indireta de conversão de gás natural (ROSS et al.1996)

2.4. Aplicações do gás de síntese

A partir das diferentes razões entre H_2/CO , do gás de síntese pode-se produzir uma grande variedade de produtos. Segundo KIRK & OTHMER, (1993), o gás de síntese produzido de três diferentes reações com metano pode ser aplicado para produzir diferentes produtos de importância industrial (Tabela 4).

Tabela 4 - Fontes de produção e aplicação do gás de síntese (KIRK & OTHMER, 1993).

Razão H_2/CO	Reação	Aplicação
1	$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$	Oxo-álcoois, Policarbonetos, Formaldeído
2	$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	Síntese de metanol e Fischer-Tropsch
3	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	Produção de H_2 e amônia

Composto o gás de síntese o hidrogênio revela-se cada vez mais importante na formação de derivados e para fins energéticos. No final da década de 90, ARMOR (1999) afirmou que o hidrogênio irá se tornar a maior fonte de energia do futuro, sendo um combustível de queima limpa, podendo ser armazenado com gás ou como líquido através de linhas industriais; além de oferecer importante e significativa redução nas emissões de NO_x , CO e CO_2 , produtos de combustão de combustíveis fósseis.

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

2.5. Geração de gás de síntese

A necessidade de utilização de H_2 , componente principal do gás de síntese vem aumentando a cada ano. Isto se dá pelo aumento da demanda de hidrogênio em processos de refino do petróleo, como hidrocrackeamento e hidrotreatamento, produção de metanol, produção de amônia e síntese de hidrocarbonetos pela reação de Fischer-Tropsch. Há incentivos cada vez maiores para os processos de produção de combustíveis a partir do gás de síntese. Isto se deve à ajuda que estes combustíveis pronunciam com respeito ao controle de

poluição ambiental, uma vez que estes combustíveis produzidos a partir do gás de síntese não contém heteroátomos de S e N, principais causadores de emissões nocivas.

O gás de síntese utiliza o gás natural, como maior fonte de alimentação para os seus processos de produção, recorrendo ao seu conteúdo de metano. De acordo com PEÑA (1996), os processos que são utilizados para a produção do *syngas*, podem ser classificados em: Oxidação Parcial Não-Catalítica (NC-POM); Oxidação Parcial Catalítica do Metano (POM); Reforma convencional com vapor (SRM) ou com CO₂ (DRM); Reforma catalítica Autotérmica (ATR) e Reforma Combinada do Metano (CRM).

2.5.1 Tipos de reformas do metano.

Atualmente são cinco as tecnologias desenvolvidas para produção de gás de síntese: reforma do metano com dióxido de carbono, reforma a vapor, oxidação parcial do metano, reforma autotérmica do metano e a reforma combinada do metano.

2.5.1.1 Reforma do metano com dióxido de carbono.

A reforma do metano com dióxido de carbono conhecida também como reforma seca apresenta a vantagem de permitir uma relação entre H₂/CO em torno de 1. A reação é altamente endotérmica (MO et al. 2002) e requer grandes quantidades de energia. O processo assim está representado.



2.5.1.2 Reforma a vapor do metano.

A reforma a vapor consiste na reação do metano com vapor sobre um catalisador de níquel suportado em gama-alumina para produção de gás síntese, cujo processo industrial é realizado em um reator de leito fixo, alimentado com CH₄ e H₂O numa relação molar de 1:3 até 1:4, com temperatura de entrada no reator de 600°C e pressão de 1,5 até 3,0 MPa (ASSAF et al. 1998). Como na reforma seca o processo é altamente endotérmico, assim representado:



2.5.1.3 Oxidação parcial do metano

Trata-se de um processo ligeiramente exotérmico equacionado por:



e fornece uma relação teórica de H₂/CO em torno de 2 a qual é desejável para processo de Fischer-Tropsch.

Diversos investigadores realizaram análises econômicas da reforma do CH₄ pela oxidação parcial para a produção do metanol, indicando que a energia requerida é 10 a 15% menor, podendo atingir um nível de economia entre 25-30%. Adicionalmente, este processo pode também ser combinado com a reforma a vapor ou com o CO₂ para conseguir uma relação desejada do produto H₂/CO (ZHU et al., 2001).

2.5.1.4. Reforma autotérmica do metano

A reforma autotérmica (ATR), é uma combinação de reforma a vapor com a reação de oxidação parcial, sendo uma rota vantajosa para a produção do gás de síntese por razões econômicas e técnicas. Esta combinação'''' atendem às exigências de baixas energia devido à contribuição oposta da oxidação exotérmica do metano e da reforma a vapor endotérmica. A combinação destas reações pode melhorar o controle de temperatura do reator e reduzir a formação de pontos quentes, evitando a desativação do catalisador por sinterização ou por deposição do carbono. Além disso, a ATR permite a produção de gás de síntese com uma faixa mais ampla da relação de H₂/CO, através do ajuste das concentrações relativas de H₂O e de O₂ na alimentação. Todas estas vantagens indicam que a ATR deve ser a tecnologia mais adequada para as plantas em grande escala de GTL (SOUZA et al., 2005) .

2.5.1.5. Reforma combinada do metano

Este processo combina a reforma a vapor e a autotérmica, para se obter uma maior eficiência energética comparada a ambos os processos operados individualmente. Embora possua um projeto mais econômico que o da reforma a vapor, é mais oneroso que a reforma autotérmica e neste caso a escolha dependerá do preço do gás natural (TELES, 2005).

2.5.1.6 Tri-reforma do metano

A tri-reforma é uma combinação sinérgica da endotermicidade da reforma com CO_2 e da reforma a vapor e a exotermicidade da oxidação do metano, utilizando o CO_2 , H_2O e O_2 , como reagentes no processo.

A combinação da reforma seca com a reforma a vapor tem duas importantes missões: Produzir gás de síntese com a relação de H_2/CO desejada e avaliar a formação de carbono, problema significativo pertinente na reforma seca. Integrando a reforma a vapor e oxidação parcial com a reforma $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ se poderia reduzir drasticamente ou até eliminar a formação de coque, através da incorporação do O_2 na reação (SONG & PAN, 2004). A vida útil do catalisador poderia ser aumentada e conseqüentemente a eficiência energética do processo.

2.6 Avaliações termodinâmica dos processos de reforma

A avaliação do equilíbrio termodinâmico no processo de reforma pode ser realizada através do cálculo direto das constantes de equilíbrio, ou segundo a minimização da Energia Livre Gibbs do sistema reacional. SEO et al. (2002) estudando a termodinâmica dos processos de reforma a vapor, a oxidação parcial e reforma autotérmica através do uso do simulador AspenPlus, encontrou que a relação ótima de vapor-carbono (V:C) na RVM (reforma a vapor do metano) de 1,9. A melhor relação de alimentação do ar para a OP (oxidação parcial) foi de 0,3 com uma temperatura de pré-aquecimento de 312 °C. As relações ótimas do ar e a relação de S:C para a ATR foram de 0,29 e 0,35, respectivamente, com uma temperatura de pré-aquecimento de 400°C. Os balanços material e de energia simulados mostraram que as taxas de CH_4 requeridas para gerar 1 mol/s⁻¹ do hidrogênio foram 0,364 mol.s⁻¹ para POX, 0,367 mol.s⁻¹, para a ATR e 0,385 mol.s⁻¹ para o SMR.

AMIN (2005) verificou o efeito da temperatura nas operações de reforma seca e concluiu que a conversão de CO_2 e produção de CO são maiores que a conversão de metano e produção de H_2 . Os resultados apresentados revelaram que as reações que envolvem formação de água tem influência em todo processo. A formação de uma considerável quantidade de água na faixa de 700 K a 1000 K com um máximo alcançado em 900 K. Diminuindo, portanto a produção de água e suprimindo, portanto sua presença a altas temperaturas. A tendência implica que as formações da água ocorreram a uma extensão maior em

temperaturas mais baixas e resultando, conseqüentemente na diminuição do rendimento H_2 , como mostram as Figuras 2 e 3.

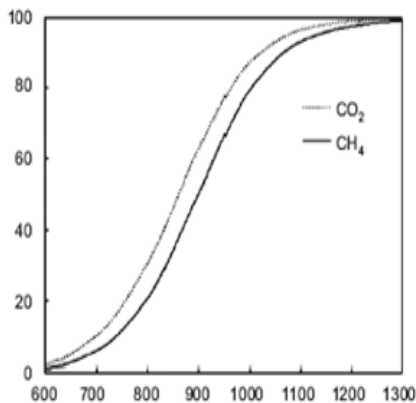


Figura 2: Equilíbrio termodinâmico da conversão em função da temperatura.

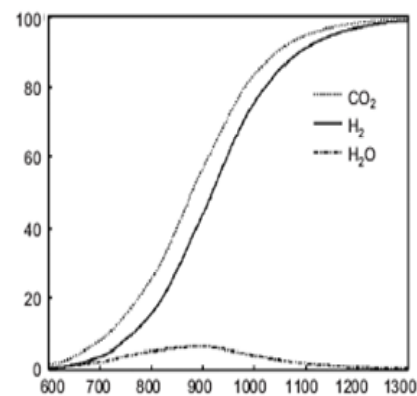


Figura 3: Equilíbrio termodinâmico do rendimento em função da temperatura (AMIN, 2005)

2.6.1 Resultados de avaliações termodinâmicas do processo de tri-reforma do metano.

Segundo SONG & PAN (2004) a reforma combinada do metano pode ser realizada com várias composições do gás da alimentação. É possível executar a tri-reforma com uma conversão de CH_4 de até 95%, e de CO_2 até 80% em faixas de temperaturas entre 800-850°C quando a relação do CO_2 e de H_2O é por peso de 1,0, em $O_2/CH_4 = 0,1$, e uma relação de $(CO_2 + H_2O + O_2)/CH_4 = 1,05$.

Baseado na análise termodinâmica, a adição do O_2 pode suprimir a formação de carbono no equilíbrio. A adição de H_2O , tem o efeito similar na redução da formação do carbono em temperatura mais baixa, embora a extensão da redução do carbono não é tão significativa, quanto a alcançada com a adição de O_2 em altas temperaturas. Quando ambos H_2O e o O_2 são usados na reação de reforma do CO_2 , torna-se ainda mais aparente que o O_2 é mais eficaz em reduzir a formação do carbono em altas temperaturas.

No presente trabalho, é realizada a tri-reforma do metano, empregando-se O_2 , H_2O e CO_2 para converter o metano em CO e H_2 . Espera-se que a adição do O_2 e H_2O possa reduzir mais ainda a formação do carbono como se evidenciou no processo de reforma com CO_2 .

2.6.2 Tecnologia Lurgi de reforma combinada.

A tecnologia de reforma combinada Lurgi é definida como uma combinação especial da reforma a vapor e da reforma autotérmica como descrito no diagrama de blocos mostrado Figura 4.

A reforma combinada Lurgi apresenta as principais vantagens:

- ajuste da composição reformado do gás;
- desvio do fluxo da alimentação do gás diretamente para o reator autotérmico;
- seleção da temperatura tubular da tomada do reformador;
- temperaturas operacionais do reformador de vapor mais baixas permitindo pressão mais elevada do que na reforma vapor.

A tecnologia de Reforma combinada Lurgi é apropriada para uma produção em larga escala de hidrocarbonetos e produz o gás reformado com relações de H_2/CO de 2,5 a 4.

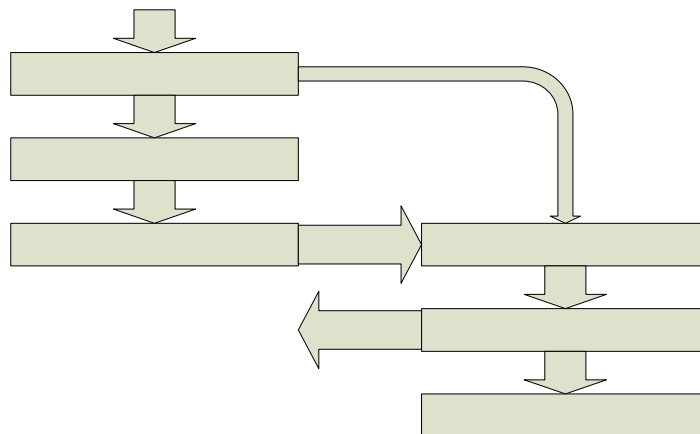


Figura 4: Processo de reforma combinada Lurgi

2.7 Efeito da pressão nos processos de reforma.

Há indicações que o uso de baixas pressões tem vantagem sobre as operações a altas pressões, pois nestas condições há menor deposição de coque.

TSIPOURARI et al. (2001) trabalhando com catalisador de Ni/La_2O_3 , estudando o efeito das pressões parciais de CH_4 e CO_2 , na reforma do metano com CO_2 chegaram a conclusão de que a taxa de reação é fortemente afetada pela variação da pressão parcial de CH_4 , quando menores que 20 kPa. Variando-se a pressão parcial do CO_2 , há um aumento significativo da taxa de reação no intervalo de 0 a 10 kPa.

SHAMSI & JOHNSON (2003) estudando o efeito da pressão em relação a deposição de carbono nos catalisadores de Rh, Pt, Ni suportados, a 800°C, a pressões que variavam de 1 a 14 bar, verificaram que à alta pressão se forma uma quantidade significativa de carbono nos catalisadores e que o metano e o dióxido de carbono contribuem igualmente na deposição do carbono. Entretanto, a baixa pressão as quantidades de carbono formadas nestes catalisadores foram insignificantes. Encontrou-se também que sob alta pressão a quantidade total de carbono era mais elevada, independente do tipo ou da composição do catalisador.

2.8 Sistemas catalíticos dos processos de reformas

Interações provenientes de processos industriais com destaque para a reforma a vapor indicam que a formação do coque resulta principalmente das etapas catalíticas envolvidas nas operações. Em uma escala industrial, um modo de controle do coqueamento utiliza a manipulação das relações de vapor/carbono na alimentação (TRIMM, 1997) .

Em testes com Ni, Ru, Rh, Ir, Pd e Pt feitos por ROSTRUP-NIELSEN & HANSEN (1993) verificaram as que não há formações de depósitos de carbono, enquanto que catalisadores de Ni apresentaram alta suscetibilidade à deposição em reforma seca.

WANG & LU (2000) e XU et al. (2001) verificaram em estudos sobre desativação de catalisadores de níquel suportados em alumina, que a adição de promotores alcalinos e alcalino-terrosos resultava em comportamentos diferentes do catalisador de Ni/Al₂O₃. Dependendo da natureza do promotor, verificou-se que a promoção com Na₂O e MgO decresce a atividade e a estabilidade catalítica, provavelmente por bloqueio dos sítios ativos; enquanto que, a utilização de promotores como CaO, La₂O₃ e CeO₂, ajudam a manter a atividade e melhoram a estabilidade do catalisador Ni/Al₂O₃.

LEMONIDOU & VASALOS (2002), estudaram a reforma do metano com CO₂ sobre um catalisador 5% Ni/CaO-Al₂O₃ e verificaram que adição do vapor na mistura reagente elevou a conversão do metano e diminuiu drasticamente a deposição do carbono.

LAOSIRIPOJANA et al. (2005) verificaram que a dopagem de Ni/Al₂O₃ com CeO₂, melhora a atividade para a reforma seca e as produções de H₂ e CO. O catalisador fornece um aumento significativo na reatividade de reforma e uma alta resistência para a deposição do carbono comparado a Ni/Al₂O₃ convencional. No detalhe, CeO₂-Ni/Al₂O₃ dopado com teor do cério de 8% mostrou melhor atividade de reforma entre aqueles com o índice do Cério

entre 0 e 14%. A formação do carbono diminuiu com aumento da concentração de Ce. Entretanto, o Ni foi oxidado quando mais de 10% de Cério estava presente.

NAKAGAWA et al. (2003), usando catalisadores óxidos-diamante-suportados do metal do grupo VIII, a fim de investigar as propriedades do diamante oxidado como um material de suporte e evitar a deposição do carbono em um catalisador verificaram que a oxidação parcial, reforma à vapor, e a reforma do CH₄ com CO₂ com catalisadores níquel foram afetadas fortemente. Os catalisadores de Níquel/óxidos-diamante exibiram a atividade catalítica elevada para a oxidação parcial, reforma a vapor, e a reforma do CH₄ com CO₂ para produção do gás de síntese. Um efeito sinérgico entre o níquel e diamante oxidado pareceu impedir a deposição do carbono. Os efeitos do suporte de catalisadores níquel afetaram não somente a conversão CH₄, mas também a deposição do carbono.

Outra forma de desativação do catalisador de níquel analisada por FERREIRA-APARÍCIO et al. (1997) é a formação de carvão de níquel, que ocorre a partir de 623 K, no seio do catalisador, durante a reação com o metano. No caso do catalisador de níquel, a presença de uma quantidade muito grande de carbono sobre a superfície catalítica converge para a formação do carvão. Estes mecanismos processam-se via *íons carbonium* intermediários catalisados por sítios ácidos de Brønsted, (FURIMSKY & MASSOTH, 1999) .

A natureza do suporte óxido afeta grandemente a atividade catalítica devido à variação na área superficial ativa e presença de sítios ácidos. A atividade catalítica, seletividade e estabilidade dos catalisadores de níquel variam largamente com diferentes suportes. GADALLA & BOWER (1988) comprovaram que altas conversões foram obtidas para a seguinte ordem de suporte: Al₂O₃, Al₂O₃-MgO, e Al₂O₃-CaO, sendo os suportes que contém MgO e CaO os mais estáveis para o coqueamento. NAKAMURA et al.(1994) encontraram que o efeito do suporte na atividade catalítica segue a seguinte ordem para a reforma do metano com o CO₂: Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂. Eles acreditam que o efeito significativo do suporte pode ser devido à ativação direta de CH₄ e CO₂ por óxidos metálicos e a diferença do tamanho da partícula do metal.

XU et al. (2001) afirmaram que a γ -alumina é um suporte muito aplicado para reações de alta temperatura, devido à sua grande área superficial e estabilidade térmica, contudo o catalisador Ni/Al₂O₃ tem demonstrado ser muito suscetível à deposição de carbono e à formação de NiAl₂O₄.

CHENG et al. (2001) afirmaram que a γ -alumina no catalisador de Ni/Al₂O₃ pode ter os seguintes papéis:

1. assistir ao níquel para formar partículas de níquel metálico com dispersão alta e uniforme, o que se dá após a redução através da formação de NiAl_2O_4 ;
2. acomodar melhor o espalhamento do hidrogênio;
3. dissociar de forma efetiva o CO_2 .

POMPEO et al. (2005), estudando os catalisadores do Ni suportados em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ na produção do gás de síntese (oxidação parcial, reforma a seco e reforma combinada), chegaram às seguintes conclusões: o catalisador Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ mostrou um desempenho muito bom com relação à atividade e a seletividade inicial, comparáveis àquela do catalisador Ni/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. A respeito da desativação, a modificação do $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ suportado com ZrO_2 conduz a uma estabilidade mais elevada, devido à inibição da formação do carbono durante a reação.

SONG & PAN (2004), fazendo um estudo comparativo entre catalisadores de Ni concluíram que entre todos os catalisadores testados na tri-reforma, apresenta a seguinte ordem de conversão do CO_2 : $\text{Ni/MgO} > \text{Ni/MgO/CeZrO} > \text{Ni/CeO}_2 \approx \text{Ni/ZrO}_2 \approx \text{Ni/Al}_2\text{O}_3$ (ICI) $> \text{Ni/CeZrO}$. A conversão mais elevada do CO_2 sobre Ni/MgO e Ni/MgO/CeZrO pode ser relacionada à interação mais forte do CO_2 com MgO e maior relação entre o Ni e o MgO resultando a formação de uma solução do sólido de NiO/MgO.

PARIZOTTO et al. (2003), verificaram que na reforma autotérmica a formação de espinélio de aluminato de níquel (NiAl_2O_4), não é ativo para a reforma, havendo portanto uma desativação rápida do catalisador de 0,3%Ag-15% Ni/ Al_2O_3 (AgNiAl).

SAHLI et al. (2006) concluíram que as estruturas de espinélio de NiAl_2O_4 são catalisadores ativos na reforma seca.

DIAS & ASSAF (2004) verificaram que adição de ar na alimentação, ofereceu algumas vantagens em relação a reforma a vapor, a primeira é a diminuição na quantidade de carbono depositada e a segunda, a endotermicidade da reação é diminuída de modo que o hidrogênio produzido pode ser gerado tornando-se viável para produzir este gás para o uso como um combustível.

SHEN et al. (1998) investigando o mecanismo da oxidação parcial, verificou que a superfície do catalisador apresentaram espécies Ni^0 e NiO_x (redutível entre 520 - 560°C) era ativo e seletivo para o CH_4/O_2 para reação de gás de síntese. Na presença do metano e do oxigênio em a relação à estequiometria da alimentação, a reação de superfície preliminar da

oxidação parcial sobre Ni/ γ -Al₂O₃ prossegue via pirólise do CH₄ (uma etapa chave), seguido pela redução de NiO_x que é reoxidado pelo oxigênio adsorvido do gás da alimentação no catalisador, o esquema proposto está descrito na Figura 5.

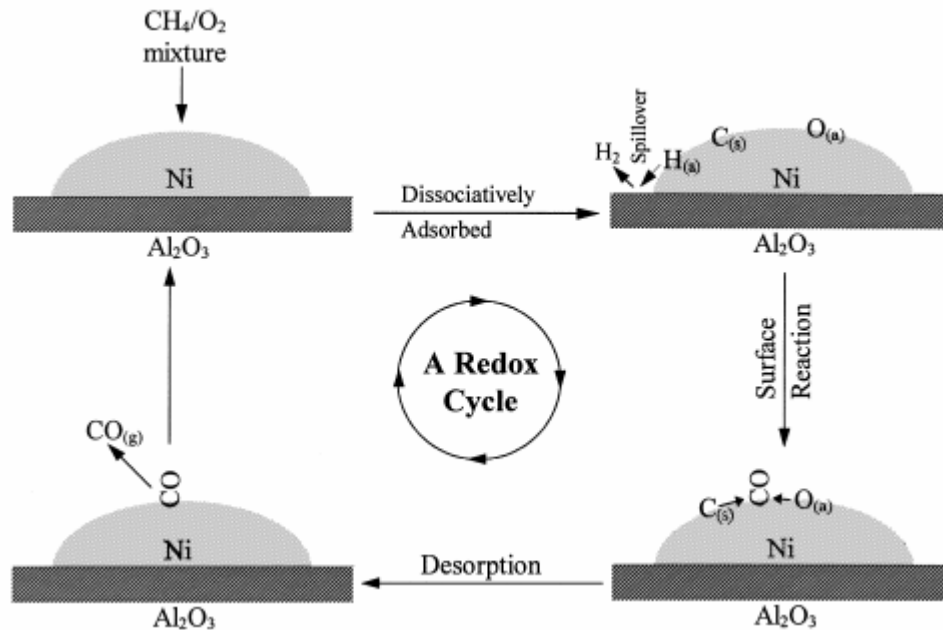


Figura 5: Mecanismo proposto por SHEN et al (1998) para reação de oxidação parcial sobre catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃.

2.9. Efeito do O₂ e H₂O nas reações de reforma.

A formação do carbono situa-se como uma etapa chave nas reações de reforma do gás natural. A vantagem da tri-reforma é seu potencial de aliviar ou até eliminar a deposição do carbono em catalisadores.

FRENI et al. (2000) propuseram os seguintes mecanismos de deposição do carbono: 1. formação de flocos amorfos e de filamentos de carbono devido à decomposição do CO. 2. formação de carbono encapsulados devido a decomposição dos hidrocarbonetos. 3. pirólise do Carbono gerado termicamente dos hidrocarbonetos. 4. formação de incrustações devido a oxidação do metano.

SONG & PAN (2004) estudando a deposição de carbono na tri reforma do metano não evidenciaram a formação do carbono nos sistemas Ni/CeO₂, Ni/CeZrO, Ni/MgO/CeZrO, Ni/MgO, Ni/Al₂O₃ (ICI), à exceção de um pouco do carbono (1,34%) detectado com Ni/ZrO₂.

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

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

LEMONIDOU & VASALOS (2002), operaram a reforma com CO₂ simultaneamente com reforma a vapor verificaram um aumento significativo na conversão do metano e na diminuição drástica na deposição do carbono. É obtido gás de síntese com uma relação igual a 1 cuja a composição da alimentação é de CH₄: CO₂: H₂O = 1:1: 0,7. O catalisador Ni/CaO-Al₂O₃ mostrou uma excelente estabilidade, em alta temperatura na presença do vapor, que é principalmente devido à elevada estabilidade hidrotérmica e à elevada estabilidade do suporte.

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

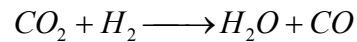
MO et al. (2002), estudou a combinação da reforma com CO₂ e a oxidação parcial do CH₄ com Pt/CoOx/Al₂O₃, Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ comparando com CoOx/Al₂O₃, CoAl₂O₄/Al₂O₃ e catalisadores de Pt/Al₂O₃. Entre os catalisadores investigados, CoAl₂O₄/Al₂O₃ calcinado a 1473K e promovido por uma pequena quantidade de Pt mostrou-se mais eficaz para a combinação de reforma com CO₂ e a oxidação parcial do metano, em termos de atividade elevada, ótima estabilidade e da excelente resistência à deposição do carbono. A ordem da atividade para os catalisadores foi a seguinte: Pt/CoAl₂O₄/Al₂O₃ > Pt/CoOx/Al₂O₃ > Pt/Al₂O₃ >> CoAl₂O₄/Al₂O₃.

CHOUDHARY & MONDAL (2006), avaliaram a reforma com CO₂ simultaneamente com a adição de vapor ou O₂ sobre catalisador NdCoO₃ tipo *perovskita* misturado com metal-óxido, quando vapor é adicionada a reforma com CO₂ A relação de H₂/CO pode ser controlado manipulando a relação de CO₂/H₂O na alimentação, com a adição de O₂ na alimentação, juntamente com a reforma com CO₂ ambos os fatores tais como: a relação

H₂/CO e o exotermicidade ou a endotermicidade podem ser controlados manipulando as condição de processo, particularmente a temperatura da reação e/ou concentração do O₂ na alimentação.

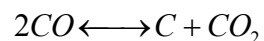
2.10. Reação inversa de gás-shift (RWGS)

A reação inversa de gás-shift é a mais prejudicial das reações paralelas nos processos de reforma catalítica do metano por dióxido de carbono, pois além de retirar hidrogênio do meio reacional (principal produto), utiliza também parte do dióxido de carbono reagente para produzir mais monóxido de carbono e água.



2.11. Reação de gaseificação do carbono (reação reversa de Boudouard)

Esta reação ocorre dependendo das condições térmicas aplicadas ao sistema. Comumente a reação de Boudouard ocorre como uma reação que auxilia a desativação catalítica, por carbonização do material catalítico através do desproporcionamento do monóxido de carbono presente.



Contudo, esta reação torna-se desfavorecida com o avanço da temperatura, resultando assim, na inversão da mesma, possibilitando a descarbonização do material catalítico por reação em presença de dióxido de carbono.

A faixa de temperatura na qual ocorre a reação inversa de Boudouart é bastante elevada (a partir de 700°C), entretanto, sob o ponto de vista industrial, a reação inversa é muito bem conceituada para processos onde a descarbonização faz-se necessária.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

O desenvolvimento do processo de tri-reforma do metano recorre à realização de etapas experimentais de preparação, caracterização, avaliação do catalisador selecionado (Ni/ γ -Al₂O₃) e desenvolvimento operacional do processo. Com vistas ao estabelecimento de previsões de funcionamento do processo em reator de leito fixo, foram desenvolvidas experiências em micro-reator de leito fixo em faixas de temperaturas de 923 a 1123 K, com diferentes vazões de alimentação de $8,33 \times 10^{-6}$ a $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s contendo a seguinte composição CH₄: CO₂: H₂O: O₂, de 1:0,49:0,30:0,04.

3.1 Preparação do catalisador

O catalisador Ni/ γ -Al₂O₃ contendo aproximadamente 5% de Ni em massa, utilizado para a reforma do gás natural, foi preparado pelo método de impregnação com excesso de solvente, utilizando-se como sal precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O. Na preparação deste catalisador uma seqüência de operações foi seguida, tais como: tratamento térmico do suporte catalítico, impregnação do suporte, calcinação e ativação por redução do precursor. As Tabelas de 5 a 7 apresentam os materiais utilizados na preparação do catalisador, com suas características. Nas Tabelas 8 a 11 estão relacionados os equipamentos envolvidos nas diferentes etapas do desenvolvimento.

3.1.1 Materiais e Equipamentos

Tabela 5: Características do suporte utilizado na preparação do catalisador.

Especificação	Alumina - Degussa – 221
Tipo	γ -alumina
Forma	~ esférica
Diâmetro da partícula (mm)	2,0
Densidade (g/cm ³)	2,3
Área BET (m ² /g)	247
Diâmetro de poros (Å)	79

Tabela 6: Materiais utilizados no pré-tratamento da alumina, na impregnação e na calcinação do precursor.

Material	Especificação
Nitrato de Níquel hexa hidratado, [Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O] ar sintético	Vetec P.A. White Martins (pureza 99,99%)

Tabela 7: Especificações dos gases utilizados durante as etapas de redução do precursor, reação catalítica e calibração do sistema de análise.

Gás	Pureza (%)	Umidade (ppm)*
Metano (CH ₄)	99,995	< 5
Dióxido de carbono (CO ₂)	99,995	< 5
Argônio (Ar)+Oxigênio (O ₂)	95,010/4,990	---
Hidrogênio (H ₂)	99,995	<3
Mistura padrão	----	----

* Dados fornecidos pela Distribuidora White Martins.

Tabela 8: Equipamentos utilizados na preparação do precursor catalítico.

Equipamentos	Modelo
Rotaevaporador	Laborota
Reator encamisado	-----

Tabela 9: Especificações dos controladores de vazão.

	CH₄	CO₂	Ar/O₂
Modelo	AALBORG DFC-26	COLE- PARMER 33116-06	COLE- PARMER 33116-12
Faixa de vazão (SmL/min)	0-500	0-1000	0-1000

Tabela 10: Especificações do sistema de aquecimento do reator (forno).

Modelo	Potência (kW)
Lindberg/Blue M	3,8

Tabela 11: Especificações e parâmetros do sistema de análise (cromatógrafo).

Cromatógrafo	Detector	Coluna	T_{coluna} (°C)	Rampa(°C/min)	T_{detector} (°C)
Varian CP 3800	TCD	Carbosphere 60/80	80	----	150
			140	20	

3.2 Métodos

3.2.1 Pré-tratamento da alumina

A alumina (Al_2O_3) pode se apresentar sob diferentes fases, tais como a gama, alfa e a teta-alumina. Cada uma destas formas possui propriedades, como diâmetro de poros e a área superficial, características. A gama-alumina foi submetida a um tratamento térmico a 900 °C por 1 hora em presença de ar sintético. As condições operacionais desta etapa estão descritas na Tabela 12.

Tabela 12: Condições do pré-tratamento

Condições	Valores
Temperatura (°C)	900
Pressão (atm)	1
Composição (%)	Ar sintético
Vazão volumétrica (m^3/s)	$8,33 \times 10^{-6}$
Tipo de Fluxo	Descendente
Rampa de aquecimento (°C/min)	5
Tempo de duração (h)	1

3.2.2 Impregnação do suporte.

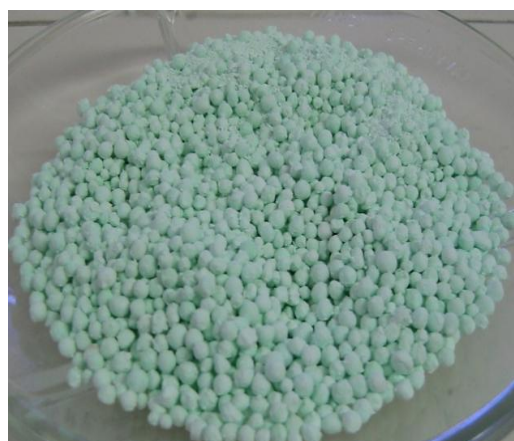
O método utilizado para preparar o catalisador foi o de impregnação úmida com excesso de solvente. Buscou-se preparar um catalisador com teor de níquel de 5% em massa, utilizando-se uma massa de suporte de 50,03g. Inicialmente o sal foi desumidificado em um

dessecador por cerca de 48h. Preparou-se 1 litro de solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0,05 M que foi adicionada ao suporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pré-tratada termicamente) ajustando o pH da solução em torno de 7,0 com solução de HNO_3 2,5 M e NH_4OH 2,5 M.

A solução com o suporte foi transferida para um balão de 1000 ml, o qual foi conectado a um rotaevaporador (Figura 6a) e mantido sob agitação de 30 RPM e banho-maria de 95°C , sob vácuo de 150 mmHg durante 5 horas. Ao término do processo, aumentou-se a temperatura do banho para 110°C , na mesma velocidade de agitação e o vácuo foi aumentado gradativamente de 400 mmHg para 500 mmHg (em cerca de 30 minutos) até a evaporação da água de solução. Por fim o suporte impregnado foi levado a estufa a 120°C , por um período de 12 h e em seguida submetido a calcinação, resultando no material mostrado na Figura 6b.



(a)

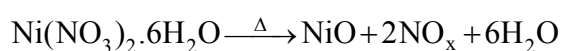


(b)

Figura 6: (a) Impregnação do suporte catalítico (gama-alumina) em rota-evaporador; (b) Suporte impregnado.

3.2.3 Calcinação do precursor catalítico

Após a impregnação do nitrato de níquel no suporte, foi realizada uma calcinação a qual foi processada termicamente, em atmosfera de argônio, para decompor o sal de Ni segundo a reação abaixo:



O processo, de calcinação, foi realizado em um reator de aço com tubo de quartzo encamisado.

As condições operacionais utilizadas nesta etapa estão relacionadas na Tabela 13.

Tabela 13: Condições operacionais de calcinação, do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃.

Condições	Valores
Temperatura (°C)	600
Pressão (atm)	1
Composição (%)	Argônio
Vazão volumétrica (cm ³ /min)	120
Tipo de Fluxo	Descendente
Rampa de aquecimento (°C/min)	5
Tempo de duração (h)	5

3.2.4 - Carga do reator

O catalisador preparado, calcinado e reduzido, foi finamente moído, até tornar-se pó, peneirado e selecionado, atingindo a granulometria de 212 μ m. Uma amostra de 100 mg de catalisador foi transferida, e com a ajuda de um funil de vidro, para o interior do micro-reator de quartzo (Figura 7), formando uma fina camada sobre a membrana cerâmica, constituindo o leito catalítico.



Figura 7: Unidade de processamento de reações de tri reforma do metano .

3.2.5 Metodologia de redução “*in situ*”.

O reator carregado, foi submetido à programação de aquecimento ajustando-se o tempo necessário para atingir a temperatura de reação, inicialmente injetou-se Ar com fluxo de 200 ml/min até atingir 120° C permanecendo em atmosfera de Argônio por 60 minutos, passado este período quando atingiu 400°C, deixa-se fluir pelo reator H₂ diluído com 50% de Argônio, até atingir a temperatura de reação com o propósito de promover-se a redução “*In Situ*” do catalisador. Após atingir a temperatura de reação, manteve-se o sistema nesta condição por mais 30 minutos, para assegurar total redução do catalisador (tendo em vista que já foi reduzido anteriormente). Esta operação foi acompanhada através da análise cromatográfica na saída do reator, analisada em cromatógrafo com detector de condutividade térmica (TCD), tendo o argônio como gás de arraste, utilizando-se coluna empacotada, Carbosphere 60/80, operando na temperatura de 80°C.

3.3 Caracterização do catalisador

3.3.1 Determinação do teor de Ni incorporado ao catalisador.

O teor de Ni incorporado ao suporte catalítico foi determinado por espectrometria de absorção atômica. Esta análise foi realizada num espectrofotômetro absorção atômica duplo feixe CGAA 7000 BC.

3.3.2 Análise de difratometria de Raios-X (DRX)

Foram feitas análise de difração de raios-X para as aluminas e catalisadores de níquel antes e depois do tratamento térmico, para verificação de possíveis mudanças na estrutura do sólido. usando-se um difratômetro Siemens D5000, com radiação K α do Cu, com $\lambda = 1,5406$ Å.

3.3.3 Análises térmicas (TG, DTG, DTA).

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que envolvem a medição de propriedades físicas de substâncias ou materiais capazes de sofrer variações em função da temperatura. Neste trabalho de pesquisa são apresentadas análises de TG

(termogravimetria), DTG (termogravimetria derivada) e de DTA (análise térmica diferencial). O equipamento utilizado foi o termobalança Shimadzu TGA-50.

3.3.4 Análises de espectrofotometria de infravermelho com transformada de fourier (FTIR)

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade está situada na faixa entre 4000 e 666 cm^{-1} . As análises foram realizadas por espectrômetro de absorção no infravermelho FTIR Bruker IFS 66 em todas as fases de preparação do catalisador no Departamento de Química Fundamental da UFPE.

3.3.5 Determinação do diâmetro de poros e área superficial de BET.

As áreas superficiais das aluminas foram determinadas por análise de BET (Brunauer-Emmett-Teller) no analisador por adsorção gasosa ASAP-2010 da Micromeritics, antes e após o tratamento térmico, e também do catalisador calcinado e reduzido, 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 calcinado e após a redução.

3.3.6 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As micrografias eletrônicas tomadas serão apresentadas a fim de mostrar a evolução da textura da superfície catalítica com a temperatura de reação, tomando como referência o catalisador reduzido.

3.3.7 Espectroscopia de Raios-X por emissão de energia (EDS).

Associado ao MEV foram feitas análises de EDS para se determinar quais os elementos químicos estão presentes e sua concentração reativa na amostra de catalisador reduzido e após reação.

3.3.8 Análise elementar de carbono (CHN).

O analisador CHN modelo EA M110 da CE Instruments analisa os elementos mais comumente encontrados em compostos orgânicos, incluindo carbono, hidrogênio e nitrogênio.

Este método está baseado na oxidação em alta temperatura dos compostos orgânicos, que converte as fontes destes elementos em moléculas gasosas. Os resultados foram fornecidos em porcentagens para cada elemento.

3.4 Análises dos reagentes e produtos de reação.

As determinações das concentrações dos reagentes alimentados e dos produtos efluentes do reator de leito fixo, operando o processo de reforma combinada do metano, foram realizadas por cromatografia gasosa com detector de condutividade térmica. Quantificações foram possíveis via misturas gasosas, contendo os componentes presentes no sistema reacional. A relação entre a concentração do padrão e a área correspondente, fornecida pelo cromatograma, para um determinado componente, é expressa através do seu fator de calibração, F_c , que pode ser calculado através da equação 1:

$$F_c = \frac{X_i^{padrão}}{A_i^{padrão}} \frac{P}{R T_a} \quad (1)$$

As concentrações na saída do reator foram medidas no cromatógrafo e expressas por:

$$C_i = F_c \cdot A_i \quad (2)$$

na qual:

F_C = Fator de Calibração do componente da mistura padrão;

$X_i^{padrão}$ = Fração molar da espécie “i” na mistura padrão;

$A_i^{padrão}$ = Área média de cada componente “i” do padrão;

P = Pressão (atm)

R = Constante universal dos gases ($0,000082 \text{ atm.m}^3.\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T_a = Temperatura ambiente (K)

A mistura gasosa padrão contendo os gases da reforma têm a seguinte composição: 3,042% CH_4 , 5,020% CO_2 ; 1,000% CO ; 1,002% H_2 , 2,011% O_2 , e balanço de Argônio. A seguir se apresenta um cromatograma da mistura gasosa padrão Figura 8.

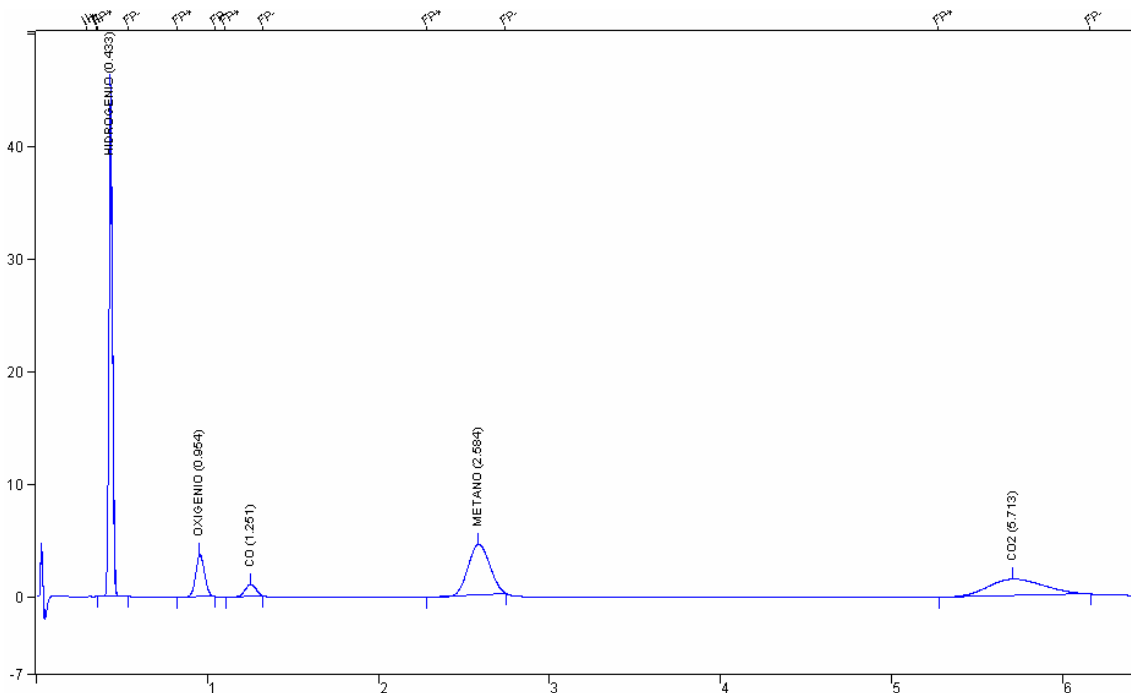


Figura 8: Cromatograma da mistura padrão gasosa. Coluna Carbosphere 60/80 (alltech).

Os gases de reação foram analisados “on line” em um cromatografo a gás (Varian CP-3800 GC), equipado com uma coluna Carbosphere (Alltech), com detector on-line de condutividade térmica (TCD) na seguinte condições de operação:

- temperatura do injetor: 200°C ;
- temperatura do dectector: 150°C ;
- fluxo volumétrico: $30 \text{ cm}^3/\text{min}$.

3.5 Avaliações catalítica em reator leito fixo.

O desempenho do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ (5,75% em massa) nas operações de tri-reforma do metano bem como os testes catalíticos foram realizados 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 100 mg com partículas de diâmetros de 212 μ m. A composição do meio reacional de alimentação do reator foi a seguinte: CH₄: CO₂: H₂O: O₂, de 1:0,49:0,30:0,04.

3.5.1. Operação do sistema de reforma catalítica.

O processo de reforma combinada do metano em reator de leito fixo foi realizada utilizando-se o aparato experimental mostrado esquematicamente na Figura 9.

Inicialmente os gases da mistura reacional (CH₄+CO₂+Ar/O₂) passam por controladores de vazão (CV1, CV2, CV3,), percorrendo as tubulações até o misturador onde ocorre uma perfeita homogeneização. Este dispositivo consiste de tubos concêntricos cujo objetivo é o de uniformizar as velocidades dos gases, facilitando a mistura. A água de alimentação é bombeada através de uma bomba de seringa de alta precisão, sendo introduzida no topo do reator gerando vapor para reforma. Os gases juntamente com o vapor entram no reator por fluxo descendente.

O fluxo dos gases que sai do reator é conduzido para análise por cromatografia gasosa. A água é condensada antes, tendo-se o cuidado de sempre manter a pressão desta corrente constante, com medição via manômetro. A partir deste ponto a mistura gasosa escoar por uma tubulação diretamente para a válvula de injeção do cromatógrafo.

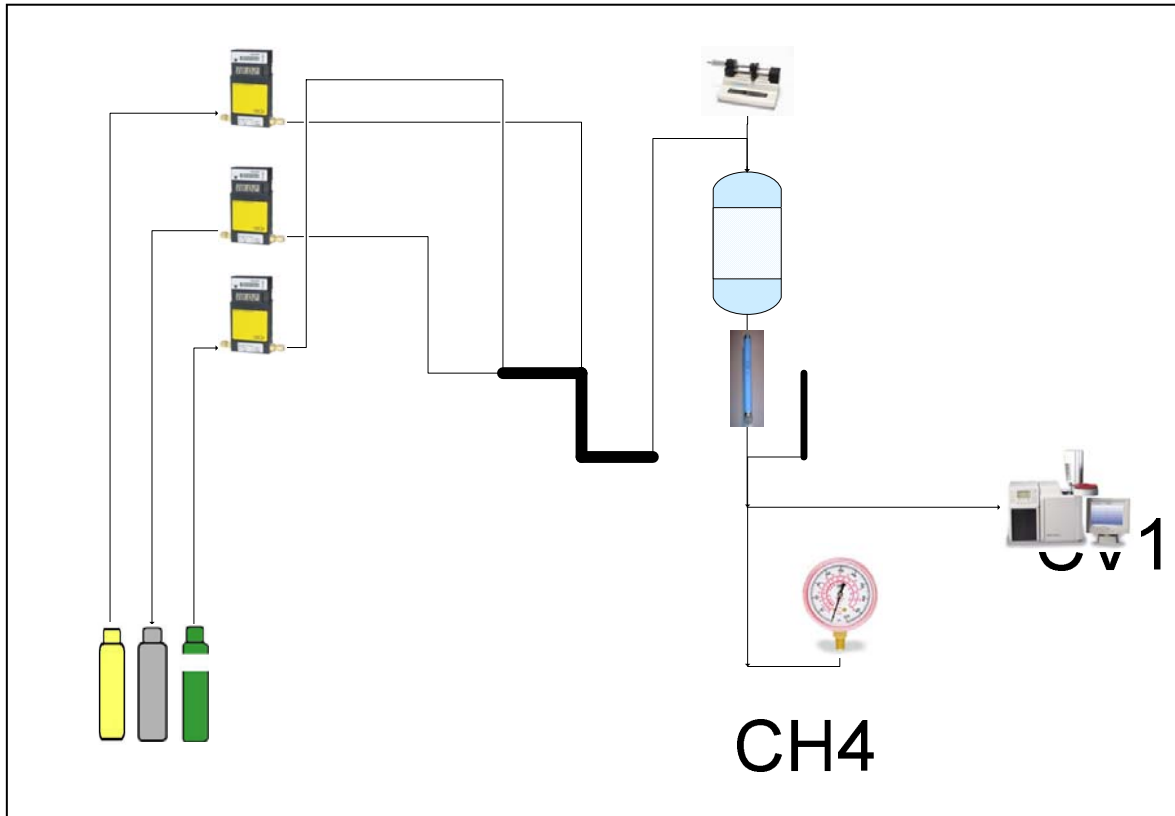


Figura 9: Fluxograma da unidade de processamento de tri-reforma do metano em reator de leito fixo.

3.6 Avaliação do comportamento cinético-operacional do processo.

As operações de tri-reforma do metano foram avaliadas segundo proposições de taxas de reações e através de um modelo matemático, na temperatura de 1123K, aplicando diferentes vazões, sob estados estacionários de composição dos reagentes principais (CH₄ e CO₂) e produtos (H₂ e CO). Foram feitas avaliações em termos das concentrações dos componentes e em termo dos tempos de contato.

De um modo generalizado, os balanços de massas dos componentes presentes nas operações é o seguinte:

$$-\frac{dC_i}{d\tau} + r_i = 0 \therefore r_i = k f(C_i); \tau=0, C_i = C_{i0}(\text{reagentes}); C_i = 0(\text{produtos}) \quad (3)$$

Na qual $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2, \text{CO}$

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com a adoção da metodologia descrita no capítulo 3, tendo em vista a avaliação da atividade do catalisador suportado de Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ para o processo de tri reforma do metano, foram estabelecidas as condições experimentais dos processos reacionais em micro-reator de leito fixo, como descrito abaixo:

- processo isotérmico;
- temperaturas pré-fixadas de 923 a 1123 K e vazão constante de 1,17 m³/s;
- pressão atmosférica de 1bar;
- fluxo volumétrico dos reagentes variando de 8,33x10⁻⁶ m³/s a 1,17 m³/s para a temperatura a 1123 K;
- massa de catalisador de 100 mg para a temperatura de 923 a 1123 K.
- relação de alimentação CH₄: CO₂: H₂O:O₂, de 1:0,49:0,30:0,04.

Os resultados obtidos em termos das concentrações efluentes dos componentes do processo serviram às validações do modelo matemático proposto para as operações do processo no reator de leito fixo.

4.1 Caracterização do catalisador

4.1.1 Determinação do teor de níquel incorporado ao catalisador

O teor de Ni incorporado ao suporte catalítico determinado por espectrometria de absorção atômica foi de 5,75 % em massa.

4.1.2 Análises de difratometria de raios-X (DRX)

Através de difratometria de raios-X (DRX) foi possível analisar as diferentes etapas de preparação do catalisador. A Figura 10 mostra os difratogramas referentes à cada uma das fases de preparação.

Em destaque tem-se ampliada na Figura 11 as fases *in natura* e tratada termicamente. Foram observadas as presenças das formas γ -Al₂O₃ e δ -Al₂O₃. Após o tratamento térmico uma mudança na estrutura ocorreu de forma sutil, ou seja após o tratamento térmico houve uma estabilidade das fases presentes na γ -Al₂O₃.

No suporte impregnado (fase c) estão visualizadas a presença do sal hidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ cujos valores para 2θ são: $20,19^\circ$; $24,42^\circ$; $27,25^\circ$; $30,06^\circ$; $34,96^\circ$; $38,94^\circ$; $41,06^\circ$; $42,94^\circ$; $46,45^\circ$; $50,18^\circ$; $54,62^\circ$; $56,28^\circ$; $62,13^\circ$; $66,34^\circ$.

Após a calcinação (fase d) pode-se observar no difratograma a presença da forma do óxido de níquel (NiO) com $2\theta=37,30^\circ$; $43,30^\circ$; $62,84^\circ$; $75,43^\circ$; $79,43^\circ$; $95,01^\circ$. Na fase de redução do catalisador tem-se a presença dos cristais de níquel indicados pelos valores $2\theta=44,44^\circ$; $51,74^\circ$; $76,28^\circ$; $92,96^\circ$; $98,55^\circ$. Observa-se a presença de um pico em $44,97^\circ$ que pode indicar a presença de espinélio de aluminato de níquel (NiAl_2O_4) ou do próprio níquel uma vez que o NiAl_2O_4 pode ser reduzido em temperaturas acima de 600°C (CHENG *et al.* 2001).

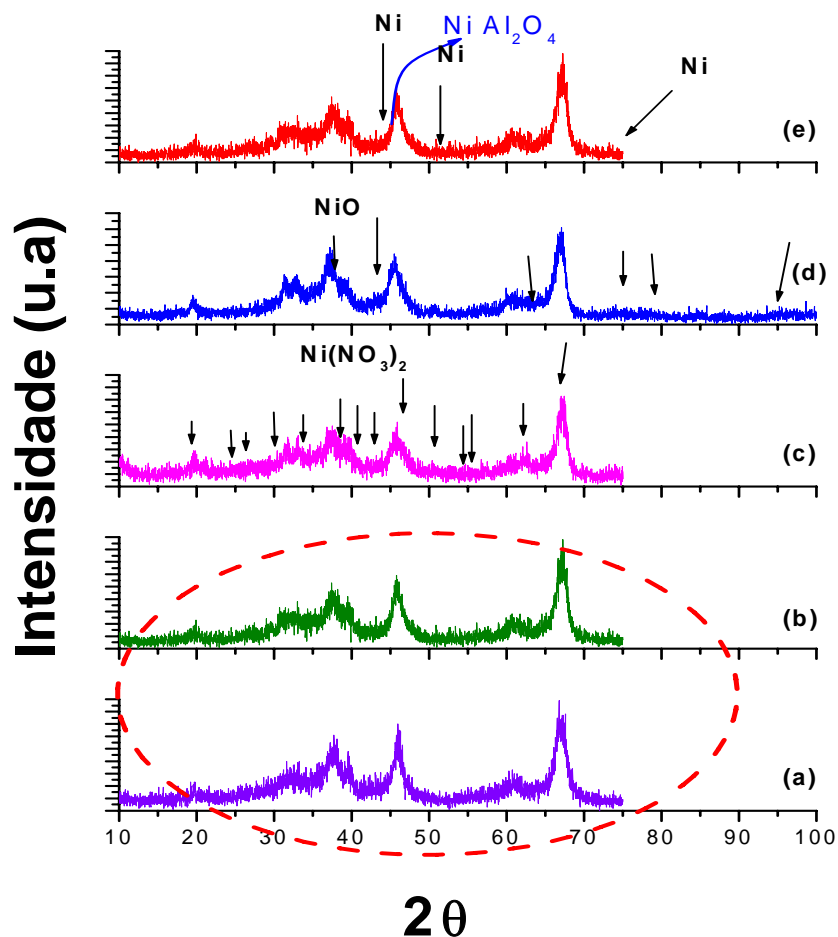


Figura 10: Difratograma de Raios-X ampliados. (a) Gama-alumina *in natura* (b) tratada termicamente; (c) Suporte impregnado com $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; (d) Após calcinação; (e) após redução.

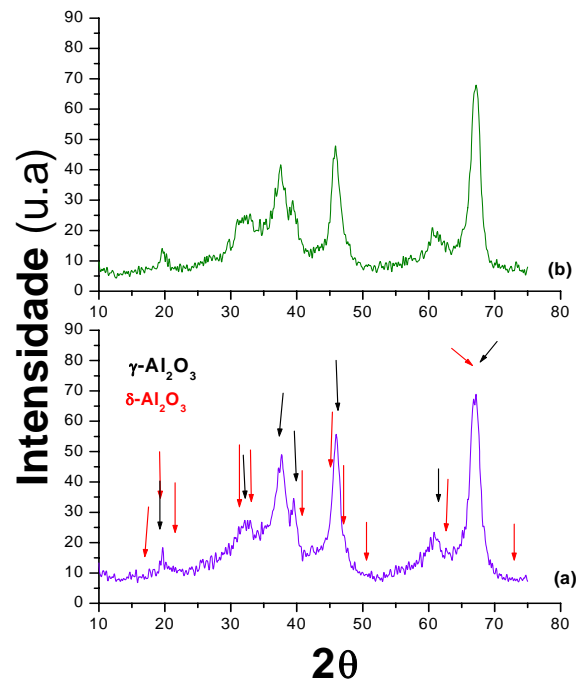


Figura 11: Difratomogramas de Raios-X. (a) Gama-alumina *in natura* (b) tratada termicamente ampliada.

Amostras de catalisador tomadas após reação (923 a 1123 K) submetidas a análise do difratograma de raios-x revelaram a presença do espinélio de aluminato de níquel na forma de $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$ e carbono, conforme as Figuras 12, 13, 14, 15, 16.

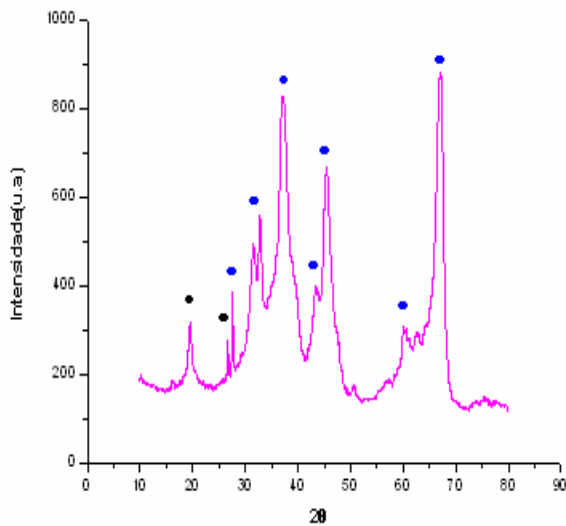


Figura 12: Difrátograma de Raios-X. Amostra a 923 K (●) carbono; (●) $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$.

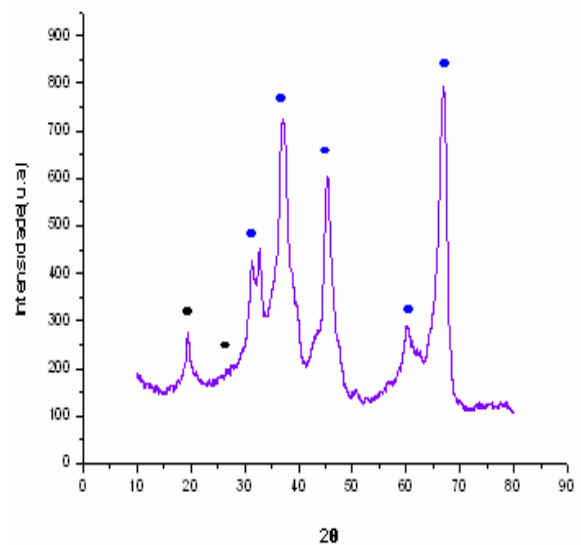


Figura 13: Difrátograma de Raios-X. amostra a 973 K (●) carbono; (●) $\text{NiAl}_{10}\text{O}_{16}$.

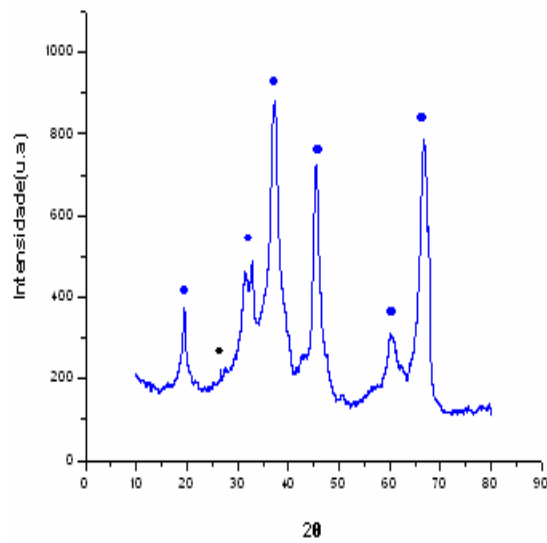


Figura 14: Difratoograma de Raios-X. Amostra a 1023 K (●) carbono; (●) NiAl₁₀O₁₆.

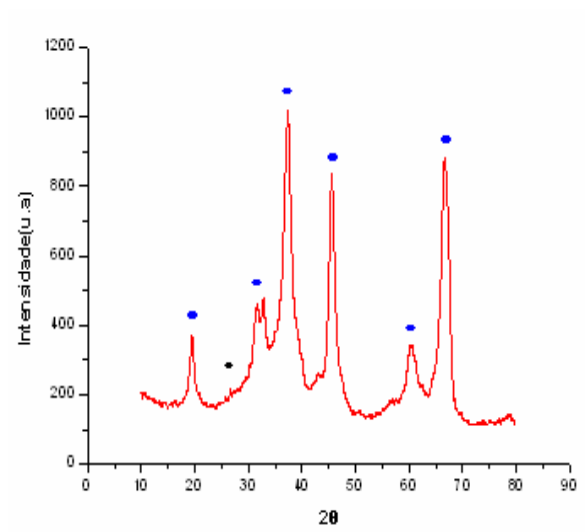


Figura 15: Difratoograma de Raios-X. Amostra a 1073 K (●) carbono; (●) NiAl₁₀O₁₆.

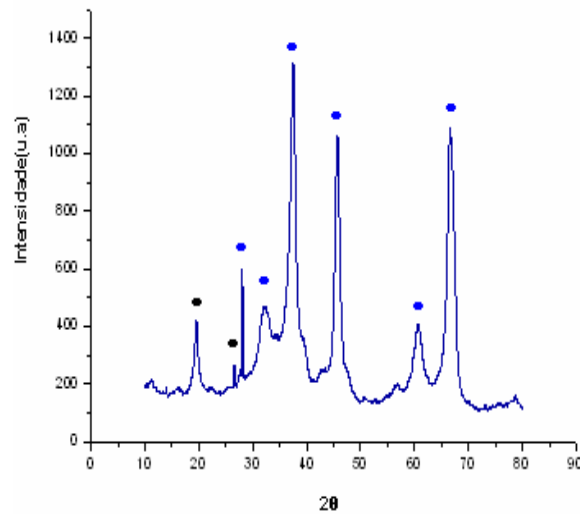


Figura 16: Difratoograma de Raios-X. Amostra a 1123 K (●) carbono; (●) NiAl₁₀O₁₆.

Os difratogramas de Raios-X indicam que na estrutura do catalisador foram identificados os picos de carbono em $2\theta = 19,8^\circ$ e $26,6^\circ$ e do espinélio do aluminato de níquel na forma NiAl₁₀O₁₆ nos seguintes ângulos: $2\theta = 28,13^\circ$; $32,22^\circ$; $37,58^\circ$; $45,77^\circ$; $60,43^\circ$; $66,38^\circ$.

4.1.3 Análise térmicas (TG, DTG,DTA).

Após a impregnação do suporte catalítico pelo sal precursor, foram realizadas as análises termogravimétrica (TG), termogravimétrica derivada (DTG) e análise térmica diferencial (DTA), visando a determinação de perda de massa de água e de NO_2 , e a identificação da temperatura de decomposição do nitrato, respectivamente. Através da Figura 17 foram obtidos os seguintes resultados: 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.

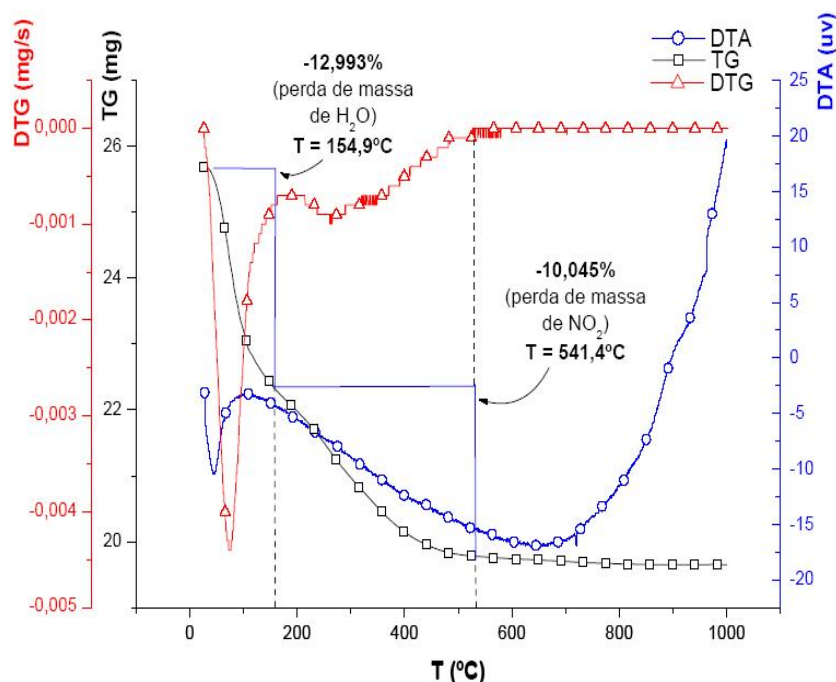


Figura 17: Análises de TG, DTG e DTA do precursor catalítico após impregnação com a solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

As análises térmicas feitas em amostras de catalisador tomadas após a reação, na faixa de temperatura de 923 a 1123 K, revelaram pequenas quantidades de carbono depositadas sobre a superfície do catalisador. As Figuras 18, 19, 20, 21 representa o resultado da análise termogravimétrica quando o catalisador foi submetido a uma temperatura de 923 K, 1023 K, 1073 K, 1123 K, observando-se uma massa de carbono de apenas 1,058; 1,270; 0; 0,842% respectivamente, medida logo após a perda de massa de água adsorvida devido a umidade que é de 3,295; 1,270; 2,460; 0,736% .

Tri-Reforma do Metano

As análises realizadas indicam que o processo de tri-reforma do metano apresenta eficiência em relação a capacidade de suprimir depósitos de carbono na superfície do catalisador.

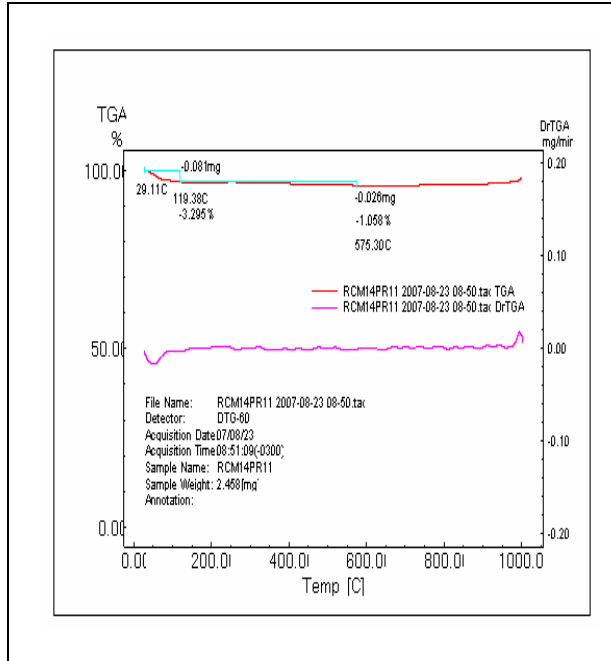


Figura 18: Análises de TG do catalisador após reação de tri-reforma do metano, Ni (5,75%)/ γ -Al₂O₃ 923K.

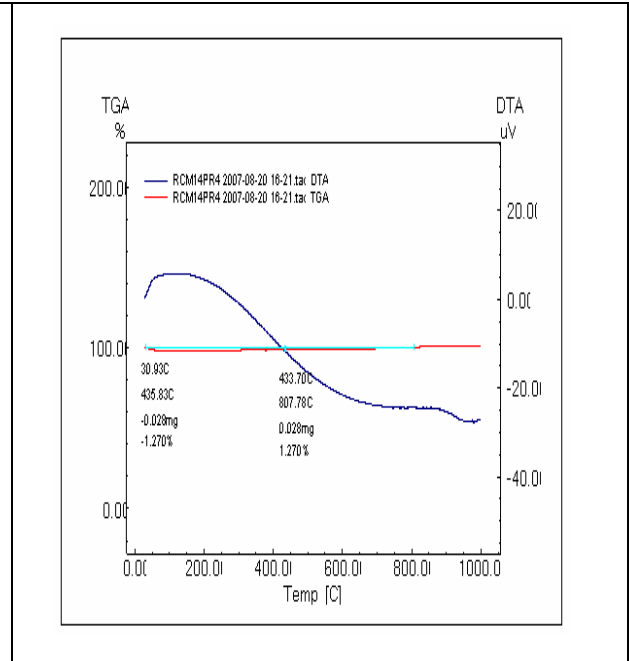


Figura 19: Análises de TG do catalisador após reação de tri-reforma do metano, Ni (5,75%)/ γ -Al₂O₃ 1023K.

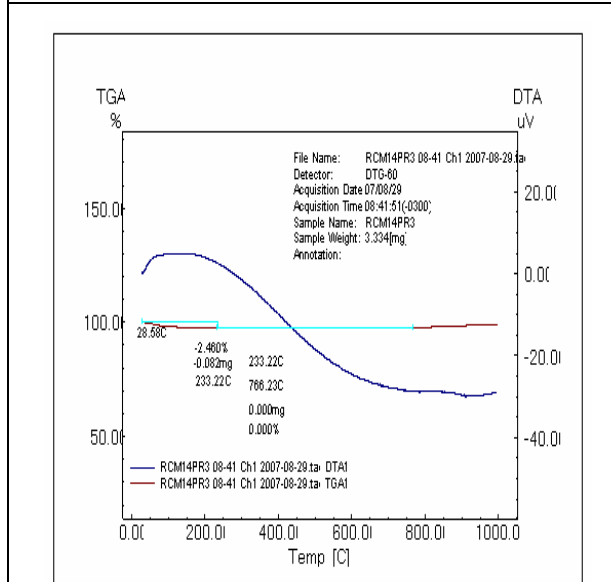


Figura 20: Análises de TG do catalisador após reação de tri-reforma do metano, Ni (5,75%)/ γ -Al₂O₃ 1073K.

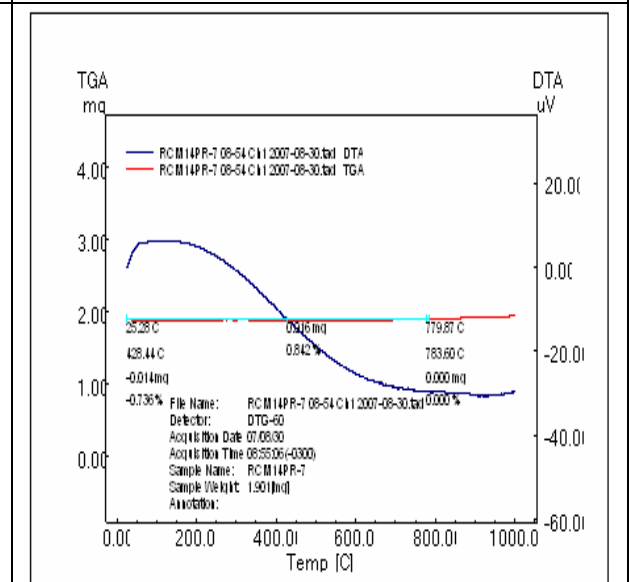


Figura 21: Análises de TG do catalisador após reação de tri-reforma do metano, Ni (5,75%)/ γ -Al₂O₃ 1123K.

4.1.4 Espectrofotometria de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Na seqüência das aplicações de caracterizações acompanhando-se a metodologia utilizada nas preparações foram realizadas medidas de espectroscopia de infravermelho. Os resultados destas análises estão representadas na Figura 22.

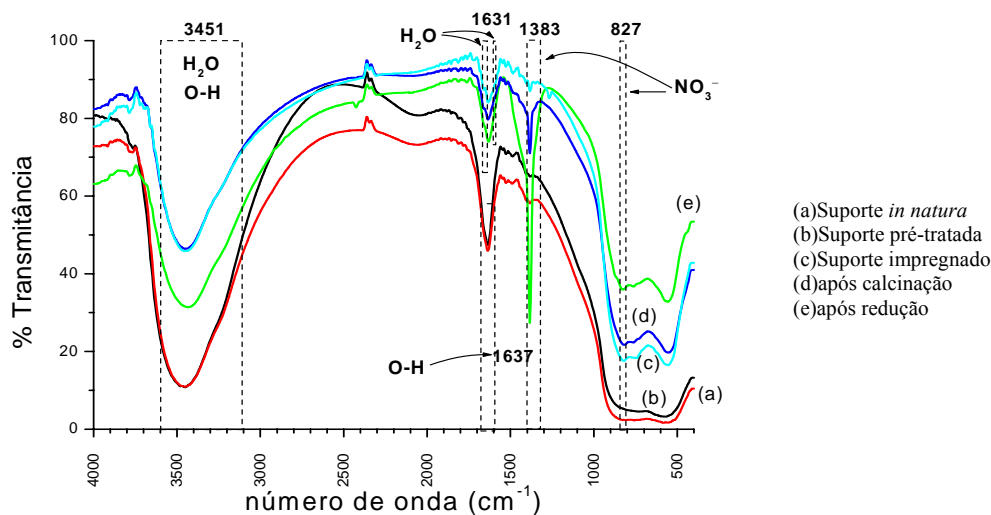


Figura 22: Espectros de absorção na região do infravermelho para as diferentes fases de preparação do catalisador de Ni/γ-Al₂O₃.

Segundo os espectros mostrado na Figura 22 é possível observar a presença de água de cristalização e de pontes de hidrogênio a 3451 e 1637 cm⁻¹ respectivamente. Identifica-se a diminuição da intensidade dos picos de água de cristalização à medida que se aproxima a fase final de preparação do catalisador. Podem-se observar também a presença de água superficial (1631 cm⁻¹) HO et al. (1995), de nitratos (1383 e 827 cm⁻¹) principalmente no suporte impregnado e calcinado em pequena quantidade, observações semelhantes foram feitas por MACIEL et al. (2007).

4.1.5 Determinação de diâmetro de poros e área superficial

Os resultados das medida de áreas superficiais das aluminas antes e após tratamento térmico e do catalisador calcinado e reduzido pelo método BET estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14 : Resultados da análise de BET e diâmetro de poros para as aluminas *in natura*, pré-tratada, calcinada e para o catalisador reduzido.

Material	Área de BET (m ² /g)	Diâmetro médio dos poros (Å)
Alumina <i>in natura</i>	226,10	68
Alumina pré-tratada	144,91	102
Catalisador Calcinado	104,75	125
Catalisador Reduzido	106,58	129

Os resultados das análises de áreas superficiais (BET) permitiram observar que houve uma diminuição das áreas superficiais das amostras analisadas em cada uma das fases de preparação. É possível observar uma diminuição elevada na área superficial do catalisador reduzido a 800°C em relação a alumina *in natura*, esta diminuição é devido à deposição do metal níquel no suporte, quando muitos microporos foram obstruídos.

4.1.6 Análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Recorrendo-se à microscopia eletrônica de varredura pôde-se fazer a verificação da morfologia dos catalisadores preparados.

No caso dos catalisadores de tri-reforma do metano buscou-se proceder à avaliação da influência e dos efeitos do coqueamento, desativação e decomposição térmica do material catalítico. Os resultados das análises estão mostrados nas Figuras 23, 24a, 24b, 24c.

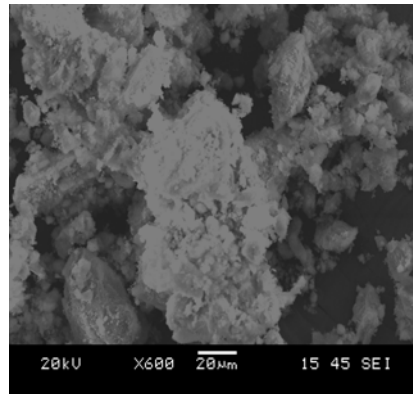
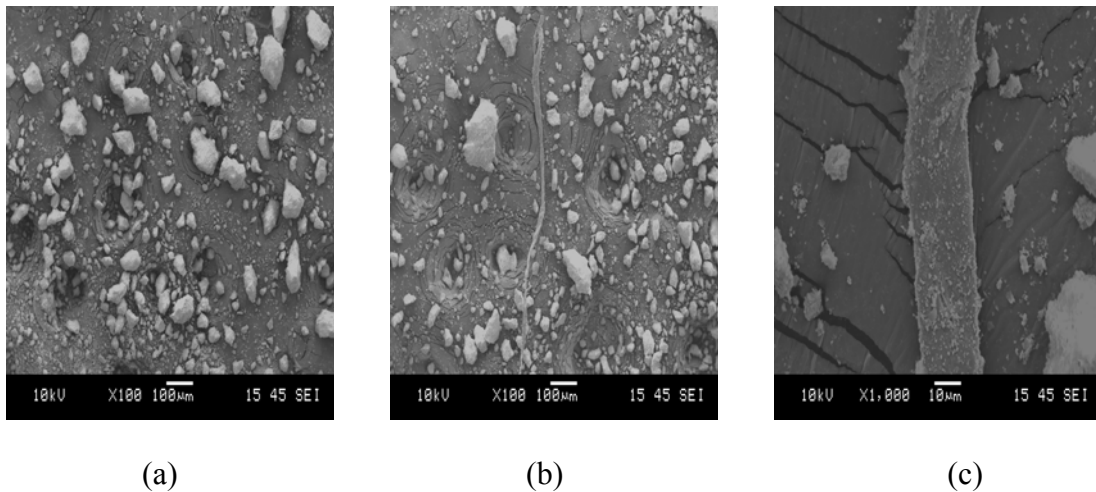


Figura 23: MEV-Catalisador Reduzido.



(a)

(b)

(c)

Figura 24: MEV-Catalisador após reação a 850°C (a) catalisador (b) presença dos *whiskers* de carbono (c) ampliação do *Whiskers* de carbono em 1000 vezes.

Pôde-se verificar através das microscopias representadas acima a presença de um raro filamento de carbono encontrado sobre a superfície do catalisador, denominado *whisker* de carbono.

4.1.7 Espectroscopia de raios-X por emissão de energia (EDS).

As análises de EDS das Figuras 25 e 26 fornecem a composição elementar do catalisador. Tais análises não são precisas devido ao fato que certos elementos são provenientes da preparação das amostras. Portanto os elementos de interesse são níquel e carbono, deve-se ressaltar que o valor indicado de carbono está superestimado uma vez que as amostras são depositadas numa fita deste material inseridas no microscópio eletrônico.

Entretanto, para fins de comparação do catalisador reduzido com aquele após reação, no processo de tri-reforma do metano, observou-se um aumento do percentual de carbono. Os resultados estão expressos conforme Tabela 15.

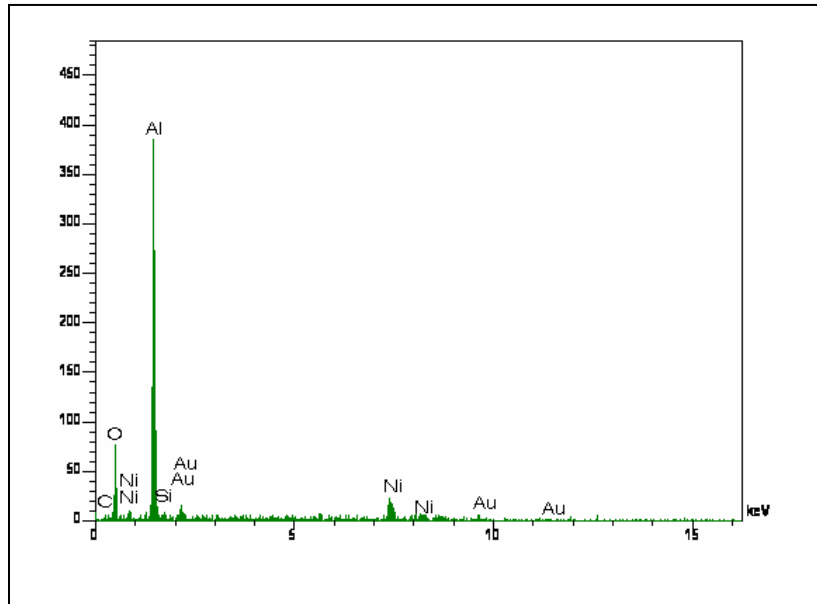


Figura 25: Análise de EDS para o catalisador reduzido a 1073K.

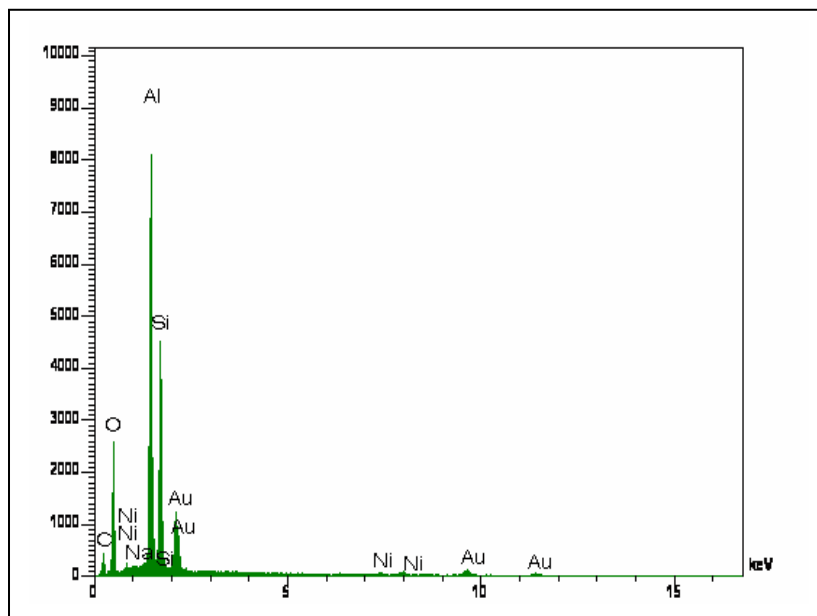


Figura 26: Análise de EDS para o catalisador após reação a 1123K.

Tabela 15: Composição por elemento do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃. Análise EDS.

Componente	% (Catalisador reduzido a 800°C)	% (Catalisador após a reação de Tri reforma do Metano a 850°C)
C	21,52	38,74
O	27,51	27,77
Al	29,05	14,21
Si	0,83	0,23
Ni	8,84	0,36

4.1.8 Análise elementar de carbono (CHN).

Os resultados obtidos segundo as análises elementares de carbono revelaram os seguintes valores relacionados na Tabela 16.

Tabela 16: Teores de carbono, nas amostras após a reação de tri-reforma do metano.

Temperatura de Reação (°C)	Carbono* (%)
650	0,30
700	0,31
750	0,36
800	0,34
850	0,31

*resultado em 2 mg de amostra

Os resultados apresentaram apenas traços de carbono, o que era de se esperar, em razão da adição tanto da água como do oxigênio. Estas interferências minimizaram os efeitos da deposição de carbono, identificados em reduzidos teores como “*Whiskers*” de carbono, portanto podemos observar que o processo se mostrou eficaz quanto a deposição de carbono sobre o catalisador.

4.2 Avaliação operacional do processo de tri-reforma

4.2.1 Efeito da adição do oxigênio na alimentação

O processo de tri-reforma do metano foi desenvolvido empreendendo-se experimentos, com operações que incluíram a influência dos efeitos da adição de oxigênio e água na alimentação do reator.

Os gráficos das Figuras 27, 28, 29, 30 mostram os efeitos da adição do oxigênio nas conversões de CH_4 e CO_2 e rendimentos de H_2 e CO . As variações na alimentação foram:

$\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,49:0,02$; $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,49:0,04$ $Q_{\text{TOTAL}}=1,17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

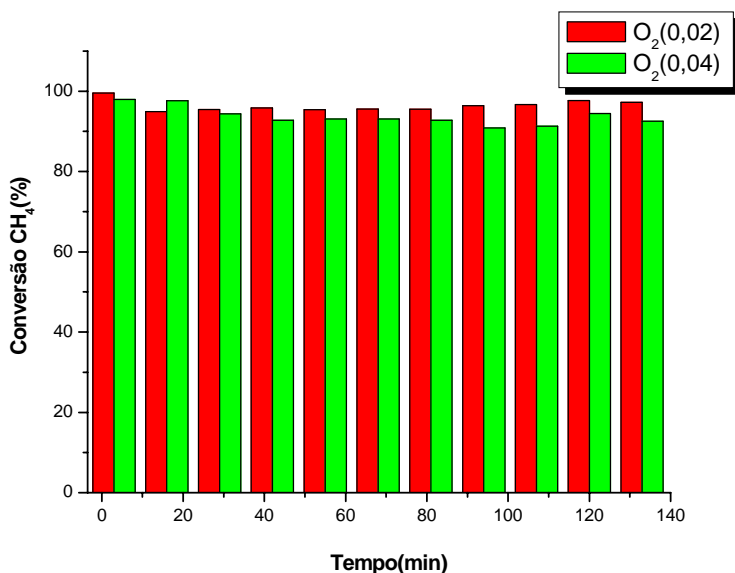


Figura 27: Processo de tri-reforma do metano. Efeito da adição do oxigênio na conversão do CH_4 . $\text{Ni}(5,75\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1123K, $1,17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, 1 bar.

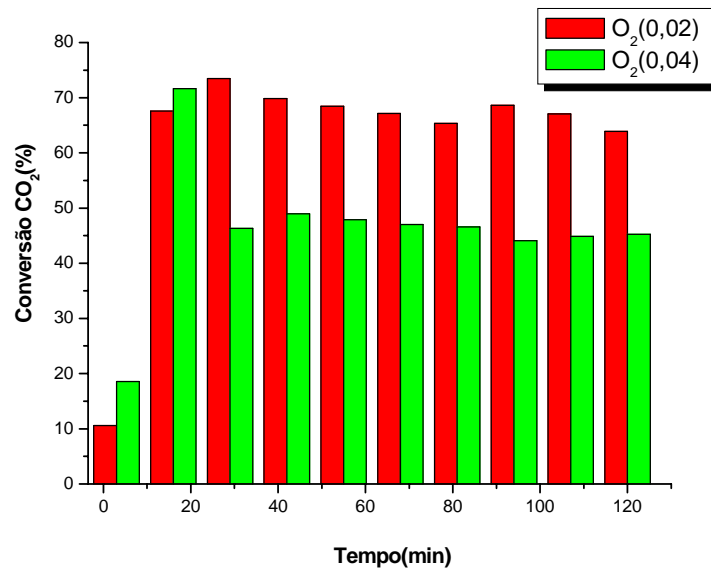


Figura 28: Processo de tri-reforma do metano. Efeito da adição do oxigênio na conversão do CO₂. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar.

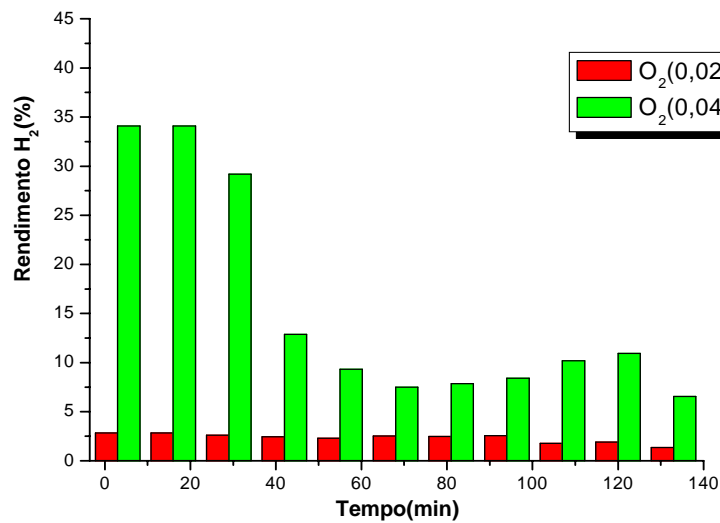


Figura 29: Processo de tri-reforma do metano. Efeito da adição do oxigênio no rendimento do H₂. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar.

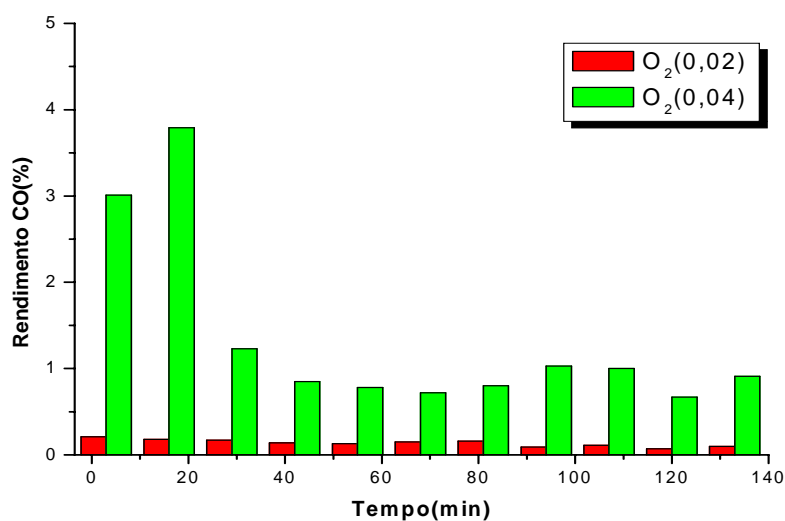


Figura 30: Processo de tri-reforma do metano. Efeito da adição do oxigênio no rendimento do CO. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s, 1 bar.

Com a redução do teor de oxigênio na relação de alimentação foi possível observar uma elevação na conversão do metano situando-se em torno de 97,00% e 93,60% conforme Figura 27. Em relação ao CO₂ se observa que para menores quantidade de O₂ obtém-se aumento de sua conversão, nos níveis de 66,53% e 47,35% conforme Figura 28. Indica-se que para aumentar a conversão do CH₄ e do CO₂ deve-se ter menos oxigênio na alimentação. Em relação ao rendimento de H₂ foram atingidos 1,72% e 9,93%, em função das quantidades respectivas de O₂ adicionadas. Rendimentos de CO foram obtidos entre 0,09% e 0,94% para menor e maior quantidade de O₂ adicionadas. Assim de uma maneira geral, baixos níveis do oxigênio alimentado, proporciona conversões elevadas dos reagentes, maiores quantidades de O₂ conduzem a mais elevados rendimentos H₂ e CO conforme Figuras 29 e 30.

4.2.2 Evoluções das concentrações dos componentes reacionais

As reações do processo de tri-reforma catalítica do metano na presença do catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃ foram operadas em um micro-reator de quartzo (923K a 1123K; $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s), com relação de alimentação de CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, evidenciaram segundo análises GC-online a presença dos reagentes e principais produtos (H₂ e CO) envolvidos. Na Figura 31, as evoluções das concentrações estão expressas em função do tempo de operação na temperatura de 1123K. Resultados referentes às demais temperatura de operação encontram-se no Anexo III.

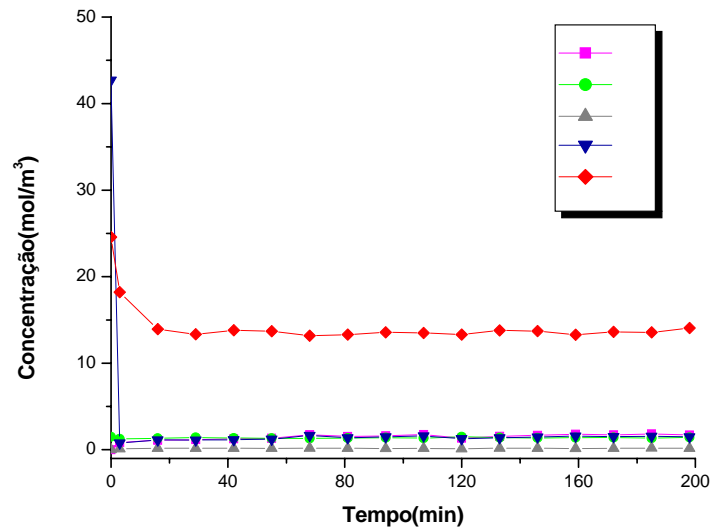


Figura 31: Processo de tri-reforma do metano. Evolução dos componentes da reação.

Catalisador de Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, 1123K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s,

CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.

Observa-se na Figura 31, a evolução dos componentes reacionais tendo-se atingido o estado estacionário a partir de 40 minutos de operação, mantidas a mesmas condições de pressão, temperatura e composição de alimentação. No início da reação observam-se o comportamento decrescente dos reagentes e crescente do produtos.

4.2.3 Efeito da vazão de alimentação

Nas Figuras 32 e 33 estão destacadas os efeitos das vazões totais de alimentação sobre as evoluções das concentrações efluentes dos reagentes na temperatura de 1123K.

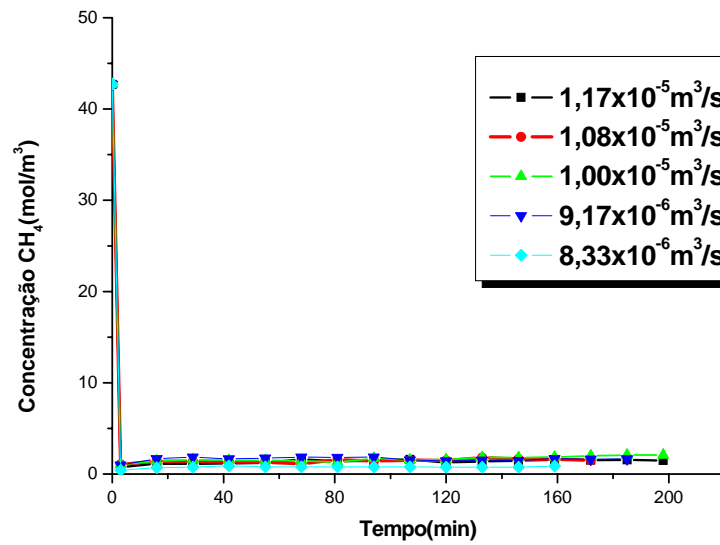


Figura 32: Processo de tri-reforma do metano. Efeito da vazão de alimentação sobre a evolução da concentração do metano. Catalisador de Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, 1123K
 CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04,1 bar.

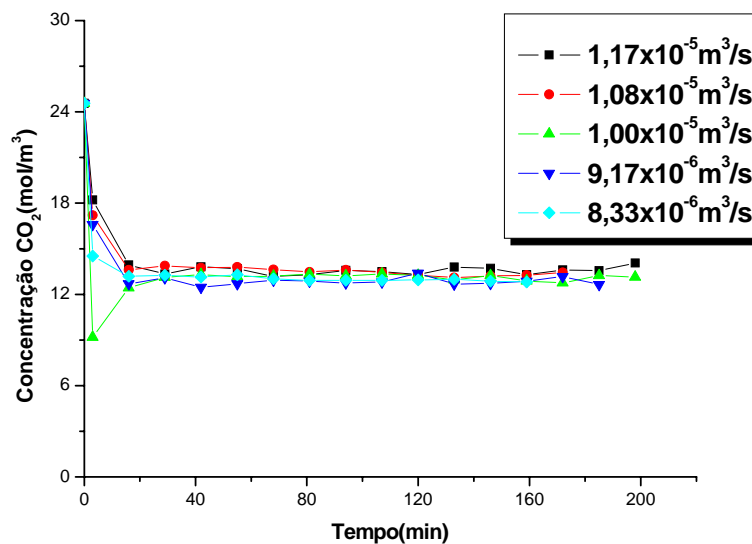


Figura 33: Processo de tri-reforma do metano. Efeito da vazão de alimentação sobre a evolução da concentração do dióxido de carbono. Catalisador de Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, 1123K, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04,1 bar.

As evoluções das Figuras 32 e 33, indicam que os efeitos das vazões de alimentação, vão no sentido de que consumos maiores de reagentes são favorecidos com menores vazões de alimentação, ou seja maiores tempos de contato.

4.2.4 Efeito da temperatura sobre a conversão, seletividade e rendimento

O efeito da temperatura sobre as conversões molares, seletividade e rendimentos para os reagentes e produtos, nas operações de tri-reforma foram calculadas segundo as definições:

$$X_i = \frac{C_i^0 - C_i}{C_i^0} \times 100; \quad i = CH_4, CO_2 \quad (4)$$

$$S_j = \frac{C_i}{\sum C_{\text{produtos}}} \times 100; \quad j = H_2, CO \quad (5)$$

$$R_{H_2} = \frac{n_{H_2(\text{produtos})}}{n_{CH_4(\text{reagentes})} + n_{H_2O(\text{reagentes})}} \quad (6)$$

$$R_{CO} = \frac{n_{CO(\text{produtos})}}{n_{CH_4(\text{reagentes})} + n_{CO_2(\text{reagentes})}} \quad (7)$$

As grandezas definidas foram estimadas para níveis estacionários de concentração dos reagentes e produtos nas cinco temperaturas de operações praticadas.

As Figuras 34, 35, 36, mostram os resultados obtidos:

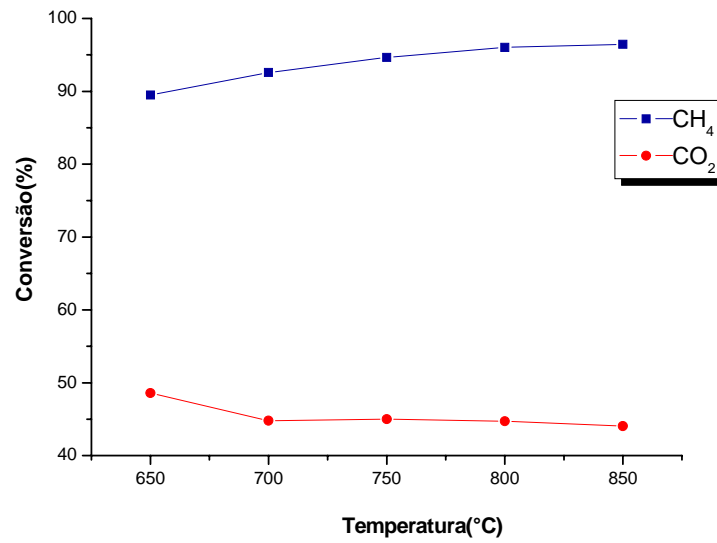


Figura 34: Processo de tri-reforma do metano. Avaliação da Conversão. Efeito da temperatura. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.

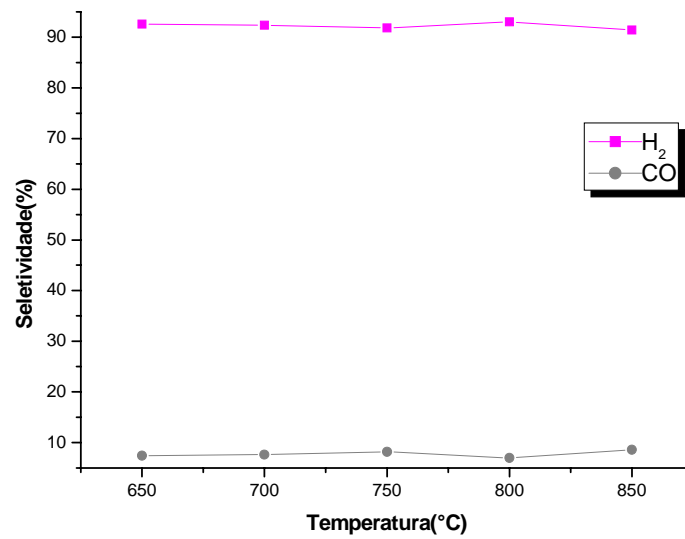


Figura 35: Processo de tri-reforma do metano. Avaliação da Seletividade. Efeito da temperatura. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.

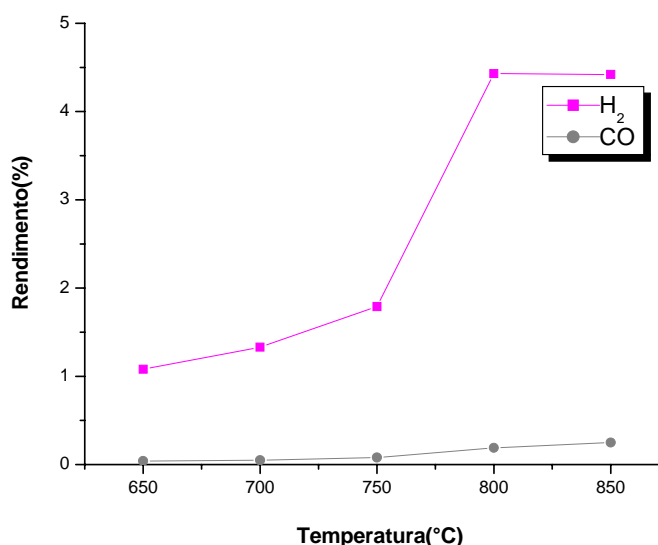


Figura 36: Processo de tri-reforma do metano. Avaliação do Rendimento. Efeito da temperatura. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.

Na Figura 34 destaca-se o aumento da conversão do metano, favorecida com o aumento da temperatura. A 1123K se atingiu seu ponto máximo de 96,44% no regime estacionário. Em contrapartida, a conversão do dióxido de carbono não segue uma mesma tendência, ou seja praticamente permanece estável em torno de 45,41%, haja vista que no processo de tri-reforma além da introdução do CO₂ na alimentação o mesmo é produzido pela combustão do metano. A Figura 35 mostra os efeitos da temperatura sobre as seletividades dos principais produtos formados H₂ e CO. Estas se mantiveram estáveis em função da temperatura variando de forma sutil no intervalo de 91,39% a 92,55 % para o H₂ e de 7,45% a 8,61% para o CO, no regime estacionário.

Na Figura 36, evidenciaram-se os efeitos da temperatura sobre os rendimentos dos produtos H₂ e CO no processo de tri-reforma do metano. O rendimento máximo para H₂ atingiu cerca de 4,4% e para CO aproximou-se de 0,25% a 1123K.

Explicações buscando identificar os motivos pelos quais tais rendimentos foram em níveis baixos mostraram que:

-Nas reações do processo de tri-reforma do metano ocorre a reação paralela reversa water gás-shift ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$), consumindo o H₂ produzido, conseqüentemente diminuindo o seu o rendimento (HONG-TAO et al. 2007);

-Estudos feitos por AMIN et al. (2005), sobre reforma do metano com CO₂, concluíram que a RWGS é predominante na temperatura de 1000K. Portanto com o aumento

da temperatura acima dos 1000K o efeito da RWGS pode ser suprimido. Logo maiores conversões e rendimentos podem ser esperados.

Partindo deste princípio foram feitas análises do comportamento da reação quando submetida a uma temperatura de 1223K e os novos rendimentos obtidos foram 37,04% de H₂ e 4,99% de CO (Figura 37). As conversões de metano e dióxido de carbono foram 97,35% e 46,75% respectivamente (Figura 38).

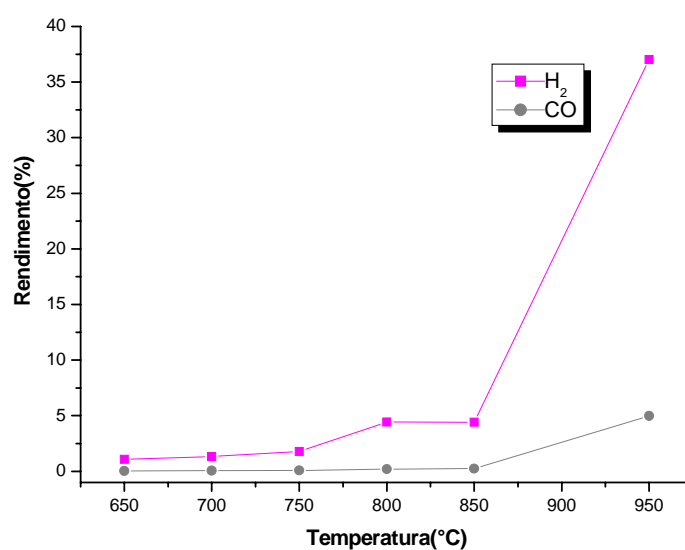


Figura 37: Processo de tri-reforma do metano. Avaliação da presença da RWGS no rendimento. Elevação da temperatura a 1223K. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃,
CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04,1 bar.

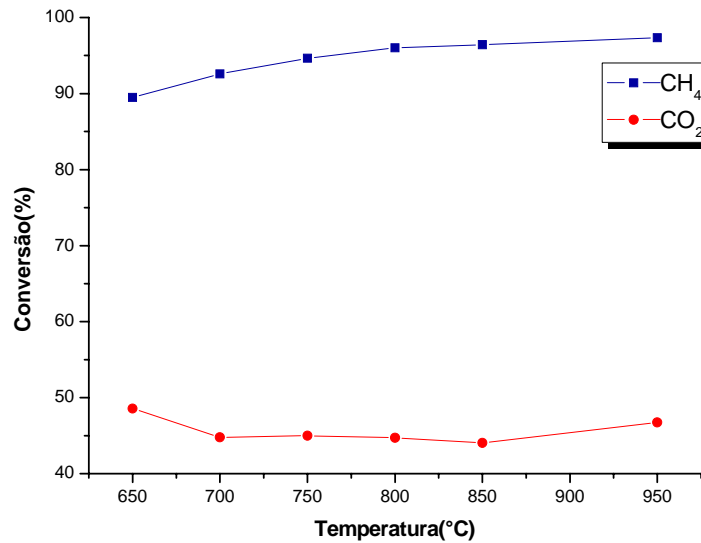


Figura 38: Processo de tri-reforma do metano. Avaliação da presença da RWGS na conversão dos reagentes. Elevação da temperatura a 1223K. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04,1 bar.

Com base nos ensaios, com destaque para operações a 1223K, observaram-se indicações de que o controle sobre a participação da RWGS é um fator primordial na evolução dos rendimentos dos produtos no processo de tri reforma do metano.

4.2.5 Efeito do tempo de contato.

Nas operações seqüenciadas por evoluções até os tempos estacionários de concentração dos reagentes e produtos foram testadas cinco vazões, consolidando cinco tempos de contato.

O efeito do tempo de contato foi analisado na temperatura mais elevada de 1123K, cujos perfis estacionários estão representados nas Figuras, 39, 40, 41, 42. As Tabelas 17 e 18 nos mostram as concentrações molares na alimentação e no regime estacionário.

Tabela 17: Concentrações molares totais na alimentação do reator para o processo de tri-reforma do metano.

Componentes	T = 1123K
C_{CH_4} (mol/m ³)	42,71
C_{CO_2} (mol/m ³)	24,56
$C_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol/m ³)	4,54
C_{O_2} (mol/m ³)	1,49

Tabela 18: Concentrações molares no regime estacionário do processo de tri-reforma do metano a 1123K.

τ (kg _{cat} .s/m ³)	C_{CH_4} (mol/m ³)	C_{CO_2} (mol/m ³)	$C_{\text{H}_2\text{O}}$ (mol/m ³)	C_{O_2} (mol/m ³)	C_{H_2} (mol/m ³)	C_{CO} (mol/m ³)
8,57	1,52	13,74	4,72	1,39	1,75	0,16
9,23	1,59	13,20	4,57	1,29	1,85	0,18
10,00	2,04	13,04	5,13	1,13	2,03	0,18
10,91	1,65	12,89	5,53	1,06	1,53	0,18
12,00	0,80	12,89	5,37	1,44	1,06	0,09

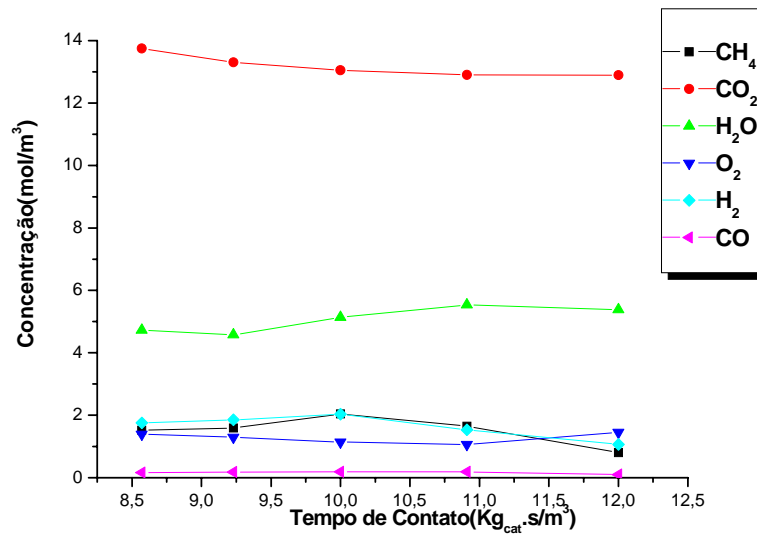


Figura 39: Processo de tri-reforma do metano. Perfis estacionários das concentrações em função do tempo de contato. 1123K. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.

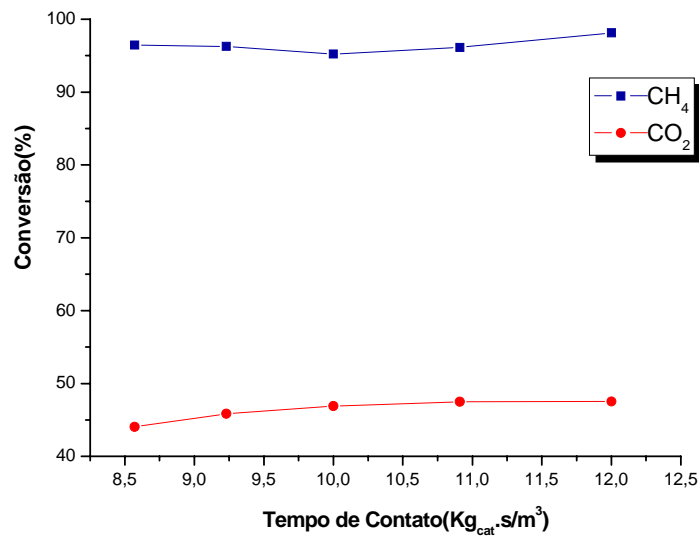


Figura 40: Processo de tri-reforma do metano. Perfis estacionários da conversão do CH₄ e CO₂ em função do tempo de contato. 1123K. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.

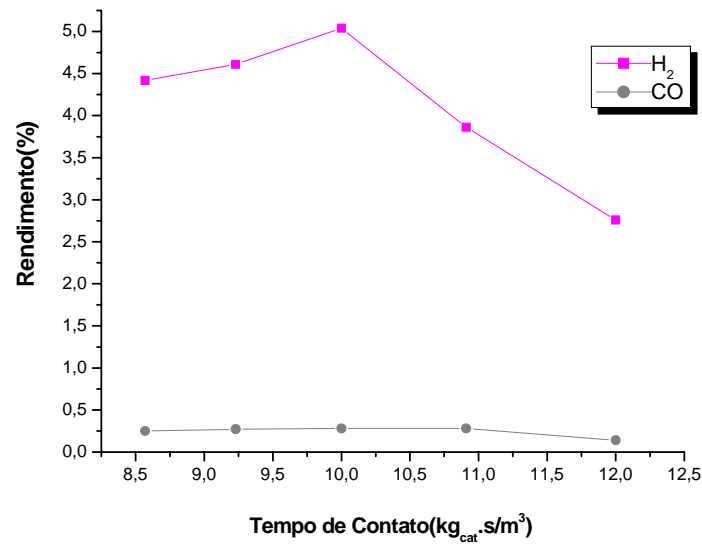


Figura 41: Processo de tri-reforma do metano. Perfis estacionários do Rendimento de H₂ e CO em função do tempo de contato. 1123K. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃,
CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04,1 bar.

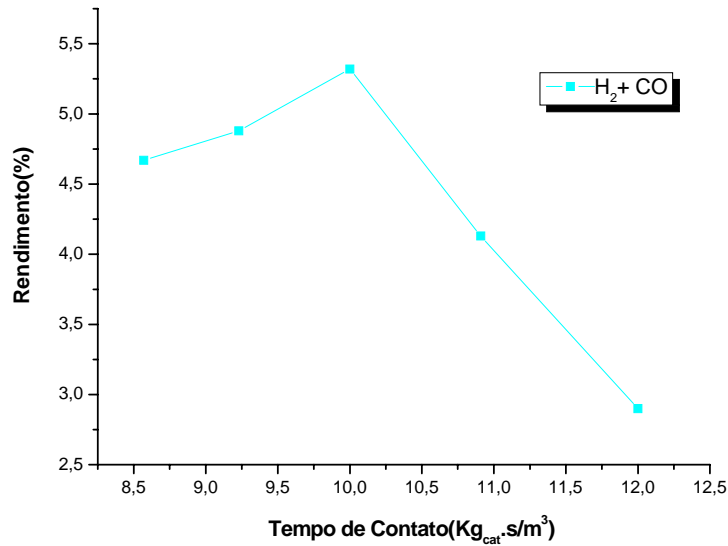


Figura 42: Processo de tri-reforma do metano. Perfis estacionários do Rendimento do Gás de síntese em função do tempo de contato. 850°C. Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃,
CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04,1 bar.

A Figura 39, nos mostra que operações com maiores tempo de contato favorecem o consumo de reagentes.

Na Figura 40, em relação ao tempo de contato, observam-se para as conversões do metano e do dióxido de carbono, uma tendência de elevação com o tempo de contato chegando-se aos seus máximos de 98,12% e 47,52%, respectivamente nos maiores tempos de contato. Nas Figuras 41 e 42 podemos observar os perfis de rendimentos em H₂, CO e gás de síntese, do processo de tri-reforma do metano. Verifica-se inicialmente, um aumento dos rendimentos, decaindo em seguida, nos maiores tempos de contato. Esta queda no rendimento é explicada devido o fato do catalisador perder sua atividade, caracterizando possível desativação.

4.2.6 Balanço de massa experimentais a partir da reação de tri reforma do metano.

Para fins de controle quantitativo do processo procedeu-se o cálculo dos balanços de massa das correntes gasosas afluentes e efluentes do reator.

Através destes balanços materiais experimentais descritos na Tabela 19 foi possível verificar que há uma tendência do processo para a formação de água e carbono. Parte significativa do carbono é consumido, segundo as análises de termogavimetria gerando portanto dióxido de carbono, o que se constata pelo mecanismo da reação global da tri-reforma do metano, considerando que as mesmas se completam. (Equação 10, Tabela 20).

O objetivo do balanço de massa é calcular a formação de água no efluente do reator haja vista a mesma não pode ser analisada via cromatografia gasosa.

Tabela 19: Balanço de massa experimental a partir da reação de tri-reforma do metano
 $T= 1123\text{K}$. $V=1,17 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ Ni(5,75%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04, 1 \text{ bar}$.

Balanço Mássico Global (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	1,50	0,00	42,71	24,57	4,55	0,00	73,33	0,00
SAI	1,75	1,40	0,17	1,52	13,75	N.A.	N.A.	18,58	54,74
Balanço Mássico de Carbono (g/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	0,00	0,00	32,03	6,70	0,00	0,00	38,73	0,00
SAI	0,00	0,00	0,07	1,14	3,75	0,00	N.A.	4,96	33,77
Balanço Mássico de Hidrogênio (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	0,00	0,00	10,68	0,00	0,50	0,00	11,18	0,00
SAI	1,75	0,00	0,00	0,38	0,00	N.A.	0,00	2,13	9,05
Balanço Mássico de Oxigênio (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	1,50	0,00	0,00	17,87	4,04	0,00	23,41	0,00
SAI	0,00	1,40	0,09	0,00	10,00	N.A.	0,00	11,49	11,92

Dos balanços de massa expressos na Tabela 19 pode-se indicar o seguinte:

-concentração global de componentes não analisados (carbono, água), totalizando 54,74 mol/m³;

-concentração de carbono não analisado: 33,77 mol/m³;

-diferença total não analisados - carbono não analisado: $54,74 - 33,77 = 20,97 \text{ mol/m}^3$;

Valor devendo corresponder à água efluente não analisada;

-concentração de água não analisada calculada via balanço de hidrogênio: 9,05 mol/m³;

-concentração de água não analisada calculada via balanço de oxigênio: 11,92 mol/m³;

-concentração total de água não analisada: $9,05 + 11,92 = 20,97 \text{ mol/m}^3$;

Os demais balanços para as demais vazões encontram-se no ANEXO IV.

4.2.7 Relação H_2/CO no processo de tri reforma do metano.

O uso potencial do gás de síntese indica a necessidade de se avaliar a relação de H_2/CO . Os resultados obtidos em função da temperatura e do tempo de contato em termos desta razão estão descritos nas Figuras 43 e 44. Foram observadas razões menores que a unidade ou seja, $H_2/CO < 1$, orientando o produto obtido às aplicações na produção de hidrocarbonetos líquidos via síntese de Fischer-Tropsch e para a produção de compostos oxigenados conforme descreve LARENTIS et al. (2001).

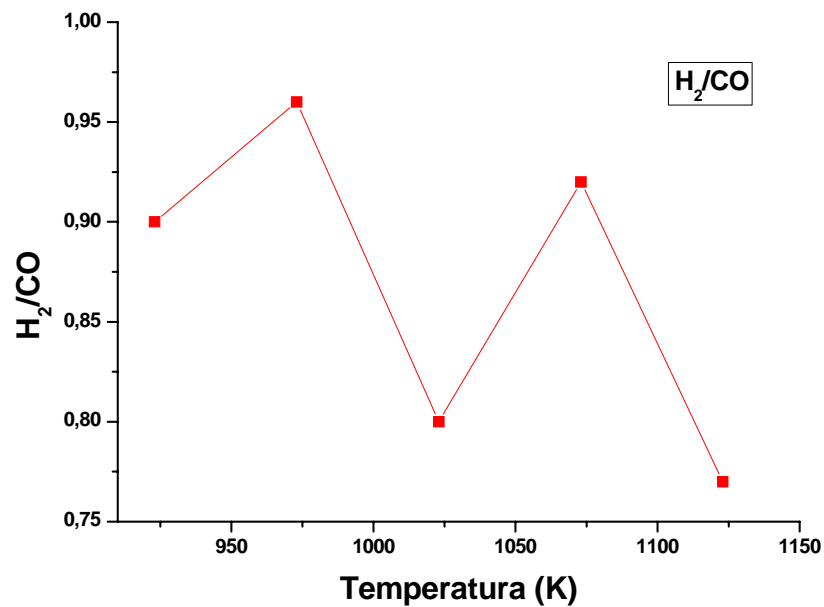


Figura 43: Processo de tri-reforma do metano. Razões de H_2/CO em função da temperatura.

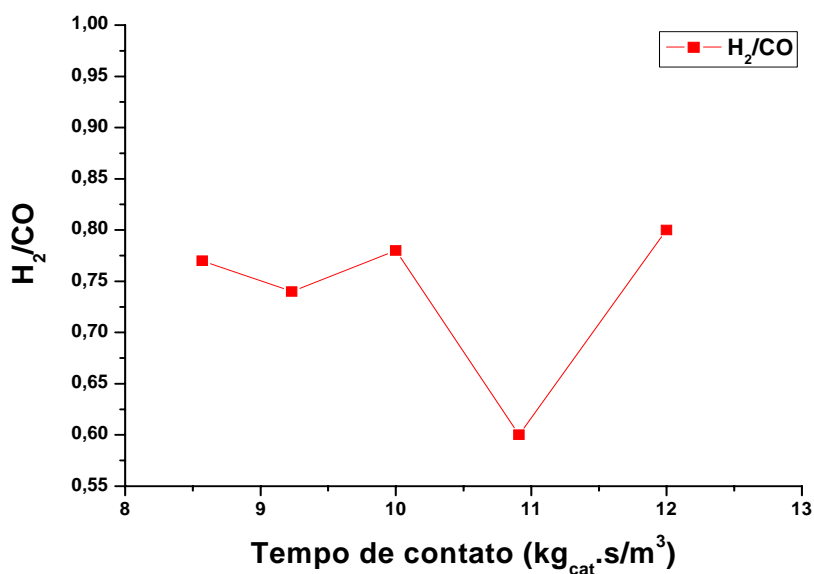


Figura 44: Processo de tri-reforma do metano. Razões de H_2/CO em função do tempo de contato.

4.3 AVALIAÇÕES CINÉTICAS E MODELAGEM MATEMÁTICA DAS OPERAÇÕES DE TRI-REFORMA DO METANO

4.3.1 Expressões de taxas de reações.

Tomando como base as evidências experimentais obtidas nas operações de reforma do metano, etapas de reações foram estabelecidas como parte do mecanismo do processo dando origem a propostas de expressões de taxas de reações em termos dos componentes presentes.

A inserção destas taxas de reação nas equações de balanço de massa, conduziu à formulação do modelo para prever o comportamento do processo.

Baseados nos resultados das análises cromatográficas dos efluentes do reator de leito fixo foi possível identificar as etapas que constituem o mecanismo do processo de tri-reforma do metano. Nas Tabelas 20 e 21 estão relacionadas essas etapas.

Tabela 20: Etapas propostas para o processo de reação na tri-reforma do metano.

Eq	ETAPAS DE REAÇÕES	ΔH_{298}^0 (kJ/mol)	PROCESSO	TIPO
1	$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	247	Catalítico	TRM
2	$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	206	Catalítico	TRM
3	$\text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	-36	Catalítico	TRM
4	$\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	-802	Catalítico	TRM
5	$\text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$	75	Catalítico	DTM
6	$2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	-171	Não Catalítico Heterogêneo	RB
7	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	34	Não Catalítico Homogêneo	RWGS
8	$\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$	131	Não Catalítico	RC
9	$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$	-394	Não Catalítico	RC
10	$5\text{CH}_{4(g)} + 7/2\text{O}_{2(g)} \leftrightarrow 9\text{H}_{2(g)} + 4\text{CO}_{(g)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$			RG

Tendo em vista a representação do comportamento cinéticos do processo, as etapas propostas foram aquelas de 1 a 7, com as etapas de 1 a 4 condensadas em uma única etapa. Identificando-se uma predominância das reações de oxidação, a representação do processo se resumiu nas seguintes reações descritas na Tabela 21.

Tabela 21 – Etapas constituintes do modelo cinético.

Eq	ETAPAS DE REAÇÕES	ETAPA	TIPO	TAXA
4'	$\text{CH}_{4(g)} + 5/8 \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + 7/4 \text{H}_{2(g)} + \frac{1}{4} \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Catalítica	TRM	r1
5	$\text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$	Catalítica	DTM	r2
6	$2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	Não Catalítica Heterogênea	RB	r3
7	$\text{CO}_{2(g)} + \text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	Não Catalítica Homogênea	RWGS	r4

A partir das etapas de reações propostas para o mecanismo do processo foram indicadas expressões de taxas de reações para descrever os comportamentos cinéticos dos componentes participantes do processo.

Nas proposições colocadas foram admitidas as seguintes hipóteses:

- nas etapas 4' e 5 ocorrem adsorções do metano; o metano se apresenta nas etapas 4' e 5, seguindo o modelo de Langmuir-Hinshelwood;
- a reação de Boudouard (etapa 6) é não-catalítica heterogênea;
- a reação reversa de água gás-shift (etapa 7) é não-catalítica homogênea.

A seguir na Figura 45, propõe-se um diagrama para as reações envolvidas no processo de tri-reforma do metano:

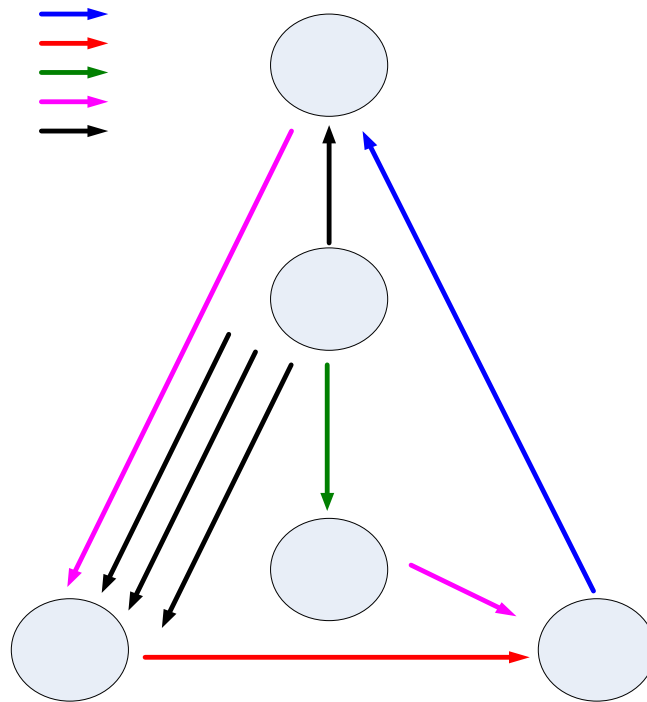


Figura 45 – Diagrama de etapas de reações envolvidas no processo de tri-reforma do metano.

4.3.2 Taxas de reações.

As taxas de reação para cada etapa assim se expressam:

$$\text{Etapa 4': } r_1 = \frac{k_1 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2})^2} \quad (8)$$

$$\text{Etapa 5: } r_2 = \frac{k_2 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}}{1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}} \quad (9)$$

$$\text{Etapa 6: } r_3 = k_3 C_{\text{CO}}^2 \quad (10)$$

$$\text{Etapa 7: } r_4 = k_4 \left(C_{\text{H}_2} C_{\text{CO}_2} - \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (11)$$

As taxas globais para cada componente do processo de tri reforma do metano, com base nas taxas das etapas de reação propostas resultam:

$$r_{\text{C H}_4} = -r_1 - r_2 \quad (12)$$

$$r_{\text{C O}_2} = r_3 - r_4 \quad (13)$$

$$r_{\text{H}_2} = \frac{7}{4}r_1 + 2r_2 - r_4 \quad (14)$$

$$r_{\text{C O}} = r_1 - 2r_3 + r_4 \quad (15)$$

4.3.3 Modelagem matemática do processo de tri-reforma do metano em reator de leito fixo.

O comportamento estacionário observado em micro-reator de leito fixo para cada componente foram expressos segundo as equações de balanço para os componentes, CH₄, CO₂,

H₂, CO, através da equação: $-\frac{dC_i}{d\tau} + r_i = 0$, com $\tau = W/Q$. (estado estacionário)

As condições iniciais foram: $\tau = 0$, $C_i = C_{i0}$ (reagentes) e $C_i = 0$ (produtos). Portanto, as equações diferenciais do balanço para os componentes são expressas a seguir:

$$\frac{dC_{\text{CH}_4}}{d\tau} = -\frac{k_1 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2})^2} - \frac{k_2 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}}{1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}} \quad (16)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}_2}}{d\tau} = k_3 C_{\text{CO}}^2 - k_4 \left(C_{\text{H}_2} C_{\text{CO}_2} - \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (17)$$

$$\frac{dC_{\text{H}_2}}{d\tau} = \frac{7}{4} \cdot \frac{k_1 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2})^2} + 2 \cdot \frac{k_2 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}}{1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4}} - k_4 \left(C_{\text{H}_2} C_{\text{CO}_2} - \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (18)$$

$$\frac{dC_{\text{CO}}}{d\tau} = \frac{k_1 K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} \cdot K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4} C_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2} C_{\text{O}_2})^2} - 2 \cdot k_3 C_{\text{CO}}^2 + k_4 \left(C_{\text{H}_2} C_{\text{CO}_2} - \frac{C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{eq}}} \right) \quad (19)$$

As equações do sistema identificadas de 16 a 19 foram resolvidos mediante aplicação do método numérico Runge Kutta de 4º ordem, com recorrência ao aplicativo Matlab,

fornecendo as evoluções das concentrações dos componentes do processo, efluentes do reator de leito fixo.

4.3.4 Validação do modelo formulado para tri-reforma do metano.

O modelo formulado, segundo o mecanismo sugerido pelas evidências experimentais, teve suas equações sujeito às soluções em termos dos tempos de contato.

Ajustes preliminares, segundo um método diferencial aplicado a todas as equações, emitiram valores de inicialização dos parâmetros cinéticos e de adsorção. Estes convergiram para os valores finais responsáveis pelas validações.

Com base na resolução dos sistema de equações diferenciais (Equações 16,17,18,19), as evoluções dos componentes do processo de tri-reforma do metano foram comparadas aos correspondentes resultados experimentais da concentração na temperatura de 1123K, em termos das concentrações dos componentes efluentes do micro-reator de quartzo.

As Figuras 46 e 47 retratam a comparação de valores experimentais com aqueles para o modelo adotado para os reagentes CH_4 e CO_2 e os produtos principais H_2 e CO .

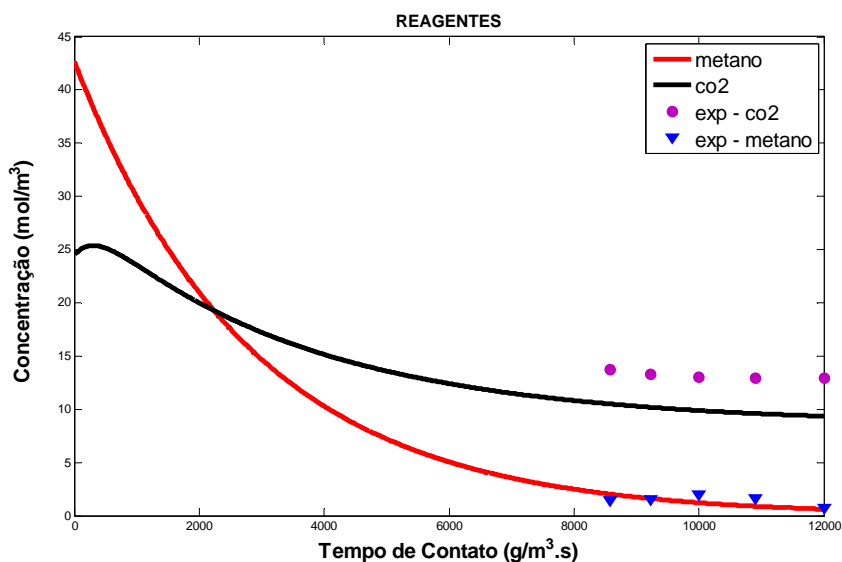


Figura 46: Validação do modelo proposto na tri-reforma do metano. Concentração dos reagentes em função do tempo de contato a 1123K, 1 bar, $\text{Ni}(5,75\%)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$

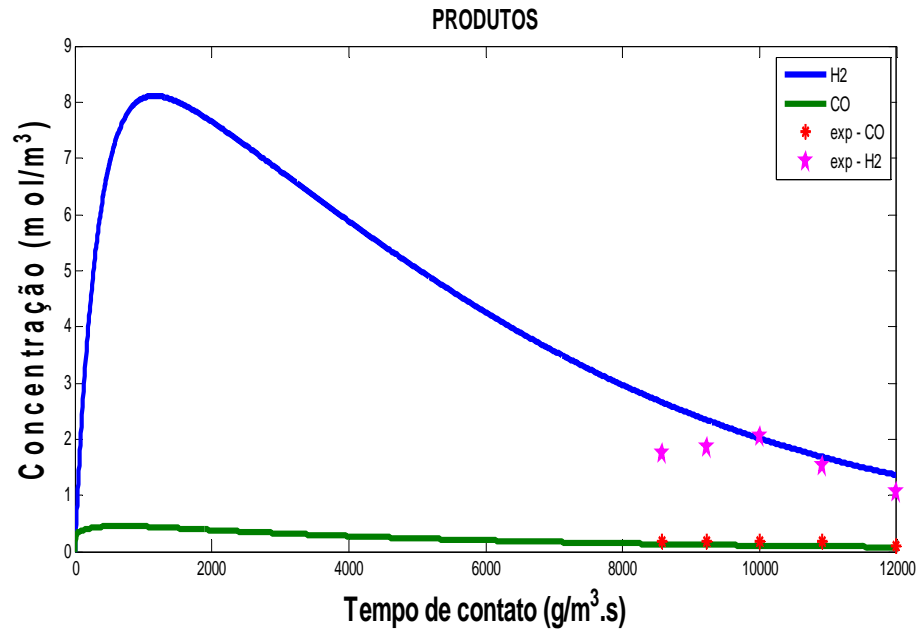


Figura 47: Validação do modelo proposto na tri-reforma do metano. Concentração dos produtos em função do tempo de contato a 1123K, 1bar, Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04

Os valores das constantes cinéticas e adsorção de cada etapa de reação envolvidas no modelo estão expressas na Tabela 22:

Tabela 22: Parâmetros cinéticos e de adsorção no processo de tri reforma do metano. Catalisador Ni(5,75%)/ γ -Al₂O₃; T = 1123K , P = 1 bar.

PARÂMETROS	1123K
$k_1(\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$	$1,21 \times 10^{-1} \pm 0,03$
$k_2(\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$	$3,91 \times 10^{-4} \pm 0,01$
$k_3(\text{m}^3/\text{mol}\cdot\text{g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$	$7,32 \times 10^{-2} \pm 0,01$
$k_4(\text{mol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{s})$	$1,00 \times 10^{-4} \pm 0,01$
$K_{\text{CH}_4}(\text{m}^3/\text{mol})$	$2,93 \times 10^{-3} \pm 0,02$
$K_{\text{O}_2}(\text{m}^3/\text{mol})$	$3,53 \times 10^5 \pm 0,03$
K_{eq}	$1,07 \pm 0,03$

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Para estudar o processo de reforma do metano, empregou-se metodologia de associação de reações de reforma em presença de um catalisador de níquel. Foram combinadas etapas de reforma a vapor d'água, reforma seca com dióxido de carbono e oxidações, via alimentações do metano com dióxido de carbono, água e oxigênio. Operações realizadas, denominadas de processamentos de tri-reforma do metano, foram executadas no sentido da produção de gás de síntese, como formas de valorização química do gás natural.

Catalisadores suportados de níquel (5,75% em massa), preparados e caracterizados, foram avaliados no processo de tri-reforma do metano indicando atividades, estabilidades térmicas e resistência à formação de coque. Razões H_2/CO inferiores à unidade, determinadas experimentalmente, orientam as utilizações do processo para diversas aplicações, praticadas entre 923K e 1123K, e 1 bar.

As formulações dos sistema de níquel elaboradas mostraram, além do níquel metálico, a presença do espinélio de aluminato de níquel ($NiAl_{10}O_{16}$). Apenas traços de carbono ou de resíduos carbonáceos foram detectados no sistema pós-reação, evidenciando que o processo se mostrou eficaz quanto a não formação de coque.

As avaliações operacionais conduzidas na presente pesquisa, sob influências da vazão da fase gasosa e da temperatura mostraram os seguintes desempenhos:

- conversões máximas de metano em torno de 96,44% e de dióxido de carbono de 45,41%, a 850°C;
- rendimentos máximos obtidos a 850°C para H_2 de 4,4% e CO de 0,25%;
- altas seletividades para H_2 , variando entre 91,39% e 92,55% e para CO entre 7,45% a 8,61%, a 850°C;

A composição da alimentação teve seus efeitos ressaltados segundo as presenças da água e do oxigênio, identificando-se que:

- a ocorrência da reação *RWGS* consome hidrogênio diminuindo seu rendimento no processo a 850°C, com um pouco de compensação pelo aumento da temperatura; os rendimentos de H_2 aumentaram para 37,04% e os de CO para 4,99% quando se operou em níveis mais altos, a 950°C;
- a adição do oxigênio conduziu a maiores conversões de metano e dióxido de carbono, 97,00% e 66,53%, respectivamente; estas conversões foram compatíveis com maiores rendimentos de H_2 e CO.

Quantificações do processo foram elaboradas, colocando-se proposições de taxas de reação para descrição das evoluções cinéticas dos componentes envolvidos, buscando-se apoiá-las, em um esquema reacional baseado nas seguintes etapas de reação:

- reações catalíticas homogêneas das etapas de 1 a 4;
- reação de decomposição catalítica heterogênea do metano;
- reação de Boudouard;
- reação reversa de água *gás-shift*.

As operações conduzidas em micro-reator de leito fixo, sob regimes estacionários, na temperatura de 1123K e a 1 bar, puderam ser descritas via soluções das equações de um modelo pseudo-homogêneo. O modelo foi formulado para os componentes presentes no processo, incluindo as taxas de reação propostas. Representações foram realizadas destacando os comportamentos operacionais em termos das concentrações dos componentes reagentes e produtos em função dos tempos espaciais de contato.

Considerando a possibilidade de operação do processo de tri-reforma do metano, combinando etapas de reforma a vapor, reforma seca e oxidações, as seguintes perspectivas para trabalhos futuros foram propostas:

- avaliações de processo com novas composições de alimentação tendo em vista se obter melhores rendimentos na produção de gás de síntese;
- introduções de novos sistema catalíticos;
- análise detalhada dos efeitos da ocorrência da reação de *RWGS*, buscando minimizar-se seus efeitos no processo de tri-reforma;
- avaliação da atividade catalítica do espinélio Aluminato de Níquel formado em relação ao processo de tri-reforma.
- avaliação do processo de tri-reforma com o gás natural.

6. REFERÊNCIAS

A energia do Gás Natural, **Portal gás e energia**, < <http://www.gasenergia.com.br>> novembro/2005.

Agência Nacional do Petróleo-ANP, <<http://www.anp.gov.br>> novembro/2005

AMIN,S.A.N.,YAW,C.T. Analysis of carbon dioxide reforming of methane via thermodynamic equilibrium approach, **Jurnal Technology**, 43, 31-50, (2005).

ARMOR, J.N. The Multiple Roles For Catalysis In The Production Of H₂, **Applied Catalysis A: General**, 176 (2), 159-176, (1999).

ASSAF, E.M., JESUS, C.D.F., ASSAF, J.M., Mathematical modeling of methane steam reforming in a membrane reactor: an isothermical model, **Brazilian Journal of Chemical Engineering** 15 (1998).

CHENG, Z, WU, Q, LI, J, ZHU, Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst, **Catalysis Today** 30 147-155, (1996)

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).

CHOUDHARY, V.R, MONDAL,C.K. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metal-oxide catalyst. **Applied Energy** 83, 1024–1032, (2006).

DIAS, A.C.J., ASSAF, J.M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/γ-Al₂O₃. **Journal of Power Sources** 137, 264–268, (2004).

FERREIRA, R. L. P.; BOMTEMPO, J. V.; ALMEIDA, E. L. F. Estudo das inovações tecnológicas em GTL com base em patentes: o caso Shell. **2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS**, 2003.

FERREIRA-APARÍCIO, P. et al.- Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts, **Applied Catalysis A: General**, 148, 343 – 356, (1997).

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

FRENI,S., CALOGERO, G., CAVALLARO, S.-Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. **Journal of Power Sources** 87, 28–38, (2000).

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

FROMENT, G. F.; BISCHOFF K. B. Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley & Sons, second edition, 1990.

FURIMSKY, E. & MASSOTH, F.E. - Deactivation Of Hydroprocessing Catalysts, **Catalysis Today**, 52 (4), 381-495, (1999).

GADALLA, A. M. & BOWER, B. – The Role Of Catalyst Support On The Activity Of Nickel For Reforming Methane With CO₂, **Chemical Engineering Science**, 46, 3049-3062, (1998).

GasNet O Site do Gás Natural, < <http://www.gasnet.com.br>> setembro/2006.

HO, S. C., CHOU, T. C. The Role of anion in the preparation of nickel catalyst detected by TPR and FTIR spectra. **Ind.Eng.Chem. Res.**, 34, 2279-2284, (1995).

HOANG, D.L., CHAN, S.H., Modeling of a catalysis autothermal methane reformer for fuel cell applications, **Applied Catalysis A: General**, 268, 207-216, (2004).

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

HOANG, D.L., CHAN, S.H., DING, O.L, Kinetic and modelling study of methane steam reforming over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support, **Chemical Engineering Journal**, 112, 1-11, (2005).

HONG-TAO, J., HUI-QUAN, L, YI,Z, Tri-reforming of methane to syngas over Ni/Al₂O₃-Thermal distribution in the catalyst bed, **Journal of fuel chemistry and technology**, 35(1) 72-78, (2007)

HONG-TAO, J., HUI-QUAN, L, XU, H.,YI,Z, Preparation of Ni/Mg_xTi_{1-x}O catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane, **fuel processing technology**, (2007)

KEEGAN, S. D.; MARIANI, N. J.; BRESSA, S. P.; MAZZA, G. D.; BARRETO, G. F. Approximation of the effectiveness factor in catalytic pellets. **Chemical Engineering Journal** 94 (2003) 107-112

KIM, D. H.; LEE, J. A robust iterative method of computing effectiveness factors in porous catalysts. **Chemical Engineering Science** 59 (2004) 2253-2263

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

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).

LAOSIRIPOJANA, A., SUTTHISRIPOK, W. ASSABURNRUNGRAT, S., Synthesis gas production from dry reforming of methane over CeO₂ doped Ni/Al₂O₃: Influence of the doping ceria on the resistance toward carbon formation., **Chemical Engineering Journal** 112 (2005) 13-22.

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

LEMONIDOU, A. A., VASALOS, I.A., Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al₂O₃ catalyst., **Applied Catalysis A: General**, 228 (2002) 227-235.

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

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

MA, L., TRIMM, D.L., JIANG,C. The design and testing of an autothermal reactor for the conversion of light hydrocarbons to hydrogen I. The kinetics of the catalytic oxidation of light hydrocarbons, **Applied Catalysis A: General**, 138 (1996) 275-283.

MACIEL,L.J.L.,SOUZA,M.A.E.A.,VASCONCELOS,S.M.,KNOECHELMANN,A. ABREU, C.A.M., Dry reforming and partial oxidation of natural gas to syngas production. **Studies in Surface Science and Catalysis**, 167 (2007) 469-474.

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

Meio Ambiente, **Portal gás natural sps**, < <http://www.gasnaturalsps.com.br>> novembro/2005

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

NAKAGAWA, K., et al., Synthesys gas production from methane using oxidized-diamond-supported group VIII metal catalysts., **Energy & Fuels** 17, 971-976, (2003).

NAKAMURA J, et al. - The Formation Of An Oh-Containing Overlayer On Ni(100), **Surface Science**, 317 (1-2), 109-116, (1994).

O Mercado do gás natural no Brasil, **Portal gás Brasil**, <
<http://www.gasbrasil.com.br>>novembro/2005

O Aquecimento Global, www.terrazul.m2014.net

O Aquecimento Global, <http://www.geocities.com>

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

PARIZOTTO, N.V., MARQUES, C. M. P., BUENO, J. M. C. , Reforma autotérmica do CH₄ sobre catalisador Ni/Al₂O₃ promovido, **Sociedade Brasileira de Química**, 2003

PEÑA, M.A. et al. - New Catalytic Routes For Syngas And Hydrogen Production, **Applied Catalysis A: General**, 144 (1-2), 7-57, (1996).

POMPEO, F., NICHIO, N.N., FERRETTI, O.A., RESASCO, D., Study of Ni catalyst on different supports to obtain synthesis gas, *Internatiol Journal of Hydrogen Energy* 30, 1399-1405, (2005).

ROSS, J.R.H., VAN KEULEN, A.N.J., HERGARTY, M.E.S, SESHAN, K., The catalytic conversion of natural gas to useful products, **Catalysis Today** 30, 193-196, (1996).

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

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

SAHLI,N., PETIR,C., ROGER,A.C.,KIENNEMANN, LIBS,S. BETTAHAR, M.M., Ni catalysts from NiAl₂O₄ spinel for CO₂ reforming of methane, **Catalysis Today** 113, 187-193, (2006).

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

SHAMSI, A.; JOHNSON, C. D. Effect of pressure on the carbon deposition route in CO₂ reforming of ¹³CH₄. **Catalysis Today** 84, 17-25, (2003).

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

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

TELES, R.S., Modelagem e validação experimental do processo de reforma do metano com CO₂ em reator de leito fixo. **Dissertação de Mestrado/UFPE**, 2005.

TRIMM, D.L. - Coke Formation And Minimisation During Steam Reforming Reactions, **Catalysis Today** 37 (3), 233-238, (1997).

TRIMM, D.L., LAM, C.W., The combustion of methane on platinum-alumina fibre catalysts-Kinetics and mechanism, **Chemical Engineering Science**, 35, 1405-1413, (1980),

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

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

WANG, S.B. & LU, C. G. – Effects of promoters on catalytic activity and carbon deposition of Ni/Gamma-Al₂O₃ catalysts in CO₂ reforming of CH₄, **J. Chem. Technol. Biotechnol**, 75, 589–595, (2000).

WU, J, FANG Y, WANG, Y. Combined Coal Gasification and Methane Reforming for Production of Syngas in a Fluidized-Bed Reactor, **Energy & Fuels** 19, 512-516, (2005).

XU, Z. et al.-Bound-State Ni Species - A Superior Form In Ni-Based Catalyst For CH₄/CO₂ Reforming, **Applied Catalysis A: General**, 210 (1-2), 45-53, (2001).

XU, Z. P.; CHUANG, K. T. Effect of internal diffusion on heterogeneous catalytic esterification of acetic acid. **Chemical Engineering Science** 52, 3011-3017, (1997).

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

ANEXO I

PREPARAÇÃO DO CATALISADOR

A preparação de aproximadamente 100g de catalisador de níquel (Ni(5%)/ γ -Al₂O₃):

- Massa de gama-alumina tratada termicamente = 50,0357g;
- Percentual de Ni = 5%;
- Massa molar de Ni = 58,71 g/mol
- Massa molar de Ni(NO₃)₂.6 H₂O = 290,81 g/mol;
- Acréscimo de 10% na massa do sal precursor para compensar eventuais perdas.

Cálculos:

- Massa de níquel correspondente a 5%:

$$m_{\text{Ni}} = \frac{5\% \times 50,0357\text{g}}{95\%} = 2,6335\text{g de Ni}$$

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

$$m_{\text{Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = \frac{2,6335\text{g} \times 290,81\text{g/mol}}{58,71\text{g/mol}} = 13,0444\text{g} + 1,3044\text{g} = 14,3488\text{g}$$

ANEXO II

TERMODINÂMICA DOS PROCESSOS DE REFORMA

No presente anexo são apresentadas as espontaneidades das reações que compõem os processos de tri-reforma do metano, 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 Tabela II.1.

Tabela 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	-
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
O ₂				

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

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

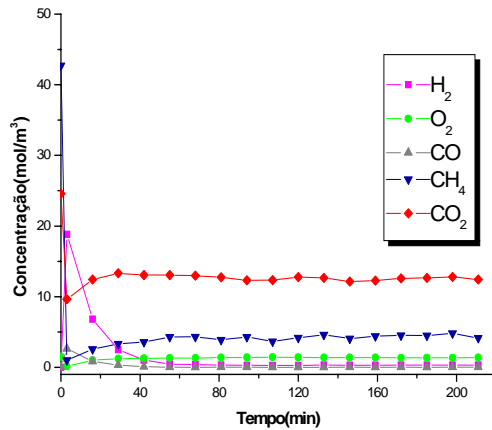
Os dados de energia livre de Gibbs e constantes de equilíbrio relativas às etapas envolvidas nos processos de tri reforma do metano, estão relatadas na Tabela II.2 para as duas temperaturas de operação dos processos.

Tabela II.2: Constantes de equilíbrios das reações envolvidas nos processos de tri-reforma do metano, T=850°C

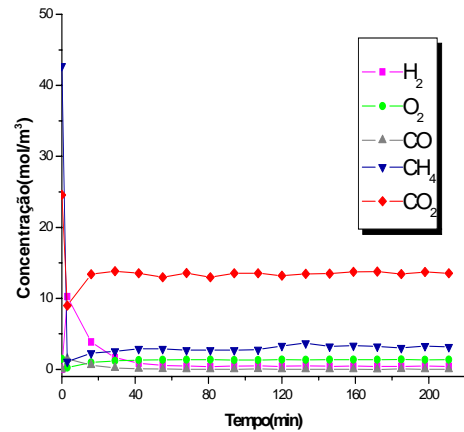
Eq	REAÇÕES	K_{eq}	TIPO
1	$\text{CH}_{4(g)} + \text{CO}_{2(g)} \leftrightarrow 2\text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	544,82	TRM
2	$\text{CH}_{4(g)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + 3\text{H}_{2(g)}$	507,58	TRM
3	$\text{CH}_{4(g)} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_{2(g)}$	$2,20 \times 10^{11}$	TRM
4	$\text{CH}_{4(g)} + 2\text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$1,67 \times 10^{37}$	TRM
4'	$\text{CH}_{4(g)} + 5/8 \text{O}_{2(g)} \leftrightarrow \text{CO}_{(g)} + 7/4 \text{H}_{2(g)} + 1/4 \text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$3,53 \times 10^{13}$	----
5	$\text{CH}_{4(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + 2\text{H}_{2(g)}$	$1,21 \times 10^1$	DTM
6	$2\text{CO}_{(g)} \rightarrow \text{C}_{(s)} + \text{CO}_{2(g)}$	$3,05 \times 10^{-2}$	RB
7	$\text{CO}_{2(g)} + 2\text{H}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	1,07	RWGS
8	$\text{C}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow \text{CO}_{(g)} + \text{H}_{2(g)}$	$4,19 \times 10^1$	RC
9	$\text{C}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{CO}_{2(g)}$	$7,35 \times 10^{18}$	RC

ANEXO III

EVOLUÇÕES DAS CONCENTRAÇÕES DOS COMPONENTES REACIONAIS.

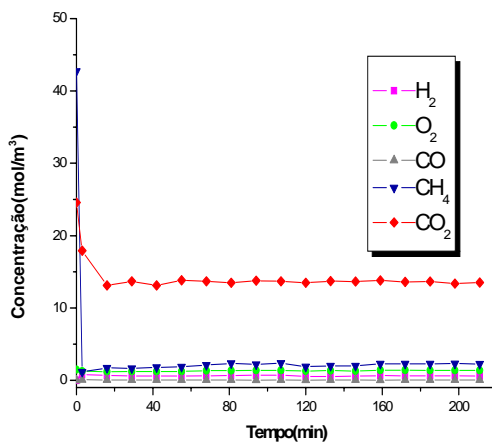


(a)

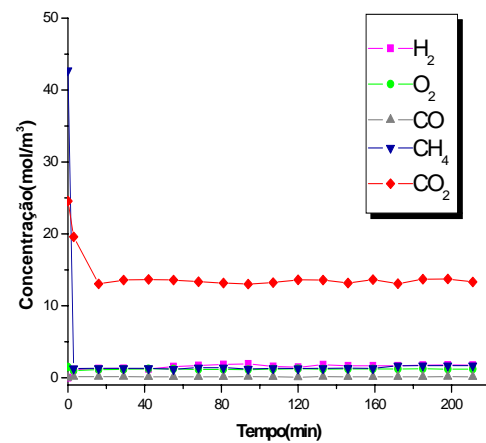


(b)

Figura III.1: Processo de tri-reforma do metano. Evolução dos componentes da reação. Catalisador de Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, (a) 923K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s, (b) 973K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.



(c)



(d)

Figura III.2: Processo de tri reforma do metano. Evolução dos componentes da reação. Catalisador de Ni(5,75% em massa)/ γ -Al₂O₃, (c) 1023K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s, (d) 1073K, $1,17 \times 10^{-5}$ m³/s, CH₄:CO₂:H₂O:O₂=1:0,49:0,3:0,04, 1 bar.

ANEXO IV

BALANÇO DE MASSA EXPERIMENTAL

Tabela IV.1: Balanço de massa experimental a partir da reação de tri-reforma do metano
 $T=1123\text{K}$. $V=1,08 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ Ni (5,75%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$, 1 bar.

Balanço Mássico Global (mol/m³)									
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	Dif.Não Analisado
ENT	0,00	1,50	0,00	42,71	24,57	4,21	0,00	72,99	0,00
SAI	1,85	1,29	0,18	1,59	13,30	N.A.	N.A.	20,10	54,77
Balanço Mássico de Carbono (mol/m³)									
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	Dif.Não Analisado
ENT	0,00	0,00	0,00	32,03	6,70	0,00	0,00	38,73	0,00
SAI	0,00	0,00	0,08	1,19	3,63	0,00	N.A.	4,90	33,83
Balanço Mássico de Hidrogênio (mol/m³)									
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	Dif.Não Analisado
ENT	0,00	0,00	0,00	10,68	0,00	0,47	0,00	11,15	0,00
SAI	1,85	0,00	0,00	0,40	0,00	N.A.	0,00	2,25	8,90
Balanço Mássico de Oxigênio (mol/m³)									
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	Dif.Não Analisado
ENT	0,00	1,50	0,00	0,00	17,87	3,73	0,00	23,10	0,00
SAI	0,00	1,29	0,10	0,00	9,67	N.A.	0,00	11,06	12,04

Tabela IV.2: Balanço de massa experimental a partir da reação de tri-reforma do metano
 $T=1123\text{K}$. $V=1,00 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ Ni (5,75%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$, 1 bar.

Balanço Mássico Global (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	1,50	0,00	42,71	24,57	0,00	0,00	68,78	0,00
SAI	2,04	1,14	0,19	2,04	13,05	N.A.	N.A.	18,46	50,32
Balanço Mássico de Carbono (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	0,00	0,00	32,03	6,70	0,00	0,00	38,73	0,00
SAI	0,00	0,00	0,08	1,53	3,56	0,00	N.A.	5,17	33,56
Balanço Mássico de Hidrogênio (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	0,00	0,00	10,68	0,00	0,00	0,00	10,68	0,00
SAI	2,04	0,00	0,00	0,51	0,00	N.A.	0,00	2,55	8,13
Balanço Mássico de Oxigênio (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	1,50	0,00	0,00	17,87	0,00	0,00	19,37	0,00
SAI	0,00	1,14	0,11	0,00	9,49	N.A.	0,00	10,74	8,63

Tabela IV.3: Balanço de massa experimental a partir da reação de tri-reforma do metano
 $T=1123\text{K}$, $V=9,17 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ Ni (5,75%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$, 1 bar.

Balanço Mássico Global (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	1,50	0,00	42,71	24,57	4,76	0,00	73,54	0,00
SAI	1,53	1,06	0,19	1,65	12,90	N.A.	N.A.	17,33	56,21
Balanço Mássico de Carbono (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	0,00	0,00	32,03	6,70	0,00	0,00	38,73	0,00
SAI	0,00	0,00	0,08	1,24	3,52	0,00	N.A.	4,84	33,89
Balanço Mássico de Hidrogênio (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	0,00	0,00	10,68	0,00	0,53	0,00	11,21	0,00
SAI	1,53	0,00	0,00	0,41	0,00	N.A.	0,00	1,94	9,27
Balanço Mássico de Oxigênio (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	1,50	0,00	0,00	17,87	4,23	0,00	23,60	0,00
SAI	0,00	1,06	0,11	0,00	9,38	N.A.	0,00	10,55	13,05

Tabela IV.4: Balanço de massa experimental a partir da reação de tri-reforma do metano
 $T=1123\text{K}$. $V=8,33 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ Ni (5,75%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,49:0,3:0,04$, 1 bar.

Balanço Mássico Global (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	1,50	0,00	42,71	24,57	5,29	0,00	74,07	0,00
SAI	1,06	1,45	0,10	0,80	12,89	N.A.	N.A.	16,30	57,77
Balanço Mássico de Carbono (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	0,00	0,00	32,03	6,70	0,00	0,00	38,73	0,00
SAI	0,00	0,00	0,04	0,60	3,52	0,00	N.A.	4,16	34,57
Balanço Mássico de Hidrogênio (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	0,00	0,00	10,68	0,00	0,59	0,00	11,27	0,00
SAI	1,06	0,00	0,00	0,20	0,00	N.A.	0,00	1,26	10,01
Balanço Mássico de Oxigênio (mol/m³)									Dif.Não Analisado
	H ₂	O ₂	CO	CH ₄	CO ₂	H ₂ O	Carbono	TOTAL	
ENT	0,00	1,50	0,00	0,00	17,87	4,70	0,00	24,07	0,00
SAI	0,00	1,45	0,05	0,00	9,38	N.A.	0,00	10,88	13,19

APÊNDICE

Studies in Surface Science and Catalysis

Dry Reforming and Partial Oxidation of Natural Gas to Syngas Production

A.B. Editor et al. (Editors)

© 2007 Elsevier B.V./Ltd. All rights reserved.

Dry Reforming and Partial Oxidation of Natural Gas to Syngas Production

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

^aDEQ, CTG, UFPE, Av. Prof. Artur de Sá, s/n° - Cidade Universitária, Recife-PE - 50740-521, Brazil

Abstract

Dry reforming with partial oxidation of natural gas to syngas process with nickel catalysts supported on γ -alumina was compared with a dry reforming process, where methane conversion and the hydrogen and carbon monoxide yields at 1023 K, 1073 K and 1123 K, in both processes, were evaluated. This work presents the results of the evaluation of the dry reforming process when O₂ was added to the reactor with the methane and CO₂ feed. The syngas obtained from methane reforming, with and without partial oxidation, may be employed as a raw material for oxo-alcohol, polycarbonate and formaldehyde syntheses.

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

1. Introduction

Natural gas (NG) conversion and its employment as fuel are important options as new energy sources. Syngas from NG, a mixture of CO and H₂, may be used to produce high added value chemical products such as hydrocarbons, fuels [1], and oxygenated compounds [2]. In gas-to-liquid (GTL) processes [1], where natural gas is firstly converted to syngas, 60-70% of the costs of the overall process is associated with the syngas production. The availability of natural gas and CO₂ (from thermoelectric plants, refineries, alcoholic fermentation) indicates that, instead of the traditional steam reforming of methane (SRM), the catalytic reforming with carbon dioxide may be employed. However, the main obstacle of the process is given by the catalyst deactivation due to carbon deposition during the reaction. The catalytic partial oxidation of methane (POM) may drastically decrease or even eliminate the carbon deposition. Furthermore, as the catalytic partial oxidation of

methane is exothermic, a process with that reaction may be more efficient due to the high energy demands of the endothermic steps. The introduction of O₂ in the reaction generates heat *in situ* that can be used to increase the energy efficiency. The excess of O₂ probably favors the reoxidation of carbonaceous residues formed on the catalytic surface, avoiding the catalyst deactivation. The increase in CH₄ conversion with the O₂ addition can be related with two distinct effects: one, a fast combustion of a part of methane with the O₂, and the other, an increase in the reforming reaction rate due to the temperature increase caused by the exothermicity of combustion reaction [4].

A recent work [5] presented a detailed mechanism of the thermal reforming of methane with CO₂, and another [6] presented the thermodynamically favorable conditions for the hydrogen production in the catalytic partial oxidation of methane.

2. Experimental

The catalyst with a nominal composition of Ni(5%)/ γ -Al₂O₃ was prepared by impregnating the support with a precursor salt solution of Ni(NO₃)₂·6H₂O in excess. The process was evaluated with 50 mg of catalyst packed in a tubular fixed-bed quartz reactor. The feed gas was a mixture with a molar ratio of CH₄:CO₂:O₂ = 1:0.5:0.08, diluted in argon at 75%, and a total flow rate of 1800 cm³/min where the spatial time was 1.7 kg_{cat}·s/m³ (STP). The catalytic reforming was performed at 1023 K, 1073 K and 1123 K under atmospheric pressure. The reactor effluents were analyzed by gas chromatography.

The data of this work were compared with the dry reforming of methane data in a previous work performed by the same research group. These data were obtained from a dry reforming reaction with a Ni(4.82% wt)/ γ -Al₂O₃ catalyst. Considering that the performance of the catalyst does not vary perceptively when its Ni content is in the range of 3.5 to 7.0% [1], the comparison between CH₄-CO₂ and CH₄-CO₂/O₂ operations performed in this work is acceptable.

3. Results

3.1. Characterization of catalyst

The nickel content of the catalyst was analyzed via atomic absorption spectrometry (AAS) indicating 3.92% of Ni. Thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA) indicated that the loss of water from the impregnated precursor was 13.0% in weight and NO₂ loss 10.0%. The loss of NO₂ is referred to nitrate decomposition, which occurs at a maximum of 541.4°C.

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

Infrared spectrophotometry (FT-IR) identified the presence of crystalline water (3451 cm⁻¹) and hydrogen bridges (3451 cm⁻¹ and 1637 cm⁻¹) in the catalyst structure in all the preparation steps. Bands

indicated the presence of NO_2 groups (1631 cm^{-1}) and nitrates (NO_3^-) (1383 cm^{-1} and 827 cm^{-1}) after the precursor salt impregnation (Fig. 1).

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

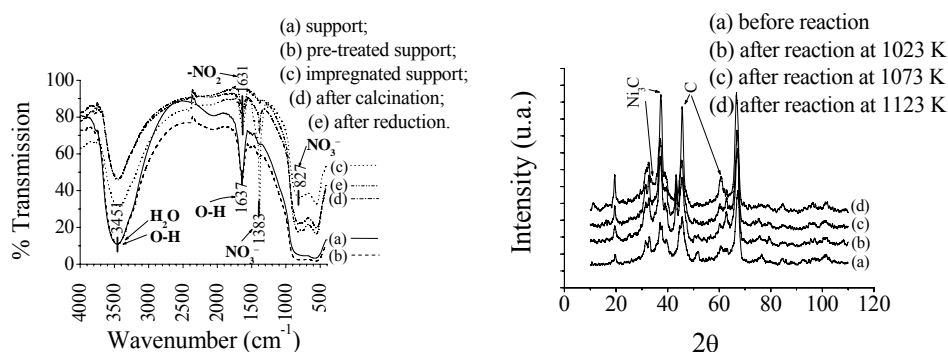


Fig. 1. Spectra of the steps of $\text{Ni}(3.92\% \text{ wt})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst preparation.

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

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

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

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

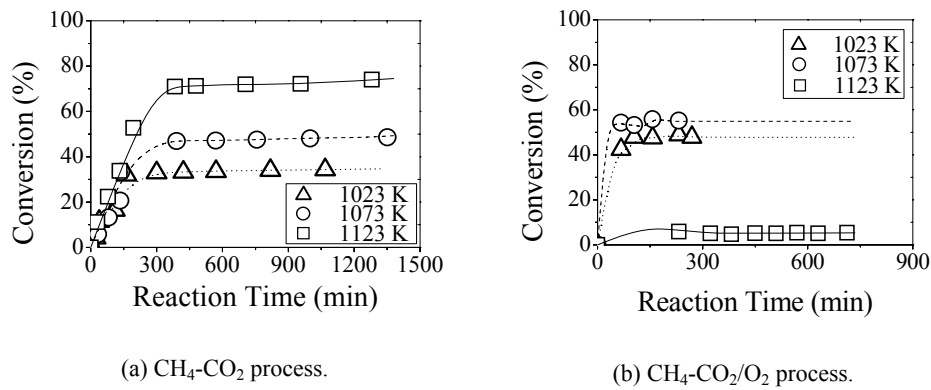


Fig. 3. Methane conversion in function of the reaction time. Influence of temperature, 1 bar.

The main reaction steps (4-5) representing the methane-CO₂ oxidation process and the mechanism described for the methane-CO₂ reforming process (1-3) were employed to analyze the experimental results.

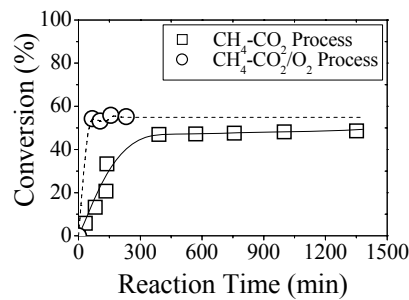
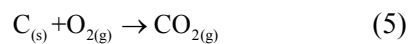
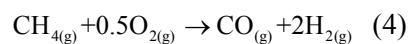
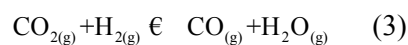
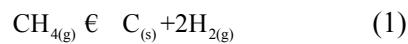
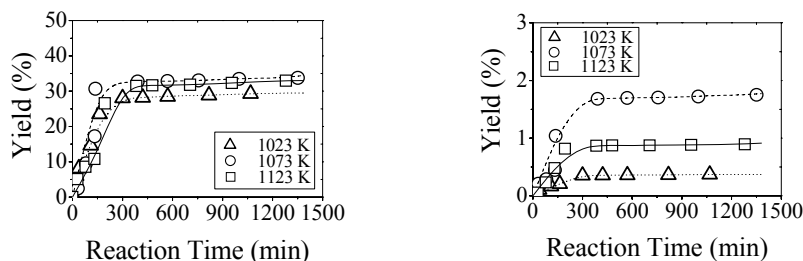


Fig. 4. Methane conversion in function of the reaction time, 1073 K, 1 bar.



In Fig. 5, H₂ and CO yields of the process are represented in function of the reaction time for the three temperatures. Hydrogen and carbon monoxide were the major products obtained experimentally what can be justified by the reaction steps of the employed mechanism. At the operating conditions of 1023 K and 1073 K, H₂ and CO yields were similar, approximately 30-40%. Reduced yields were obtained at 1123 K. To compare the processes, H₂ and CO yields (1073 K) in function of the reaction time are presented in Fig. 6.



(a) H₂ yields, CH₄-CO₂ process.

(b) CO yields, CH₄-CO₂ process.

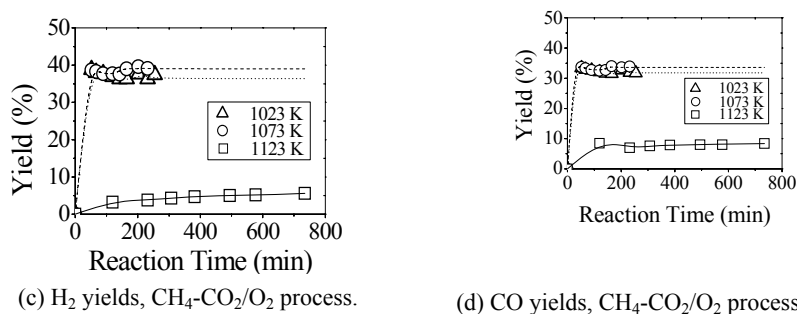


Fig. 5. Yields in function of the reaction time. Temperature influence, 1 bar.

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

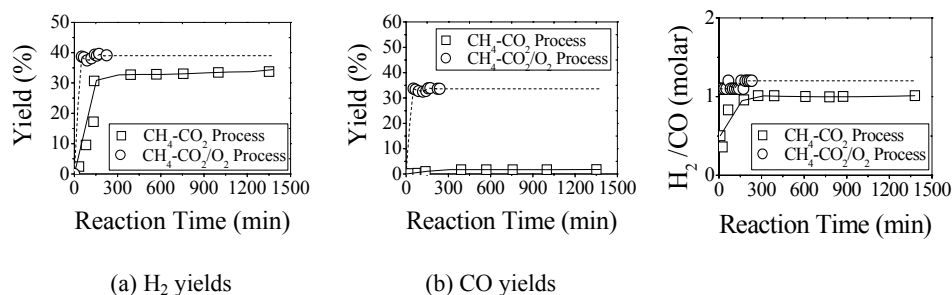


Fig. 6. Yields in function of the reaction time, 1073 K, 1 bar.

Fig. 7. H_2/CO molar in function of the reaction time, 1073 K, 1 bar.

4. Conclusions

Dry reforming of methane presented a conversion of 49.3%, and the yields of 34.4% and 1.8% for hydrogen and carbon monoxide, respectively. The dry reforming process associated with the partial oxidation of methane presented an average conversion of 54.9% and average yields of 39.0% and 33.6% for hydrogen and carbon monoxide, respectively. The influence of the oxygen presence as a feed component was observed, promoting the partial oxidation of methane. Besides, the oxygen

promoted the catalyst reactivation through the oxidation of the formed coke. This process was also improved through coke-CO₂ reaction with carbon monoxide production.

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

Acknowledgements

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

References

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

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](#)