

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DESENVOLVIMENTO DE PROCESSOS QUÍMICOS

ANÁLISE TERMODINÂMICA DE PROCESSOS DE REFORMA DO METANO E DA SÍNTESE FISCHER-TROPSCH

Autor: Antonio Carlos Daltro de Freitas

Orientador: Prof. Dr. Reginaldo Guirardello

Dissertação de mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

F884a	Freitas, Antonio Carlos Daltro de Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch / Antonio Carlos Daltro de FreitasCampinas, SP: [s.n.], 2012.
	Orientador: Reginaldo Guirardello. Dissertação de Mestrado - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.
	1. Metano. 2. Fischer-Tropsch, Processo de. 3. Programação não-linear. 4. Gibbs, Energia livre de. 5. Entropia. I. Guirardello, Reginaldo. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Thermodynamic analysis of methane reforming processes and Fischer-Tropsch synthesis Palavras-chave em Inglês: Methane, Fischer-Tropsch processes, Non-linear program, Gibbs, free energy, Entropy Área de concentração: Desenvolvimento de processos Químicos Titulação: Mestre em Engenharia Química Banca examinadora: Martín Aznar, Edson Antonio da Silva Data da defesa: 30-03-2012 Programa de Pós Graduação: Engenharia Química Antonio Carlos Daltro de Freitas

Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch

Dissertação de mestrado apresentada a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 30/03/2012.

ul a

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador) Unicamp – Universidade Estadual de Campinas

Prof. Dr. Edson Antonio da Silva UNIOESTE – Universidade Estadual do Oeste do Paraná

Prof. Dr. Martín Aznar Unicamp - Universidade Estadual de Campinas

Campinas

Antonio Carlos Daltro de Freitas

Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química.

ula

Prof. Dr. Reginaldo Guirardello (Orientador)

Campinas

Dedico a meus queridos e amados pais Carmem e Carlos e a minha esposa Annamaria, principais responsáveis por mais essa conquista.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, por tudo aquilo que ele me proporcionou.

Agradeço também a meus queridos e amados pais Carmem e Carlos, a minha irmã Consuelo, a meus sogros Fábia e Evandro, a minhas avós Maria Luiza e Dedê, a meu tio José e a meus cunhados Franklin, Letícia e Pedro, por todo apoio nessa jornada, essa conquista também é de vocês!

A minha esposa Annamaria Vidotti, pelo amor, incentivo e principalmente pela dedicação em todos os momentos, te amo muito!

Aos amigos e colegas do LSOPQ, Valter, Daison, Larissa, Consuelo, Fábio, Stella e Carla por todas as conversas, apoio, descontração e principalmente pelos momentos agradáveis que partilhamos nesse período.

Aos amigos Edison, Jaíver, Vinícius, Olga, Bianca, Michele, Sérgio, Henderson, Júlio, Marcele e Gisele, deixo meu muito obrigado por todos os momentos de descontração e por todo companheirismo dos quais partilhamos.

Ao professor Reginaldo Guirardello pela excepcional orientação, pelo apoio e principalmente pela oportunidade a mim concedida.

Aos professores membros da banca avaliadora, Prof. Dr. Martín Aznar e Prof. Dr. Edson Antonio da Silva pelas valiosas contribuições a este trabalho.

Finalmente, agradeço a todos da Faculdade de Engenharia Química (FEQ) – UNICAMP, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

"A mente que se abre a uma nova idéia jamais voltará ao seu tamanho original."

Albert Einstein

RESUMO

Freitas, A. C. D. *Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2012. 313 p. Dissertação (*Mestrado*).

As reações de reforma de hidrocarbonetos leves, especialmente o gás natural, são reações químicas de elevada importância e representam etapas chave para a produção em larga escala de hidrogênio, para uso em reações de hidrogenação ou em células a combustível, ou de gás de síntese para aplicação na produção de amônia, metanol ou ainda para a síntese de Fischer-Tropsch (FT). A síntese de Fischer-Tropsch é o principal processo de conversão de hidrocarbonetos leves, como o metano, em hidrocarbonetos maiores, de maior valor agregado, assim a determinação das condições termodinamicamente favoráveis para a operação deste tipo de processos se torna cada vez mais necessária.

Dentro desse contexto, as reações de reforma a vapor, reforma oxidativa, reforma autotérmica, reforma seca, reforma seca autotérmica e reforma seca combinada com reforma a vapor foram termodinamicamente avaliadas com o objetivo de determinar as melhores condições de reação para a produção de gás de síntese e de hidrogênio. Posteriormente, o gás de síntese produzido foi utilizado para a produção de metanol, etanol e hidrocarbonetos lineares, sendo avaliadas as melhores estratégias para a produção de cada um desses compostos. Para isso foram utilizadas as metodologias de minimização da energia de Gibbs a pressão e temperatura constantes e de maximização da entropia a pressão e entalpia constantes. Ambos os casos foram formulados como problemas de otimização na forma de programação não-linear, e resolvidas com o *solver* CONOPT2 do software GAMS 23.1[®].

A partir dos resultados obtidos com a aplicação da metodologia de minimização da energia de Gibbs, verificou-se que todos os processos de reforma avaliados se mostraram favoráveis para a produção de hidrogênio e/ou de gás de síntese do ponto de vista termodinâmico. Tendo a reação de reforma a vapor se destacado para a produção de hidrogênio devido a elevada razão molar H₂/CO obtida no produto. A reação de oxidação parcial mostrou bons

resultados para a produção de gás de síntese, devido à razão molar H_2/CO próxima de 2 no produto.

A comparação com dados experimentais permitiu verificar que a metodologia de minimização da energia de Gibbs apresentou boa capacidade de predição e pela comparação com dados simulados obtidos na literatura, pode-se verificar que a metodologia utilizada pelo presente trabalho está de acordo com os dados publicados. Os resultados obtidos com a aplicação da metodologia de maximização da entropia pode-se verificar que as reações de reforma oxidativa, reforma autotérmica e reforma seca autotérmica, apresentaram comportamento autotérmico, tanto para o uso de O₂ como para o uso de ar como agente oxidante. O ar mostrou capacidade de diminuir a elevação da temperatura final do sistema, sendo seu uso promissor para evitar pontos quentes no reator.

A comparação com dados de perfil térmico de reatores, para as reações de reforma oxidativa e reforma autotérmica, únicas obtidas na literatura, demonstraram a boa capacidade de predição da metodologia de maximização da entropia para determinação das temperaturas de equilíbrio das reações.

As análises realizadas pela aplicação da metodologia de minimização da energia de Gibbs para as reações de síntese de metanol, etanol e hidrocarbonetos lineares, demonstraram a viabilidade da produção desses compostos. Todas reações de síntese avaliadas apresentaram grande dependência da influência do catalisador (efeito cinético) para promover a produção dos produtos de interesse. Aplicando-se a metodologia de maximização da entropia foi possível determinar que todas as reações de síntese apresentaram comportamento exotérmico.

As metodologias empregadas, bem como o solver CONOPT2 aplicado no software GAMS[®] 23.1 se mostraram rápidos e eficazes para a solução dos problemas propostos, com baixos tempos computacionais para todos os casos analisados.

P**alavras chave:** Reforma do metano, Processo de Fischer-Tropsch, Programação não-linear, Energia de Gibbs e Entropia.

ABSTRACT

Freitas, A. C. D. *Thermodynamic analisys of processes of methane reforming and Fischer-Tropsch Synthesis*. Campinas: Department of Chemical Engineering, University of Campinas, 2012. 313 p. Thesis (*Master's Degree*).

The reactions of reforming of light hydrocarbons, especially natural gas, are chemical reactions of great importance and represent key steps for large scale production of hydrogen for use in hydrogenation reactions or fuel cells, or synthesis gas production, for application in the ammonia or methanol production, or to Fischer-Tropsch (FT) synthesis. The Fischer-Tropsch synthesis is the main process of converting light hydrocarbons such as methane, in hydrocarbons of higher value added. The determination of the thermodynamically favorable conditions for the operation for this type of process is required.

Within this context, the reactions of steam reforming, oxidative reforming, autothermal reforming, dry reforming, dry autothermal reforming and dry reforming combined with steam reforming were thermodynamically evaluated to determine the best reaction conditions for the production of synthesis gas and hydrogen. For this, we used the methods of Gibbs energy minimization, at constant pressure and temperature, and the Entropy maximization, at constant pressure and enthalpy. Both cases were formulated as optimization problems in the form of non-linear programming and solved with the software GAMS 2.5[®] with the solver CONOPT2.

The results obtained by the method of minimization of Gibbs energy, for all the reform processes evaluated, proved able to produce hydrogen and syngas. Since the reaction of steam reforming showed greater ability to hydrogen production, due to high H_2/CO molar ratio obtained in the product. The partial oxidation reaction showed good results for the syngas production, due to H_2/CO molar ratio close to 2 in the product.

The comparison with experimental data has shown that the Gibbs energy minimization method showed good predictive ability. By comparison with simulated data from the literature we can see that the methodology of minimization of Gibbs energy, used in this work is in agreement with data obtained in the literature for the same methodology.

The results obtained using the methodology of entropy maximization allowed us to verify that the reactions of partial oxidation, autothermal reforming and dry autothermal reforming had autothermal behavior, both for the use of O₂ as for the use of air as oxidizing agent. The air has shown ability to reduce the final temperature rise of the system, and its use has proved interesting to avoid hot spots in the reactor. A comparison with data from the reactor's thermal profile, for the reactions of partial oxidation and autothermal reforming, only found in the literature, showed good predictive ability of the methodology of entropy maximization to determine the final temperature of the reaction.

The analysis realized using the methodology of Gibbs energy minimization for the synthesis reactions of methanol, ethanol and linear hydrocarbons, demonstrated the feasibility of producing these compounds. All synthesis reactions evaluated were greatly dependent on the influence of the catalyst (kinetic effect) to promote the production of products of interest. Trough the entropy maximization method was determined that all synthesis reactions analyzed presents exothermic behavior, but in the reaction conditions evaluated here, these systems can be considered safe.

The methodologies used and applied in the software GAMS ® 23.1, and solved with the solver CONOPT2 proved to be fast and effective for solving the proposed problems with low computational time in all cases analyzed.

Keywords: Methane reforming, Fischer-Tropsch processes, Non-linear program, Gibbs energy and Entropy.

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO	1
1.2. OBJETIVO GERAL	3
1.2.1. Objetivos específicos	
1.3. APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO	4
1.4. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA	6
2. GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO: PRODUÇÃO E APLICAÇÕES	7
2.1. RESUMO	7
2.2. GÁS DE SÍNTESE	7
2.2.1. Literatura sobre diferentes processos de reforma	
2.3. REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH	12
2.3.1. A síntese de Fischer-Tropsch	
2.3.2. Reatores utilizados para a síntese Fischer-Tropsch	
2.3.3. Purificação dos produtos	
2.3.4. Catalisadores utilizados para a síntese de Fischer-Tropsch	
2.3.5. Processos Industriais	
2.4. HIDROGENIO	24
2.4.1. Células a combustível	
2.5. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS	29
3. MODELAGEM MATEMÁTICA	
3.1. RESUMO	
3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO	
3.3. PROGRAMAÇÃO NÃO LINEAR (PNL)	
3.4. CONVEXIDADE	40
3.5. GAMS (GENERAL ALGEBRIC MODEL SYSTEM)	41
3.6. ALGORITMO GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO (GRG))42
3.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	43
4. EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES	
4.1. RESUMO	45
4.2. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO	45
4.2.1. Equilíbrio químico e de fases combinados	
4.3. ENERGIA DE GIBBS E ENTROPIA	
4.3.1. Equilíbrio a Pressão e temperatura constantes: formulação co	mo um problema de
minimização da energia de Gibbs	
4.3.2. Equilíbrio a pressão e entalpia constante: formulação como um pro	blema de maximização
da entropia	
4.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

SUMÁRIO

5.	ME	TODOLOGIA	59
	5.1.	RESUMO	59
	5.2.	METODOLOGIA	59
	5.2.	1. Dados possibilitando a formação de coque	61
	5.2.	2. Dados impossibilitando a formação de coque	61
	5.2.	3. Simulações considerando ar como agente oxidante	
	5.3.	FAIXAS DE TEMPERATURA, PRESSÃO E COMPOSIÇÃO ANALISADAS: RE	EAÇÕES
	DE RI	EFORMA	62
	5.3.	1. Reforma a vapor	
	5.3.	2. Oxidação parcial	63
	5.3.	3. Reforma autotérmica	63
	5.3.	4. Reforma seca, seca autotérmica e seca combinada com reforma a vapor	64
	5.4.	FAIXAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO ANALISADAS: REAÇÕES DE SÍNTE	ESE65
	5.4.	1. Síntese de metanol	
	5.4.	2. Síntese de etanol	
	5.4.	3. Síntese de hidrocarbonetos lineares	
	5.5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67
6.	AN	IÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDROGI	ÊNIO
A	TRAV	'ES DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO	
	6.1.	RESUMO	72
	6.2.	REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR	73
	6.2.	1. Utilização da minimização da energia de Gibbs para análise termodinâmica da a	reação de
	refo	orma a vapor	
	6.3.	METODOLOGIA	79
	6.4.	RESULTADOS OBTIDOS PARA A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS	79
	6.4.	1. Composição de equilíbrio	
	6.4.	2. Efeito da formação de coque no sistema	82
	6.4.	3. Efeito da pressão	
	6.5.	EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR H ₂ O/CH ₄ NA ALIMENTAÇ.	ÃO, DA
	PRES	SÃO E DA TEMPERATURASOBRE A RAZÃO MOLAR H2/CO DO GÁS DE S	ÍNTESE
	PROE	DUZIDO	86
	6.6.	COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	89
	6.7.	COMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS	92
	6.8.	RESULTADOS OBTIDOS PARA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA	94
	6.8.	1. Temperatura final	
	6.9.	CONCLUSÕES	98
	6.10.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
	7.	ANÁLISE TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO CO	$OM O_2 E$
	COM	AR PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E DE HIDROGÊNIO	105
	7.1.	RESUMO	105

7.2.	REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL	
7.2.1	1. Utilização da minimização da energia de Gibbs para análise termodinâmi	ca da reação de
oxid	lação parcial	
7.3.	METODOLOGIA	
7.4.	RESULTADOS OBTIDOS PARA A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE G	IBBS 111
7.4.1	1. Composições de equilíbrio	
7.4.2	2. Efeito da formação de coaue no sistema	
7.4.3	3. Efeito da pressão	
7.5	EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR O2/CH4 NA ALIMEN	TACÃO, DA
PRESS	SÃO E DA TEMPERATURA SOBRE A RAZÃO MOLAR $H_2/CO DO GÁS$	DF SÍNTFSF
PROD		117
76	ΟΜΡΑΡΑΓΑ̈́Ο COM DADOS EXPERIMENTAIS: ΜΙΝΙΜΙΖΑΓΑ̈́Ο Ι	DA ENERCIA
7.0.	COMIARAÇÃO COM DADOS EXIEMMENTAIS. MINIMIZAÇÃO E	
77 77		
	COMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS: MINIMIZAÇÃO DA 1	ENERGIA DE
GIDDS		125
7.8.	RESULIADOS OBIIDOS PARA A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA	
7.8.1	1. Temperaturas finais	
7.8.2	2. Oxidação com oxigenio	
7.8.3	3. Oxidação com ar	
7.8.4	4. Comparação de resultados para oxidação com ar e com O_2	
7.8.5	5. Comparação com dados experimentais: Maximização da entropia	
7.8.6	6. Comparação com dados simulados: Maximização da entropia	
7.9.	CONCLUSOES	133
7.10.	REFERENCIAS	134
8. AN.	IÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HID	ROGÊNIO
ATRAV	ÉS DA REACÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO	
0.1		
8.1.		
8.2.	REFORMA AUTOTERMICA	
8.2.1	1. Catalisadores e meios de suporte para reação de reforma autotérmica	
8.2.2	2. Utilização da minimização da energia de Gibbs para análise termodinâmic	ca da reação de
refoi	rma autotérmica	
8.3.	METODOLOGIA	143
8.4.	RESULTADOS OBTIDOS PARA A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE G	IBBS 144
8.4.1	1. Composição de equilíbrio	
8.4.2	2. Efeito da formação de $C_{(s)}$	
8.4.3	3. Efeito da pressão	
8.4.4	4. Efeito da razão molar H_2O/CH_4	
8.5.	EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR O2/CH4 E H	₂ O/CH ₄ NA
ALIM	IENTAÇÃO E DA TEMPERATURA SOBRE RAZÃO MOLAR H ₂ / CO	DO GÁS DE
SÍNTE	ESE PRODUZIDO	151
8.5.1	1. Efeito da razão molar $O_2/CH_4 e H_2O/CH_4$ na alimentação	151

8.5.2.	Efeito da variação da temperatura	153
8.6. C	OMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	
8.7. C	OMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS	158
8.8. R	ESULTADOS OBTIDOS PARA A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA	
8.8.1.	Reforma autotérmica com oxigênio	161
8.8.2.	Reforma autotérmica com ar	163
8.8.3.	Comparação de resultados	165
8.8.4.	Comparação com dados experimentais para temperaturas de equilíbrio da reação	o 167
8.9. C	ONCLUSÕES	169
8.10. R	EFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170
9. ANÁL	ISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDRO	DGÊNIO
ATRAVÉS	DAS REAÇÕES DE REFORMA COM CO ₂ DO METANO	
9.1. R	ESUMO	
9.2. R	EAÇÕES DE REFORMA COM CO2	
9.2.1.	Reação de reforma seca	175
9.2.2.	Reação de reforma seca combinada com reforma a vapor	176
9.2.3.	Reação de reforma seca autotérmica	177
9.2.4.	Catalisadores e meios de suporte para a reação de reforma com CO_2 do metano .	177
9.2.5.	Utilização da minimização da energia de Gibbs para análise termodinâmica pa	ra reações de
reform	a com CO ₂	179
9.3. M	ETODOLOGIA	
9.4. R	ESULTADOS OBTIDOS PARA A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBI	3S182
9.4.1.	Composições de equilíbrio	182
9.4.2.	Efeito da formação de $C_{(s)}$	185
9.4.3.	Efeito da pressão	186
9.4.4.	<i>Efeito da adição de</i> H_2O <i>e de</i> O_2	188 ~
9.5. El	FEITO DA VARIAÇAO DA RAZAO MOLAR CO ₂ /CH ₄ NA ALIMENTA	ÇAO E DA
TEMPER	RATURA SOBRE A RAZAO MOLAR H_2 / CO DO GAS DE SINTESE PR	ODUZIDO
19		101
9.5.1.	Efeito da razao molar CO_2/CH_4 na alimentação	
9.5.2.	Ejeito da variação da temperatura	
9.6. C	OMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	
9.7. U		
9.7.1.	Reação de reforma seca ao metano	
9.7.2. 0.7.2	Reuçuo ue rejormu secu combinada com rejorma a vapor ao metano	
9.7.3.	κεjorma seca autolermica ao metano Εςι ΙΙ ΤΑΠΟς ΟΡΤΙΠΟς ΒΑΡΑ Α ΜΑΥΙΜΙΖΑΩÃΟ DA ΕΝΤΤΡΟΡΙΑ	
9.0. K	ESULIADOS ODITIDOS FARA A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA Tomporatura final	
9.0.1. 0 Q 7	гетерстицити јапин Вадебо da reforma саса	201 2∩2
9.0.∠. 0	Reação de reforma seca combinada com reforma a vanor	202 202
9.0.3. Q Q 1	Reação de reforma seca autotérmica	205 2∩5
9.0.4.	мецио ис тејотни secи ишотетниси	

9.8.4.1.	Resultados com O_2	205
9.8.4.2.	Resultados com ar	207
9.8.4.3.	Comparação dos resultados para uso de ar e O ₂ como agentes oxidantes na	a reação de
reforma	seca autotérmica	208
9.8.5.	Comparação de resultados	209
9.9. CO	NCLUSÕES	211
9.10. RE	FERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	212
10. SÍNT	ESE DE FISCHER-TROPSCH: APLICAÇÕES DO GÁS DE SÍNTESE	216
10.1. RES	SUMO	216
10.2. SÍN	ITESE DE FISCHER-TROPSCH	216
10.2.1.	Metanol	218
10.2.1.1.	Síntese de metanol a partir do gás de síntese	218
10.2.2.	Etanol	219
10.2.2.1.	Síntese de etanol a partir do gás de síntese	220
10.2.3.	Hidrocarbonetos lineares	220
10.2.3.1.	Síntese de hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese	220
10.3. ME	TODOLOGIA	221
10.4. RES	SULTADOS E DISCUSSÃO	221
10.4.1.	Produção de metanol	221
10.4.2.	Produção de etanol	223
10.4.3.	Produção de hidrocarbonetos lineares	225
10.5. CO	MPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS	228
10.6. CO	NCLUSÃO	229
10.7. RE	FERÊNCIAS	230
11. CON	CLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	233
11.1. CO	NCLUSÃO	233
11.2. SU	GESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	235
ANEXO 1. E	DADOS TERMODINÂMICOS DOS COMPOSTOS	237
APÊNDICE	1. DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO DAS RELAÇÕES TERMODINÁ	ÂMICAS
UTILIZADA	AS NA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS	242
APÊNDICE	2 DESENVOI VIMENTO MATEMÁTICO DAS RELAÇÕES TERMODINÂ	MICAS
UTILIZADA	AS NA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA	
APÊNDICE	3.DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO N	METANO
APÊNDICE4	4. DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO	
METANO	-	256
APÊNDICE	5. DADOS OBTIDOS PARA A REACÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA	DO
METANO		

APÊNDICE6. DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO . 27
APÊNDICE 7. DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE REFORMA SECA COMBINADA COM REFORMA A VAPOR DO METANO
APÊNDICE 8. DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE REFORMA SECA AUTOTÉRMICA DO METANO
APÊNDICE 9. DADOS OBTIDOS PARA A SÍNTESE DE METANOL 30
APÊNDICE 10. DADOS OBTIDOS PARA A SÍNTESE DE ETANOL 30
APÊNDICE 11. DADOS OBTIDOS PARA A SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS LINEARES31

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo 2.

FIGURA 2.1. FLUXOGRAMA BÁSICO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DO GÁS DE SÍNTESE A PARTIR DO
CARVÃO E DO GÁS NATURAL
FIGURA 2.2. REAÇÕES POSSÍVEIS A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE
FIGURA 2.3. PRODUÇÃO DE COMBUSTÍVEIS PELA TECNOLOGIA FT
FIGURA 2.4. PREÇO MÉDIO ANUAL DO PETRÓLEO NOS EUA, NA VENEZUELA E MÉDIA MUNDIAL
(Fonte dos dados: EIA 2010)
FIGURA 2.5. GRÁFICO COMPARATIVO DAS EMISSÕES DO DIESEL CONVENCIONAL E DO DIESEL
PRODUZIDO PELO PROCESSO FT (FONTE DOS DADOS: CALLARI, 2007)16
FIGURA 2.6. FLUXOGRAMA DA ETAPA DE SÍNTESE NO PROCESSO FT
FIGURA 2.7. PROCESSOS LTFT E HTFT E SUAS CARACTERÍSTICAS (FONTE: KHODAKOV, 2007)
FIGURA 2.8. (A) REATOR TUBULAR DE LEITO FIXO; (B) REATOR DE LEITO DE LAMA (FONTE: ESPINOZA,
1999)
FIGURA 2.9. (A) REATOR MULTITUBULAR; (B) REATOR DE LAMA COM COLUNA DE BOLHAS (FONTE:
VAN DER LAAN, 1999) 20
FIGURA 2.10. FUNCIONAMENTO DE UMA CÉLULA A COMBUSTÍVEL POLIMÉRICA (FONTE: WENDT ET
AL., 2000)

Capítulo 3.

FIGURA 3.1. (A) FUNÇÃO CONVEXA; (B) FUNÇÃO NÃO CONVEXA (EDGAR ET AL., 2001)	41
FIGURA 3.2. (A) REGIÃO CONVEXA, (B) REGIÃO NÃO-CONVEXA.	41

Capítulo 6.

FIGURA 6.1. (A) NÚMERO DE MOLS DE H_2 produzidos; (b) Número de mols de CO produzidos;
(C) Número de mols de $C_{(s)}$ produzidos; (d) Conversão percentual de CH_4 calculada;
(e) Conversão percentual de H_2O calculada. Valores simulados considerando a
possibilidade de formação de coque a pressão de 1 atm para a reação de reforma a
VAPOR DO METANO
FIGURA 6.2. (A)NÚMERO DE MOLS DE H_2 ; (B) NÚMERO DE MOLS DE CO; (C) CONVERSÃO
percentual de CH_4 calculada; (d) Conversão percentual de H_2O
CALCULADADETERMINADOS COM AS SIMULAÇÕES REALIZADAS POSSIBILITANDO E
IMPOSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE COQUE NO SISTEMA, COM UMA RAZÃO MOLAR ${ m H_2O/CH_4}$
DE $0.5/1$ A pressão de 1 atm
FIGURA 63 (A) FEETTO DA PRESSÃO SOBRE O NÚMERO DE MOIS DE H2 PRODUZIDOS: (B) FEETTO DA

FIGURA 6.3. (A) EFEITO DA PRESSÃO SOBRE O NÚMERO DE MOLS DE H_2 produzidos; (B) EFEITO DA PRESSÃO SOBRE O NÚMERO DE MOLS DE CO PRODUZIDOS; (C) EFEITO DA PRESSÃO SOBRE O

- FIGURA 6.9. FRAÇÃO MOLAR DE CH4, H2, CO2, CO E H2O PARA OS SISTEMAS SIMULADOS POSSIBILITANDO E IMPOSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE COQUE A PRESSÃO DE 1 ATM E COM UMA RAZÃO MOLAR H2O/CH4 DE 1/1, DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO POSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE COQUE (LINHA PONTILHADA PRETA), DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO IMPOSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE COQUE (LINHA PONTILHADA VERMELHA) (◊) DADOS CALCULADOS POR ÁVILA NETOET AL. (2009) (□) DADOS CALCULADOS POR LUTZ ET AL. (2003).
 FIGURA 6.10. TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO A PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO A VAPOR DO METANO PARA TEMPERATURA INICIAL DE 1600 K (A) E PARA

Capítulo 7.

FIGURA 7.1. NÚMERO DE MOLS DE H ₂ (A), NÚMERO DE MOLS DE CO (B), NÚMERO DE MOLS DE C ₍₅₎ , (C
produzidos e conversão percentual de CH_4 calculada, (d) para o processo d
OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO. VALORES SIMULADOS CONSIDERANDO A POSSIBILIDADE D
FORMAÇÃO DE COQUE A PRESSÃO DE 1 ATM PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO

FIGURA 7.4. RAZÃO MOLAR H_2/CO do produto formado como função da razão molar O_2/CH_4 na alimentação a temperatura de 1600 K e pressão de 1 atm. 118

- FIGURA 7.6. RAZÃO MOLAR H_2/CO do produto formado como função pressão a uma razão molar O_2/CH_4 na alimentação constante em 0.25/1 e a temperatura de 1600 K..... 119

Figura 7.10. Fração molar de $CH_4,\ H_2,\ CO_2,\ CO$ e H_2O para os sistemas simulados
POSSIBILITANDO E IMPOSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE COQUE A PRESSÃO DE 1 ATM E A UMA
temperatura de 873 K. Símbolos: dados calculados pelo presente trabalho
POSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE COQUE (), DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO
IMPOSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE COQUE (); (◊) DADOS CALCULADOS POR ZHU ET AL.
(2001), (□) DADOS CALCULADOS POR ÁVILA – NETO <i>ET AL</i> . (2009)
FIGURA 7.11. TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO
PARCIAL DO METANO COM OXIGÊNIO A PRESSÃO DE 1 ATM
FIGURA 7.12. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A
REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO COM OXIGÊNIO PARA TEMPERATURA INICIAL DE
1400 K (A) E PARA A COMPOSIÇÃO MOLAR O_2/CH_4 de $0.5/1$ (b)
FIGURA 7.13. TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE OXIDAÇÃO
PARCIAL DO METANO COM AR A PRESSÃO DE 1 ATM
FIGURA 7.14. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A
reação de oxidação parcial do metano com ar para temperatura inicial de 1400 K
(A) E PARA A COMPOSIÇÃO MOLAR O_2/CH_4 de $0.5/1$ (b)
FIGURA 7.15. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS SIMULAÇÕES REALIZADAS
UTILIZANDO AR E OXIGÊNIO COMO AGENTES OXIDANTES NA REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL
PARA A PRESSÃO DE 1 ATM
FIGURA 7.16. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS SIMULADOS DE REYES ET AL. (2003) PARA AS
TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO NA REAÇÃO DE REFORMA OXIDATIVA DO METANO COM O_2 (\Diamond) e
AR (•) EOS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO UTILIZANDO A METODOLOGIA DE
MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA PARA A REFORMA OXIDATIVA DO METANO COM O_2 () E AR ().

Capítulo 8.

uma razão molar $H_2O/O_2/CH_4$ de $1/0.1/1$, e (d) a conversão percentual de
CH_4 CALCULADA PARA UMA RAZÃO MOLAR $H_2O/O_2/CH_4$ de $1/0.5/1$
FIGURA 8.5. EFEITO DAS RAZÕES MOLARES DE H_2O e de O_2 NA alimentação sobre (a)o número
de mols de H_2 , (b) o número de mols de CO, calculados para uma razão molar
$H_2O/O_2/CH_4$ de $1/0.5/1$ a pressão de 1 atm
Figura 8.6. Razão molar H_2/CO do produto formado como função da razão molar
(a) O_2/CH_4E (b) H_2O/CH_4NA alimentação, a pressão de 1 atm com razão molar
H_2O/CH_4 constante de 1/1
Figura 8.7. Razão molar H_2/CO do produto formado como função da temperatura e da
RAZÃO MOLAR O ₂ /CH ₄ com uma razão molar H ₂ O/CH ₄ na alimentação constante em
1/1 e pressão de 1 atm
Figura 8.8. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de CH_4 com
DADOS EXPERIMENTAIS COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A REAÇÃO DE REFORMA
autotérmica do metano. Dados experimentais:(\blacklozenge) Dias e Assaf (2004) Pt e (Δ) Dias e
Assaf (2004) Ir
FIGURA 8.9. COMPARAÇÃO DOS DADOS SIMULADOS COM DADOS EXPERIMENTAIS PARA A FRAÇÃO
molar de H_2 como função da temperatura para a reação de reforma autotérmica
do metano. Dados experimentais: (\blacklozenge) Dias e Assaf (2004) Pt e (\Box) Dias e Assaf (2004) Ir.
FIGURA 8.10. COMPARAÇÃO DOS DADOS SIMULADOS COM DADOS EXPERIMENTAIS PARA A FRAÇÃO
molar de CO como função da temperatura para a reação de reforma autotérmica
do metano. Dados experimentais: Ni,(\blacklozenge) Dias e Assaf (2004) Pt e (\Box) Dias e Assaf (2004)
IR
Figura 8.11. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de $CH_4\ com$
DADOS EXPERIMENTAIS COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA A REAÇÃO DE REFORMA
AUTOTÉRMICA DO METANO. DADOS EXPERIMENTAIS: (□) AYABE <i>ET AL</i> . (2003)156
Figura 8.12. Comparação dos dados simulados para a razão molar $\mathrm{H_2/(CO+CO_2)}$ com
dados experimentais como função da temperatura e da razão molar O_2/CH_4 na
ALIMENTAÇÃO PARA A REAÇÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO. DADOS
EXPERIMENTAIS: (\Box), (\Diamond), (\blacktriangle), (\blacklozenge)AYABE <i>ET AL</i> . (2003)
Figura 8.13. Razão molar H_2/CO como função da razão molar H_2O/CH_4 na
ALIMENTAÇÃO CALCULADA PELO PRESENTE TRABALHO E OBTIDA NOS EXPERIMENTOS
REALIZADOS POR RUIZ ET AL. (2008). RAZÃO MOLAR O_2/CH_4 , na alimentação de 0.5/1,
TEMPERATURA DE REAÇÃO DE 1073 K. LEGENDA: CALC. DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE
TRABALHO, EXP. DADOS EXPERIMENTAIS OBTIDOS POR RUIZ ET AL. (2008) UTILIZANDO O
CATALISADOR PT/CE _{0.75} ZR _{0.25} O ₂ -1073158
FIGURA~8.14.~COMPARAÇÃO~ENTRE OS~DADOS~CALCULADOS~PELO~PRESENTE~TRABALHO~E~OS~OBTIDOS
por Ávila Neto <i>et al.</i> (2009) e por Ayabe <i>et al.</i> (2003) para a conversão percentual de
CH ₄

FIGURA 8.15. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO E OS OBTIDOS POR ÁVILA NETO ET AL. (2009) E POR AYABE ET AL. (2003) PARA A RAZÃO MOLAR FIGURA 8.16. TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA FIGURA 8.17. EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁGUA A TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO DETERMINADA PARA A TEMPERATURA INICIAL DE 1400 K COMO FUNÇÃO DA RAZÃO MOLAR O_2/CH_4 na alimentação PARA A REAÇÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA REALIZADA COM O2......162 FIGURA 8.18. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO COM O_2 para temperatura inicial de 1400 K E RAZÃO MOLAR H_2O/CH_4 de 1/1 (A) E PARA A COMPOSIÇÃO MOLAR $H_2O/O_2/CH_4$ de FIGURA 8.19. TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA FIGURA 8.20. EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁGUA A TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO DETERMINADA PARA A TEMPERATURA INICIAL DE 1400 K COMO FUNÇÃO DA RAZÃO MOLAR O_2/CH_4 na alimentação FIGURA 8.21. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REACÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO COM AR PARA TEMPERATURA INICIAL DE 1400 K e razão molar H_2O/CH_4 de 1/1 (a) e para a composição molar $H_2O/O_2/CH_4$ de FIGURA 8.22. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS SIMULAÇÕES REALIZADAS UTILIZANDO AR E OXIGÊNIO COMO AGENTES OXIDANTES NA REACÃO DE REFORMA FIGURA 8.23. IMAGEM TERMOGRÁFICA (IR) OBTIDA NO TRABALHO DE SIMEONE ET AL. (2003) PARA A REAÇÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO A PRESSÃO DE 1.25 ATM, PARA UMA RAZÃO MOLAR AR/H₂O/CH₄ de 2.78/1.20/1.00. Símbolos: (--) IMAGEM IR, (-•-) MEDIDA POR

Capítulo 9.

FIGURA 9.1. CONVERSÃO DE METANO PARA DIFERENTES CATALISADORES METÁLICOS SUPORTADOS
EM SIO ₂ e Al ₂ O ₃ a 723 K e CH4/CO2 – 1:1 (Fonte: Ferreira-Aparicio <i>et al.</i> , 1998) 178
FIGURA 9.2. (A) NÚMERO DE MOLS DE H ₂ , (B) NÚMERO DE MOLS DE CO, (C) NÚMERO DE MOLS DE C _(S) ,
(d) Conversão percentual de CH_4 , (e) conversão percentual de CO_2 no processo de
REFORMA SECA DO METANO,A 1 ATM
FIGURA 9.3. (A)NÚMERO DE MOLS DE H_2 , (B) NÚMERO DE MOLS DE CO, (C) CONVERSÃO PERCENTUAL
de CH_4 , (d) conversão percentual de CO_2 , para os processos simulados
POSSIBILITANDO E IMPOSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE COQUE A PRESSÃO DE 1 ATM, COM
RAZÃO MOLARCO ₂ /CH ₄ de 1/1

FIGURA 9.12. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO E OS OBTIDOS POR AYDINOGLU *ET AL.* (2010)PARA A CONVERSÃO PERCENTUAL DE CH₄, DE CO₂ E DE H₂O E PARA A RAZÃO MOLAR H₂/CO DO PRODUTO FORMADO. SÍMBOLOS - (▲) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/0, (◊) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/1, (●) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/2 E (□) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/3 PARA AS FIGURAS (A), (B) E (C), PARA A FIGURA (D) .(▲) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/0, (◊) CH₄/CO₂/H₂O - 1/0.67/0.33, (●) CH₄/CO₂/H₂O - 1/0.5/0.5 E (□) CH₄/CO₂/H₂O - 1/0.33/0.67.
FIGURA 9.13. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO E OS OBTIDOS POR AMIN E YAW (2007)PARA A CONVERSÃO PERCENTUAL DE CH₄ E PARA A RAZÃO MOLAR

 H_2/CO do produto formado. Símbolos - (D) Conversão percentual de

CH4DETERMINADA POR AMIN E YAW (2007) E (\bullet) RAZÃO MOLAR H₂/CO do produto DETERMINADA POR AMIN E YAW (2007). (A) RAZÃO MOLAR: $CH_4/CO_2/O_2 - 1/0.8/0.1$, (B) RAZÃO MOLAR: $CH_4/CO_2/O_2 - 1/0.8/0.2$, (C) RAZÃO MOLAR: $CH_4/CO_2/O_2 - 1/1/0.1 \in (D)$ FIGURA 9.14. TEMPERATURAS FINAIS DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECADO METANO FIGURA 9.15. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA DO METANO PARA TEMPERATURA INICIAL DE 1400 K E RAZÃO MOLAR CO_2/CH_4 de 1/1 (a) e para a composição molar CO_2/CH_4 de 1/1 (b). 203 FIGURA 9.16. TEMPERATURAS FINAIS DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA COMBINADA COM REFORMA A VAPOR DO METANO A PRESSÃO DE 1 ATM E COM UMA RAZÃO FIGURA 9.17. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA COMBINADA COM REFORMA A VAPOR DO METANO PARA TEMPERATURA INICIAL DE 1400 K (A) E PARA A COMPOSIÇÃO MOLAR $H_2O/CO_2/CH_4$ de FIGURA 9.18. EFEITO DA ADIÇÃO DE ÁGUA SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA COMBINADA COM REFORMA A VAPOR DO METANO, COM UMA RAZÃO MOLAR $CO_2/CH_4 DE 0.5/1$. 205 FIGURA 9.19. TEMPERATURAS FINAIS DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA AUTOTÉRMICA DO METANO A PRESSÃO DE 1 ATM UTILIZANDO O_2 como agente oxidante. 205 FIGURA 9.20. EFEITO DA ELEVAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CO2 PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA FIGURA 9.21. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA AUTOTÉRMICA DO METANO PARA TEMPERATURA INICIAL DE 1400 Ke razão molar CO_2/CH_4 de 0.5/1 (a) e para a composição molar $O_2/CO_2/CH_4$ de FIGURA 9.22. TEMPERATURAS FINAIS DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA AUTOTÉRMICA DO METANO A PRESSÃO DE 1 ATM UTILIZANDO AR COMO AGENTE OXIDANTE. 207 FIGURA 9.23. EFEITO DA PRESSÃO SOBRE AS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO DETERMINADAS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA AUTOTÉRMICA DO METANO PARA TEMPERATURA INICIAL DE 1400 K E RAZÃO MOLAR CO_2/CH_4 constante de 0.5/1 (a) e para a composição molar FIGURA 9.24. EFEITO DA ELEVAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CO2 PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA FIGURA 9.25. COMPARAÇÃO ENTRE OS RESULTADOS OBTIDOS PARA AS SIMULAÇÕES REALIZADAS UTILIZANDO AR E OXIGÊNIO COMO AGENTES OXIDANTES NA REAÇÃO DE REFORMA SECA FIGURA 9.26. COMPARAÇÃO ENTRE OS PROCESSOS DE REFORMA SECA, REFORMA SECA AUTOTÉRMICA

Capítulo 10.

FIGURA 10.1. PROCESSO FISCHER-TROPSCH DA BRITISH PETROLEOUM (FONTE: BP, 2004 ADAPTADO
DE CALLARI, 2007)
FIGURA 10.2. SISTEMAS UTILIZADOS PARA A PRODUÇÃO DE ETANOL A PARTIR DE DIFERENTES
MATÉRIAS PRIMAS
Figura 10.3. (a) Fração molar do metanol produzido; (b) Conversão percentual de $H_{2;}$
(C)Conversão percentual de CO e (d) Temperaturas de equilíbrio, para a reação de
SÍNTESE DE METANOL
FIGURA 10.4. (A) FRAÇÃO MOLAR DE ETANOL PRODUZIDO; (B) CONVERSÃO PERCENTUAL DE H ₂ ; (C)
conversão percentual de CO; e (d) Temperaturas de equilíbrio para a reação de
SÍNTESE DE ETANOL
Figura 10.5. (a) fração molar dos hidrocarbonetos produzidos; (b) Conversão de H_2 ; (c)
conversão de CO e (d) Temperaturas de equilíbrio, para a reação de síntese de
HIDROCARBONETOS LINEARES
FIGURA 10.6. (A) PERFIL DE TAMANHO DA CADEIA CARBÔNICA OBTIDA PARA A REAÇÃO SIMULADA
COM UMA TEMPERATURA CONSTANTE DE(A) 490 K; (B) 610 K
FIGURA 10.7. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS SIMULADOS PELO PRESENTE TRABALHO E OS DADOS
experimentais obtidos do trabalho de Tan et al. (2005), para a conversão de CO e a
SELETIVIDADE DE METANOL NA REAÇÃO DE SÍNTESE DE METANOL A PARTIR DO GÁS DE SÍNTESE.

ÍNDICE DE TABELAS

Capítulo 2.

Capítulo 5.

TABELA	5.1.	Condições	DE	TEMPERATURA	, CO	MPOSIÇÃC	DOS	REAGE	NTES	Е	DE	PRESSÃO
ANA	LISA	DAS PARA OS I	DIFEI	RENTES PROCESS	OS DE	REFORMA	ANALI	SADOS.			•••••	
TABELA	5.2.	CONDIÇÕES I	DE 1	TEMPERATURA E	E DE	PRESSÃO	ANALI	SADAS	PARA	AS	DI	FERENTES
REA	ÇÕES	DE SÍNTESE AN	NALI	SADAS	•••••		•••••	•••••	•••••		•••••	

Capítulo 6.

TABELA 6.1. CATALISADORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR
DO METANO
TABELA 6.2. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO, OS DADOS
CALCULADOS POR LUTZ <i>ET AL.</i> (2003) E ÁVILA - NETO <i>ET AL.</i> (2009)
TABELA 6.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO
possibilitando a formação de $C_{(5)}$, os dados calculados por Seo <i>et al.</i> (2002) e Ávila -
Neto <i>et al.</i> (2009)
TABELA 6.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO
IMPOSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE C ₍₅₎ , OS DADOS CALCULADOS POR SEO <i>et al.</i> (2002) e Ávila
- Neto <i>et al.</i> (2009)

Capítulo 7.

TABELA 7.1. CATALISADORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A REAÇÃO OXIDAÇÃO PARCIAL
CATALÍTICA DO METANO
TABELA 7.2. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO
possibilitando a formação de $C_{(s)}$, os dados calculados por Zhu <i>et al.</i> (2001) e por
ÁVILA – NETO <i>et al.</i> (2009)
TABELA 7.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO
IMPOSSIBILITANDO A FORMAÇÃO DE $C_{(s)}$, os dados calculados por Zhu <i>et al.</i> (2001) e por
Ávila – Neto <i>et al.</i> (2009)
TABELA 7.4. COMPARAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO CALCULADAS PELA METODOLOGIA
de maximização da entropia para as reações de oxidação com O_2 e com ar com os
DADOS EXPERIMENTAIS DE YAYING <i>et al.</i> (2000)

Capítulo 8.

TABELA 8.1. PRINCIPAIS CATALISADORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A REAÇÃO DE REFORMA
AUTOTÉRMICA DO METANO
TABELA 8.2. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO, OS DADOS
calculados por Ayabeet al. (2003) e Ávila - Netoet al. (2009) para a conversão
PERCENTUAL DE METANO
TABELA 8.3. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO, OS DADOS
CALCULADOS POR AYABE <i>et al.</i> (2003) e Ávila - Neto <i>et al.</i> (2009) para a razão molar
H ₂ /(CO+CO ₂)
TABELA 8.4. COMPARAÇÃO DAS TEMPERATURAS DE EQUILÍBRIO CALCULADAS PELA METODOLOGIA
DE MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA PARA AS REAÇÕES DE REFORMA AUTOTÉRMICA COM AR COM OS
DADOS EXPERIMENTAIS DE HOANG <i>et al.</i> (2006)169

Capítulo 9.

TABELA 9.1. CATALISADORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA DO
METANO
TABELA 9.2. CATALISADORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA
AUTOTÉRMICA DO METANO
TABELA 9.3. CATALISADORES E CONDIÇÕES OPERACIONAIS PARA A REAÇÃO DE REFORMA SECA
COMBINADA COM REFORMA A VAPOR DO METANO
TABELA 9.4. COMPARAÇÃO ENTRE OS DADOS CALCULADOS PELO PRESENTE TRABALHO, OS DADOS
calculados por Akpan <i>et al.</i> (2003) e Ávila - Neto <i>et al.</i> (2009) para a conversão
PERCENTUAL DE METANO

LISTA DE SÍMBOLOS

<i>a</i> _i	Parâmetro da equação de Antoine para o componente <i>i</i>
Cpa _i	Parâmetro para a equação de Cp para o componente i
a_{mi}	Número de átomos do elemento m para o componente i
b_i	Parâmetro da equação de Antoine para o componente <i>i</i>
Cpb_i	Parâmetro para a equação de Cp para o componente i
Ci	Parâmetro da equação de Antoine para o componente i
Срс _і	Parâmetro para a equação de <i>Cp</i> para o componente <i>i</i>
Cp_i	Capacidade calorífica do componente i
Cpd _i	Parâmetro para a equação de Cp para o componente i
f_i^k	Fugacidade do componente <i>i</i> na fase <i>k</i>
f_i^0	Fugacidade do componente <i>i</i> no estado de referência
G	Energia livre de Gibbs
Н	Entalpia
n_i^k	Número de mols do componente i na fase k
n_i^0	Número de mols inicial do componente i
NC	Número de componentes
NE	Número de elementos
NF	Número de fases
R	Constante universal dos gases

P_i^{sat}	Pressão de saturação do componente <i>i</i>
Т	Temperatura
V	Volume molar
Símbolos G	regos
μ	Potencial químico
μ_i^0	Potencial químico do componente <i>i</i> no estado de referência
Sobrescritos	S
8	fase gasosa
1	fase líquida
S	fase sólida
Subscritos	
i	Referente ao componente <i>i</i>
i m	Referente ao componente <i>i</i> Referente ao elemento <i>m</i> em um componente

1. INTRODUÇÃO

1.1. CONTEXTUALIZAÇÃO

As reações de reforma de hidrocarbonetos leves, especialmente o gás natural, são reações químicas de elevada importância e representam etapas chave para a produção em larga escala de hidrogênio, para uso em reações de hidrogenação ou em células a combustível, ou de gás de síntese para aplicação na produção de amônia, metanol ou ainda para a síntese de hidrocarbonetos através da síntese de Fischer-Tropsch (FT).

Atualmente o processo de reforma a vapor do metano (reação entre CH₄ e H₂O) é o processo com maior aplicabilidade industrial, tanto para a geração de hidrogênio quanto para a produção de gás de síntese. Entretanto, este processo apresenta algumas características indesejáveis, tais como elevadas taxas de produção de coque, o que acarreta na desativação prematura do catalisador, além de apresentar elevado consumo energético devido basicamente à elevada endotermicidade da reação.

Outros processos de reforma vêm sendo estudados com o objetivo de eliminar as deficiências do processo de reforma a vapor, dentre esses podemos citar a reforma oxidativa (CH_4+O_2 ou ar), reforma autotérmica ($CH_4+H_2O+O_2$ ou ar), reforma seca ou reforma com CO_2 (CH_4+CO_2), reforma seca combinada com reforma a vapor ($CH_4+CO_2+H_2O$) e reforma seca autotérmica ($CH_4+CO_2+O_2$ ou ar).

Cada um desses processos apresenta características únicas, e por isso surge a necessidade de se determinar as melhores condições de reação para cada um deles, no que se refere à temperatura, pressão e composição dos reagentes para que a reação ocorra com elevada seletividade dos produtos de interesse e elevadas taxas de conversão dos reagentes.

O processo de Fischer-Tropsch, utiliza o gás de síntese produzido pelos diferentes processos de reforma, foi desenvolvido na década de 20 e até hoje é estudado como uma forma de valorização do metano, por meio da transformação deste em combustíveis de maior valor agregado. Ultimamente, devido basicamente a elevação dos preços do petróleo e da pressão de órgãos ambientais que visam diminuir a emissão de compostos tóxicos para o meio ambiente, o processo de Fischer-Tropsch tem sido citado como uma das possíveis fontes de produção de combustíveis "limpos", como a gasolina e o diesel FT.

A determinação do equilíbrio químico e de fases desses tipos de sistema, com múltiplos componentes em múltiplas fases, é necessária para melhor compreendê-los. Uma metodologia de cálculo interessante para a determinação deste tipo de equilíbrio pode ser realizada, pelas metodologias de minimização da energia de Gibbs a pressão (P) e temperatura (T) constantes, com o intuito de determinar as composições de equilíbrio do sistema, e de maximização da entropia a P e entalpia (H) constante, com o intuito de determinar as temperaturas de equilíbrio para esses sistemas.

Ambas as metodologias podem ser formuladas na forma de programações nãolineares, sendo a minimização da energia de Gibbs e a maximização da entropia são as funções objetivo, sendo a não negatividade do número de mols de cada componente em cada fase, e o balanço de átomos, utilizados como restrições. Para a maximização da entropia, além dessas, adiciona-se a restrição de balanço de entalpia.

Esta abordagem se mostra interessante, pois o número de fases a se formar não precisa ser conhecido a priori, e o balanço atômico leva em consideração todas as possíveis reações que possam vir a acontecer e o número de fases e a composição destas será determinado ao longo do processo de otimização.

Dentro deste contexto, no presente trabalho as reações de reforma a vapor, reforma oxidativa, reforma autotérmica, reforma seca, reforma seca combinada com reforma a vapor e reforma seca autotérmica, do gás metano, foram avaliadas por meio da utilização de técnicas de otimização global aplicando as metodologias de minimização da energia de Gibbs a *P* e *T* constantes e da maximização da entropia a *P* e *H* constantes, com o intuito de determinar as condições termodinamicamente favoráveis para a produção de gás de síntese e de hidrogênio. Posteriormente, a reação de Fischer-Tropsch também foi avaliada, visando à produção de metanol, etanol e hidrocarbonetos lineares.

A implementação dos problemas de otimização foi realizada no software GAMS 23.1, com o uso do solver CONOPT2, esse software foi selecionado pela elevada robustez e facilidade de resolução de problemas de otimização. Espera-se, com os resultados dessa pesquisa, contribuir para a melhor compreensão dessas reações, no que se refere às condições operacionais, tais como temperatura, pressão e composição da alimentação, que acarretem em maiores taxas de conversão de reagentes e melhores seletividades dos produtos desejados, seja para a produção de gás de síntese ou de hidrogênio, ou dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch analisados.

1.2. OBJETIVO GERAL

Este trabalho tem por objetivo analisar termodinamicamente as reações de reforma a vapor, oxidação parcial, reforma autotérmica, reforma seca, reforma seca combinada com reforma a vapor e reforma seca autotérmica, do metano, destinadas à produção de gás de síntese ou de hidrogênio, e posteriormente analisar o uso do gás de síntese produzido, na síntese de Fischer-Tropsch visando à obtenção de metanol, etanol e hidrocarbonetos lineares.

1.2.1. Objetivos específicos

- ✓ Determinar as condições termodinamicamente favoráveis para a produção de hidrogênio e de gás de síntese (H₂+CO) nos diferentes processos de reforma analisados;
- ✓ Realizar as simulações avaliando os efeitos da formação de coque ($C_{(s)}$) no sistema, inserindo assim um dos efeitos catalíticos mais importantes;
- Verificar as condições de endo- ou exotermicidade dos sistemas analisados por meio da aplicação da metodologia de maximização da entropia;
- ✓ Verificar os efeitos separados da variação da composição dos reagentes na alimentação, da variação da temperatura e da variação da pressão sobre a razão molar H₂/CO do gás de síntese produzido;
- Verificar a validade dos dados simulados para a metodologia de minimização da energia de Gibbs, por meio da comparação com dados experimentais para reatores isotérmicos;

- ✓ Verificar a capacidade de predição das temperaturas de equilíbrio de reação, determinadas pela metodologia de maximização da entropia, por meio de comparação com dados obtidos na literatura para perfil térmico de reatores nos diferentes processos de reforma avaliados;
- Verificar a adequação da metodologia desenvolvida pelo presente trabalho, por meio da comparação com dados simulados obtidos em trabalhos da literatura que também utilizaram a metodologia de minimização da energia de Gibbs;
- Verificar a adequação da metodologia de maximização da entropia por meio da comparação com dados simulados em sistemas isoentálpicos;
- Verificar o efeito térmico do uso de ar como agente oxidante sobre a temperatura de equilíbrio dos sistemas em que este for utilizado, por meio do uso da metodologia de maximização da entropia;
- ✓ Avaliar a Síntese de Fischer-Tropsch para a produção de metanol, etanol e hidrocarbonetos lineares;

1.3. APRESENTAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

A dissertação foi dividida em capítulos com o intuito de facilitar a compreensão dos tópicos abordados. No Capítulo 2, "*Gás de síntese e hidrogênio: produção e aplicações*" foi realizada uma revisão bibliográfica referente aos principais métodos de produção e as principais aplicações do gás de síntese e do hidrogênio, apresentando também a reação de síntese de Fischer-Tropsch, foram apresentadas e discutidas as principais características de cada um desses processos.

No Capítulo 3 "*Modelagem matemática*" foram apresentadas e discutidas as características dos modelos de programação não-linear e o algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado, que é utilizado pelo *solver* CONOPT2, e o software GAMS, que foram utilizados para a resolução dos problemas propostos.

No Capítulo 4 "*Equilíbrio químico e de fases*" foi discutido o conceito equilíbrio químico e de fases combinados e a formulação desse tipo de problema como problemas de

minimização da energia de Gibbs, para sistemas a pressão e temperatura constantes e de maximização da entropia para sistemas a pressão e entalpia constantes.

No Capítulo 5 "*Metodologia*" foi apresentada a metodologia utilizada para análise termodinâmica dos processos de reforma e das reações de síntese analisadas, apresentando as faixas operacionais (pressão, temperatura e composições) consideradas para a realização das simulações.

Nos Capítulos 6 "Análise termodinâmica da produção de gás de síntese e hidrogênio por meio da reação de reforma a vapor do metano", 7 "Análise termodinâmica da oxidação parcial do metano com O_2 e com ar para a produção de gás de síntese e de hidrogênio" e 8 "Análise termodinâmica da produção de gás de síntese e hidrogênio por meio da reação de reforma autotérmica do metano" foram apresentados e discutidos os resultados obtidos pelas metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia para os processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica, respectivamente. No Capítulo 9 "Análise termodinâmica da produção de gás de síntese e hidrogênio por meio das reações de reforma com CO_2 do metano" foram apresentados os resultados obtidos para as reações de reforma seca, reforma seca autotérmica e reforma seca combinada com reforma a vapor. Em cada um desses capítulos será realizada uma breve revisão bibliográfica acerca de cada um dos processos de reforma apresentados.

No Capítulo 10 "Síntese de Fischer-Tropsch: Aplicações do gás de síntese" foram apresentados os resultados obtidos para as reações de síntese de metanol, de etanol e de hidrocarbonetos lineares, utilizando as metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia.

O Capítulo 11 "*Conclusão geral e sugestões para trabalhos futuros*" apresenta as conclusões gerais obtidas a partir dos resultados, bem como apresenta as sugestões para trabalhos futuros.

Nos Apêndices 1 e 2 foram apresentados os desenvolvimentos matemáticos utilizados para a formulação dos problemas de minimização da energia de Gibbs e de
maximização da entropia. Já nos Apêndices 3 a 11, foram apresentados os dados numéricos obtidos para as reações de reforma e de síntese analisadas.

1.4. PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA

Dos resultados dessa dissertação, foram publicados os seguintes trabalhos:

I. Artigos completos aceitos para publicação em periódicos:

 Freitas, A. C. D.; e Guirardello, R. Oxidative reforming of methane for hydrogen and synthesis gas production: thermodynamic equilibrium analysis. Journal of Natural Gas Chemistry, (aceito para publicação).

II. Trabalhos completos publicados em anais de congresso

- 2- Freitas, A. C. D.; e Guirardello, R. Thermodynamic analysis of methane oxidative reforming for hydrogen and syngas production. VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTermo, Salvador, Bahia, Brasil, novembro - 2011.
- 3- Freitas, A. C. D.; Silva, C. C. G.; Guirardello, R. Cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de reforma a vapor do metano. VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTermo, Salvador, Bahia, Brasil, novembro - 2011.
- 4- Silva, C. C. G.; Freitas, A. C. D.; e Guirardello, R. Produção de metanol a partir do gás de síntese – Fischer-Tropsch. VI Congresso Brasileiro de Termodinâmica Aplicada – CBTermo, Salvador, Bahia, Brasil, novembro - 2011.

III. Trabalhos completos submetidos para publicação em anais de evento:

- 5- Freitas, A. C. D.; e Guirardello, R. Produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da reação de reforma seca do metano. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios, Rio de Janeiro, Brasil, setembro - 2012.
- 6- Freitas, A. C. D.; e Guirardello, R. Produção de etanol a partir do gás de síntese: análise termodinâmica do processo. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios, Rio de Janeiro, Brasil, setembro - 2012.

2. GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO: PRODUÇÃO E APLICAÇÕES

2.1. RESUMO

Nesse capítulo é apresentado o processo de produção de gás de síntese e de hidrogênio por meio de reações de reforma. Foi apresentada a reação de síntese de Fischer-Tropsch, reação essa que é a principal rota de consumo de gás de síntese. Foi apresentada também, a tecnologia de células a combustível, tecnologia que surge como uma das principais rotas de consumo de hidrogênio em um futuro próximo.

2.2. GÁS DE SÍNTESE

Gás de síntese é a denominação dada à mistura formada por hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO), essa mistura pode ser obtida por meio de diferentes processos. A produção do gás de síntese é a primeira e mais importante etapa do processo em uma planta Fischer-Tropsch (FT), o processo FT será descrito detalhadamente na seção 2.3, mas vale ressaltar que o processo FT visa transformar o gás de síntese em hidrocarbonetos de alto valor agregado, tais como diesel e gasolina, ou em compostos oxigenados tal como o metanol ou etanol.

Segundo Choi *et al.* (1996), Basini e Piovesan (1998) e Dry (2002), em uma planta que utiliza o processo FT, cerca de 60-70% dos custos correntes estão relacionados com a produção e a purificação do gás de síntese, esse fato explica o grande interesse em desenvolver e aprimorar as tecnologias relacionadas a essa etapa do processo (Sundest *et al.*, 1994, Wilhelm *et al.*, 2001, Jager *et al.*, 2001 e Lv *et al.*, 2007).

A produção do gás de síntese pode ocorrer a partir de diferentes fontes de carbono e de diferentes processos tecnológicos, entre as fontes de carbono mais utilizadas estão o carvão e o gás natural (Choi *et al.,* 1996 e Dry, 2002), Wilhelm *et al.* (2001) ressaltam ainda a utilização de Nafta e de resíduos do petróleo.

Para a produção do gás de síntese a partir do carvão o processo mais utilizado é a gaseificação e para a produção a partir do gás natural, as opções mais conhecidas são os processos de reforma a vapor, de oxidação parcial (catalítico) e o processo de reforma autotérmica (Basini e Piovesan, 1998 e Fabiano, 2006). O fluxograma da Figura 2.1 especifica a configuração básica do processo de produção do gás de Síntese a partir das rotas citadas.



Figura 2.1. Fluxograma básico do processo de produção do gás de síntese a partir do carvão e do gás natural.

Devido à grande complexidade em se gaseificar o carvão, os custos associados de uma planta baseada neste são cerca de 50% maiores que uma planta baseada em gás natural (Dry, 2001). Normalmente, o gás de síntese utilizado no processo FT é proveniente de mais de uma fonte, esse comportamento é verificado em alguns processos industriais, com o objetivo de se obter o gás de síntese com uma relação estequiométrica, hidrogênio (H₂)/monóxido de carbono (CO) desejada.

A relação H_2/CO ótima, para aplicação na síntese de Fischer-Tropsch, é de 2/1. Por exemplo, o gás de síntese produzido a partir do carvão e de resíduos do petróleo bruto, possui um teor mais elevado de CO em comparação ao gás de síntese produzido a partir do gás natural, sendo assim a mistura dos dois se apresenta como uma alternativa viável para a obtenção do gás de síntese com a relação H_2/CO desejada (van der Laan, 1999).

A Tabela 2.1 foi construída a partir de dados presentes em Perry e Green (1984), Cybulski *et al.* (1993) e Basini e Piovesan (1998), nesta podemos verificar a composição do gás de síntese produzido a partir do gás natural e do carvão, pelos processos mais comuns de produção. Pela a análise desses dados pode-se verificar que existe uma variação significativa na composição do gás de síntese produzido por diferentes processos de reforma a partir de diferentes fontes de matéria prima.

Fonta	Processo	Composição (% vol)			
Fonte		H_2	СО	CO_2	Outros
Gás Natural e vapor	RV	73,8	15,5	6,6	4,1
Gás Natural, vapor e CO ₂	CO ₂ -RV	52,3	26,1	8,5	13,1
Gás natural, oxigênio, vapor e CO ₂	ATR	60,2	30,2	7,5	2,0
Carvão, Resíduos pesados de petróleo e vapor	Gasificação	57,8	28,7	2,9	0,6
Carvão, vapor e Oxigênio	Gaseificador Lurgi	39,1	18,9	29,7	12,3

Tabela 2.1. Composição do gás de síntese produzido através do carvão e do gás natural.

RV- Reforma a vapor, ATR- Reforma autotérmica.

Estudos recentes ainda apontam a biomassa para a produção de gás de síntese, esse processo é extremamente interessante, pois pode utilizar inúmeros resíduos, dentre os quais podemos citar: subprodutos florestais, da indústria alimentícia e da agroindústria além de resíduos gerados em ambiente urbano, descrições interessantes podem ser encontradas em Meshcheryakov e Kirillov (2002) e Lv *et al.*, (2007).

Os processos de reforma mais comuns para a produção de gás de síntese são as reações de reforma a vapor estudadas por Hou e Hughes (2001), Dehkordi *et al.* (2011), Guo *et al.* (2011), Zhai *et al.* (2011a) e Zhai *et al.* (2011b), a reação de oxidação parcial estudada por Hoang *et al.* (2005), Kumar *et al.* (2009), Han *et al.* (2010) e Silva *et al.* (2011) e a reação de reforma autotérmica estudada por Gao *et al.* (2008), Chen et al. (2010), Akbari *et al.* (2011), Halabi *et al.* (2011) e Gutierrez *et al.* (2011). A Tabela 2.2 traz uma comparação entre esses processos de reforma e uma discussão a cerca de cada um desses processos é realizada de forma mais detalhada nos capítulos a seguir, quando as reações serão termodinamicamente avaliadas.

Processo	Aplicação industrial	Vantagens	Desvantagens
Reforma a vapor	Produção de H2 e de gás de síntese.	 Processo mais empregado em escala industrial; Não precisa de O₂; Maiores razões H₂/CO, o que torna o processo viável para produção de H₂. 	 Razão H₂/CO elevada para aplicação no processo FT; Necessita de elevada quantidade de energia; Necessita de processos de purificação posterior.
Reforma autotérmica	Produção de H2 e de gás de síntese.	 Temperaturas inferiores a dos outros processos; Razão H₂/CO facilmente controlada e próxima de 2. 	 Precisa de O₂; Utilização e experiência em nível industrial ainda são limitadas.
Oxidação parcial	Produção de H ₂ e de gás de síntese.	 Reação exotérmica, não necessita de inserção de energia; A relação H₂/CO é próxima de 2. 	 Pontos de variação de temperatura podem ocorrer dentro do reator; Necessita de O₂ puro, que apresenta custo elevado; Em caso de uso do ar como agente oxidante o volume do reator é aumentado.

Tabela 2.2. Comparação entre os processos de produção de gás de síntese a partir de metano.

Um processo alternativo que vem ganhando destaque entre as reações de reforma visando à obtenção de gás de síntese é a reação de reforma seca, ou reforma de CO₂, esse processo é caracterizado pela utilização de dois dos principais gases causadores do efeito estufa, CH₄ e CO₂, como alimentação e devido a isso esse processo vem sendo bastante estudado. Alguns artigos recentes que avaliaram esta reação são: Seo *et al.*, (2002); Aydinoglu (2010); Cheng e Huang (2010); Kang *et al.*,(2011); Gamba *et al.*, (2011) e Nikoo e Amin (2011).

Inúmeros trabalhos vêm sendo realizados com o objetivo de minimizar os problemas de elevada formação de coque e de elevado requerimento energético apresentado pela reação de reforma seca, por meio da adição de água e de oxigênio, ou ar, na alimentação, dentre estes podemos citar: Tsyganok *et al.* (2004); Li *et al.* (2008); Kale e Kulkarni (2010); Nematollahi *et al.*, (2011); Aydınoğlu e Aksoylu (2011) e Demidov *et al.* (2011).

Boa parte dos trabalhos citados avaliam os efeitos catalíticos sobre os processos de reforma de diferentes compostos. Alguns resultados obtidos por trabalhos encontrados na literatura serão apresentados de forma mais detalhada na seção a seguir.

2.2.1. Revisão bibliográfica dos processos de reforma

A produção de gás de síntese a partir da reação de reforma a vapor do etanol foi analisada por Galvita *et al.* (2001), Os resultados obtidos por estes autores mostraram-se promissores no que se refere à produção do gás de síntese em reatores de leito fixo com duas camadas, um dos reatores foi operado com um catalisador de paládio e o outro com um catalisador convencional de níquel. Galetti *et al.*, (2010) analisaram a reação de reforma a vapor do etanol em um catalisador de níquel suportado em ZnAl₂O₄ obtendo elevadas seletividades de H₂ e de CO.

Hegarty *et al.* (1998) analisaram diferentes catalisadores metálicos utilizando ZrO₂ como suporte, para promover a reação de reforma a vapor do metano visando à obtenção de gás de síntese. Eles observaram que a atividade catalítica dos metais analisados decresce na seguinte ordem: Pt, Pd>Ni »Cu, Co e Fe. Os autores observaram também que o catalisador

de níquel apresentou desativação devido à formação de coque, enquanto o catalisador de Pt não apresentou esse comportamento, permanecendo estável nas mesmas condições.

A reação de oxidação parcial do metano foi estuda por Bharadwaj e Schmidt (1995) visando à produção de gás de síntese. Os autores enfatizam que a reação de oxidação parcial apresenta maiores seletividades dos produtos de interesse além de apresentar maior eficiência energética quando comparada com a reação de oxidação parcial do metano.

A reação de reforma seca do metano em catalisadores de Níquel baseados em Mg/Al e MgO foi investigada por Djaidja *et al.* (2006), eles verificaram que os dois catalisadores são adequados para promover a reação de reforma seca do metano, ambos catalisadores apresentaram baixa deposição de coque mesmo para reações em elevadas temperaturas, os catalisadores demonstraram possuir elevadas seletividades para H₂ e CO e elevadas conversões de metano.

Diversos outros catalisadores e diferentes suportes foram avaliados para a reação de reforma seca do metano, dentre estes podemos citar: Ni/ZrO₂-CeO₂ estudado por Montoya *et al.*, (2000), Brungs *et al.* (2000) avaliaram catalisadores de molibdênio suportados em carboneto, Guo *et al.* (2004) analisaram a reação de reforma seca do metano em catalisadores de Níquel suportados em γ -Al₂O₃, MgO- γ -Al₂O₃ e MgAl₂O₄, inúmeros outros trabalhos avaliam diferentes metais em combinação com diferentes suportes para essa reação.

Outros trabalhos avaliaram as reações de reforma de diferentes compostos, boa parte desses trabalhos avaliam efeitos de modificações e desenvolvimento de catalisadores, para as reações de reforma do metano, foram encontrados na literatura. Dentre estes podemos citar: Lertwittayanon *et al.* (2010); Chang *et al.* (2010); Dantas *et al.* (2010); Oliveira *et al.* (2010); Wang *et al.* (2011) e Gamba *et al.* (2011).

2.3. REAÇÃO DE FISCHER-TROPSCH

A conversão de gás natural em hidrocarbonetos é um dos mais promissores tópicos na indústria de energia devido, basicamente, ao aproveitamento econômico do gás natural para produzir combustíveis limpos, essa produção pode ocorrer através da reação de Fischer-Tropsch (FT) (van der Laan, 1999). As reações que podem ocorrer quando se utiliza o gás de síntese, constituído basicamente de CO e H₂, produzido a partir de gás natural ou carvão mineral, para gerar hidrocarbonetos, metanol ou outros compostos oxigenados, estão demonstradas de forma sintetizada na Figura 2.2.



Figura 2.2. Reações possíveis a partir do gás de síntese.

O desenvolvimento inicial do processo de Fischer-Tropsch (FT) aconteceu na Alemanha com o intuito básico de buscar novas rotas para suprir a notada escassez de petróleo, característica do perfil geológico da região, daí adivinha a necessidade da busca por novas alternativas para produção de combustíveis que não partissem de origem fóssil. Assim, no início da década de 20, mais precisamente em 1923, dois cientistas alemães, Franz Fischer e Hans Tropsch, começaram a desenvolver o processo, que ficou conhecido pelos seus nomes e registraram esse processo como patente em 1925 (van der Laan, 1999 e Silva, 2008).

A idéia original desenvolvida por Fischer e Tropsch era utilizar carvão como fonte de carbono e alguma fonte rica em hidrogênio, tal como a água, para produzir hidrocarbonetos de cadeia longa, assim seria possível, promover a transformação de cadeias carbônicas menores, tais como a do carvão e a do gás natural, em produtos como a gasolina, a querosene, diesel, parafinas, entre outros, uma vez que esses produtos possuem maior valor agregado e maior aplicabilidade que os originais (Fabiano, 2006).

Os produtos da síntese de Fischer-Tropsch são constituídos por uma mistura multicomponente complexa constituída de hidrocarbonetos lineares e ramificados e produtos oxigenados, sendo os produtos principais as parafinas lineares e α-olefinas (Sie, 1998).

O processo basicamente ocorre em três etapas. Na primeira ocorre a transformação da fonte de carbono utilizada no gás de síntese (CO+H₂). Na segunda etapa, o gás de síntese vai para os reatores, onde ocorre a formação dos produtos pelo processo FT (Pinheiro, 2002), a terceira e última etapa é caracterizada pela separação e purificação dos produtos desejados. O esquema da produção de combustíveis através da tecnologia FT está sintetizado na Figura 2.3.



Figura 2.3. Produção de combustíveis pela tecnologia FT.

As reações químicas do processo FT, podem ser sintetizadas da seguinte forma:

<u>1°Etapa:</u>

Compostos de Carbono +
$$O_2$$
 e/ou H_2O e/ou $CO_2 \rightarrow CO + H_2$ (gás de síntese) (2.1)
2°Etapa:

$CO+H_2 \rightarrow Alcoóis, Olefinas e hidrocarbonetos$ (2.2)

A aplicação industrial do processo FT começou na Alemanha em 1938, com a operação de nove usinas, que combinadas possuíam uma capacidade de 660x10³ toneladas por ano (Dry, 2002). Mesmo depois que essas plantas cessaram a operação, após a segunda guerra mundial, o interesse no processo FT permaneceu porque nessa época já surgia à consciência de que as reservas de petróleo eram limitadas.

Na década de 50, baseada basicamente na previsão mundial de elevação dos preços do petróleo bruto, uma planta baseada no processo FT a partir do carvão entrou em funcionamento em Sasolburg na África do Sul. Mas, mesmo antes do término da construção dessa unidade, o interesse mundial no processo FT reduziu, uma vez que os enormes campos de petróleo acabavam de ser descobertos no oriente médio e as previsões de elevação de preços do petróleo bruto não se concretizaram (Dry, 2002 e Silva, 2008).

A viabilidade econômica do processo FT, está diretamente relacionada com o preço do petróleo bruto, e esse sofreu alterações significativas ao longo dos anos, a variação entre os anos de 1990 e 2010, está mostrada na Figura 2.4 para o preço médio anual no mundo, nos Estados Unidos (maior consumidor mundial) e na Venezuela.

Observa-se desta figura que o preço do petróleo sofreu acréscimos significativos a partir do ano 2000, sendo que a média mundial atingiu o seu ápice no ano de 2008, com um custo médio anual de US\$ 105,63 por barril.



Figura 2.4. Preço médio anual do petróleo nos EUA, na Venezuela e média mundial (Fonte dos dados: EIA 2010).

Devido principalmente aos acréscimos ocorridos no preço do petróleo, no fim da década de 90, o processo de Fischer-Tropsch voltou a despertar interesse das indústrias de petróleo e de gás natural. Até então, o processo não despertava tanto interesse, pois o gás natural possuía mercados abundantes e o preço do petróleo vinha se mantendo estável ao longo dos anos (Silva, 2008).

Outro fator que levou ao aumento de interesse pelo processo FT, e por demais processos alternativos de produção de combustíveis, foram as novas legislações ambientais impostas a nível internacional devido basicamente aos emergentes níveis de poluição em todo o planeta (Santana, 2010), alguns exemplos de novas e severas políticas ambientais são o protocolo de Kyoto e o *Energy Policy Act* (EPA) de 1990, que fixam níveis de emissão de NO_x, SO_x, CO, CO₂ e materiais particulados.

O protocolo de Kyoto fixa metas mais direcionadas para a poluição industrial, mais especificamente para os processos que emitam CFC e outros gases que afetam diretamente a camada de ozônio (Fabiano, 2006). Na Figura 2.5 temos uma comparação entre os níveis de emissão de poluentes do diesel convencional e do diesel produzido através do processo Fischer-Tropsch.



Figura 2.5. Gráfico comparativo das emissões do diesel convencional e do diesel produzido pelo processo FT (Fonte dos dados: Callari, 2007).

Pela análise da Figura 2.5, evidencia-se que o diesel produzido pelo processo de Fischer-Tropsch possui menores níveis de emissão de monóxido de carbono, de compostos nitrogenados, de materiais particulados e de hidrocarbonetos em relação ao diesel convencional ou petro-diesel. Essa redução de emissões propicia a utilização desse diesel em substituição total ou parcial do diesel convencional (Dry, 2002). As tecnologias baseadas no processo de Fischer-Tropsch vêm sendo denominadas *Gas-to-Liquid* – GTL, as principais vantagens dos produtos desenvolvidos a partir desta tecnologia são: o custo de transporte é menor que o do gás natural. Isso ocorre porque o gás natural possui um poder calorífico cerca de 1000 vezes menor que o do petróleo, o que leva a maiores custos de transporte, além das necessidades específicas de transporte (gasodutos e navios metaneiros) que são necessários a sua exploração e os produtos produzidos pela tecnologia GTL apresentam vantagens ambientais importantes em relação aos produtos tradicionais, já que são produzidos a partir de um combustível limpo que é o gás natural.

A conjunção desses fatores alterou, mais uma vez, os níveis de interesse das indústrias de petróleo e de gás sobre o processo FT, criando novas oportunidades de aplicação dessa tecnologia e a construção de novas plantas GTL atualmente.

2.3.1. A síntese de Fischer-Tropsch

O esquema básico da etapa de síntese está representado pelo fluxograma da Figura 2.6.

A etapa da síntese de Fischer-Tropsch é constituída basicamente por:

- ✓ Reator de Fischer-Tropsch;
- ✓ Reciclo e compressão do gás de síntese não reagido;
- Remoção do hidrogênio e do dióxido de carbono;
- ✓ Reforma do metano produzido;
- ✓ Separação dos produtos da síntese de Fischer-Tropsch.

Segundo Dry (2002), atualmente existem basicamente dois modos de operação para o processo de síntese de FT. O processo a alta temperatura, ou HTFT (do inglês *High Temperature Fischer-Tropsch*) e o processo a baixa temperatura, ou LTFT (do inglês *Low Temperature Fischer-Tropsch*).

O processo a alta temperatura, ocorre a temperaturas entre 300 e 350°C, utiliza catalisador a base de ferro e é utilizado para a produção de gasolina e olefinas de baixo peso molecular. Já o processo a baixa temperatura ocorre a temperaturas entre 200 e 240°C,

utiliza ferro ou cobalto como catalisador e é utilizado para a produção de compostos lineares com elevada massa molecular. Uma comparação entre os dois processos, e as suas características básicas, está representada na Figura 2.7.



Figura 2.6. Fluxograma da etapa de síntese no processo FT.



Figura 2.7. Processos LTFT e HTFT e suas características (Fonte: Khodakov et al. 2007).

Os compostos oxigenados produzidos no processo HTFT, são recuperados na fase aquosa do sistema e podem ser separados e purificados para obter alcoóis, ácido acético, e algumas cetonas, incluindo a acetona, metil-etil-cetona e metil-isobutil-cetona (Khodakov *et al.*, 2007).

2.3.2. Reatores utilizados para a síntese Fischer-Tropsch

Segundo van der Laan (1999) o aspecto mais importante para o desenvolvimento de reatores comerciais para a síntese de Fischer-Tropsch, é a capacidade dos mesmos operarem com reações com elevadas taxas energéticas e produtos com grande variação em suas pressões de vapor (hidrocarbonetos sólidos, líquidos e gasosos).

Segundo Espinoza *et al.* (1999), a Sasol[®], uma das maiores empresas que utilizam o processo FT, utiliza a síntese de Fischer-Tropsch a baixa temperatura e produz gás de síntese a partir de carvão¹, o gás de síntese, posteriormente, é destinado a produção de hidrocarbonetos de cadeia longa. De 1955 até 1993, a Sasol[®] usava unicamente um reator tubular de leito fixo para promover a síntese de FT a baixas temperaturas. Em 1993, a partir de uma longa pesquisa, um reator de lama foi desenvolvido para promover essa síntese. Esses reatores estão representados, respectivamente, na Figura 2.8 (a) e (b).



Figura 2.8. (a) reator tubular de leito fixo; (b) reator de leito de lama (Fonte: Espinoza, 1999).

Segundo Sie (1998) os dois reatores mais utilizados para promover a síntese de Fischer-Tropsch para produção de produtos com elevado peso molecular são: reator multitubular e reator de lama com coluna de bolhas.

¹Os dados referenciados trazem informações até o final da década de 90.



A estrutura desses dois reatores são representadas na Figura 2.9 (a) e (b).

Figura 2.9. (a) reator multitubular; (b) reator de lama com coluna de bolhas (Fonte: van der Laan, 1999).

Sie (1998) ainda comparou as vantagens e as desvantagens dos dois reatores. Os maiores inconvenientes do reator com coluna de bolhas é a necessidade de separação contínua entre o catalisador e os produtos líquidos, possui um menor fator de ampliação (500) em relação ao reator multitubular (aproximadamente 10000) e possível desgaste das partículas do catalisador. As principais desvantagens listadas para o reator multitubular são o elevado tamanho da partícula do catalisador, a necessidade de uma distribuição igualitária de gás e de líquido em fluxo ao longo de todos os tubos e o custo mais elevado em relação ao reator de coluna de bolhas.

2.3.3. Purificação dos produtos

A purificação dos produtos no processo FT, pode ser realizada através de processos convencionais de refino. Alguns desses processos estão listados abaixo (Choi *et al.*, 1996):

- ✓ Hidrocraqueamento de ceras;
- Destilação por hidrotratamento;
- Reforma catalítica dos resíduos;
- ✓ Hidrotratamento da Nafta;
- ✓ Alquilação;
- ✓ Isomerização.

Os combustíveis produzidos a partir da síntese de Fischer-Tropsch possuem uma excelente qualidade devido ao baixíssimo teor de compostos aromáticos e conteúdo zero para compostos sulfurosos. A corrente de produtos é constituída por vários tipos de combustíveis, dentre eles, podemos citar: GLP, gasolina, óleo diesel e combustível de avião (van der Laan, 1999 e Sie, 1998).

A Tabela 2.3 traz os nomes e a composição da cadeia carbônica dos principais combustíveis produzidos a partir do processo FT.

Tabela 2.3. Nome e composição química dos combustíveis produzidos a partir do petróleo bruto.

Nome	Composição
Gás combustível	C_1 - C_2
GLP	C_3-C_4
Gasolina	$C_{5}-C_{12}$
Nafta	$C_{8}-C_{12}$
Querosene/Combustível de avião	C_{11} - C_{13}
Diesel	C ₁₃ -C ₁₇
Ceras (leves, médias e pesadas)	C ₁₉ -C ₃₅₊

A fração de diesel produzida possui um número de cetano elevado, o que resulta em propriedades superiores de combustão e emissões de poluentes reduzidas. O rigor das legislações internacionais, que incentivam a diminuição no teor de compostos sulfurosos e aromáticos no diesel, o diesel FT aparece como uma possível fonte de "combustível limpo" para a mistura com o diesel convencional, ou para uso direto (Fox, 1993 e Gregor, 1990).

Além disso, o processo FT produz produtos secundários de elevado valor agregado, dentre os quais podemos citar: álcoois, cetonas, solventes e ceras, o que resulta em um processo mais atrativo economicamente devido a possibilidade de venda dos produtos secundários.

2.3.4. Catalisadores utilizados para a síntese de Fischer-Tropsch

Segundo Khodakov *et al.* (2007) o rutênio, seguido por ferro, níquel e cobalto, são os metais mais ativos para a hidrogenação do monóxido de carbono. Estudos mostram que o peso molecular dos hidrocarbonetos produzidos pelo processo FT decresce, em relação ao catalisador utilizado seguindo a seguinte seqüência: Ru>Fe>Co>Ni>Rh>Ir>Pt>Pd. Mas apenas o rutênio, o ferro, o cobalto e o níquel possuem atividade catalítica que permitem a consideração destes para a produção em escala comercial.

O Rutênio possui reservas muito pequenas ao longo de todo planeta o que justifica o seu alto preço e inviabiliza a sua exploração a nível industrial. O níquel produz grandes quantidades de metano em condições práticas e por isso não é muito utilizado. Assim, os catalisadores mais comuns são o ferro e o cobalto, e ambos são utilizados em escala industrial (Khodakov *et al.*, 2007). Uma comparação entre o ferro e o cobalto, no que se refere a variados parâmetros de interesse para a sua utilização como catalisadores no processo FT, está apresentada na Tabela 2.4.

Parâmetro	Cobalto	Ferro		
Custo	Mais caro	Mais barato		
Tempo de vida	Muito resistente a perda de	Pouco resistente a		
	atividade	perda de atividade		
Relação H2/CO	~2	0,5-2,5		
Resistência a atritos	Boa	Não é muito resistente		
Atividade em conversões baixas	Compará	ırável		
Produtividade em conversões elevadas	Alta, a água apresenta um efeito pouco significativo na conversão do monóxido de carbono	Baixa, a água apresenta um efeito fortemente negativo sobre a conversão do monóxido de carbono		
Concentração máxima de enxofre	< 0,1 ppm	< 0,2 ppm		

Tabela 2.4. Comparação entre o ferro e o cobalto como catalisadores do processo FT.

É interessante destacar, dentre as informações da Tabela 2.4, que a água produzida ao longo da síntese de Fischer-Tropsch, afeta o processo de forma muito mais significativa quando o ferro é utilizado como catalisador. O uso de ferro é mais recomendado quando o gás de síntese é produzido pela biomassa e por isso, possui uma baixa relação H₂/CO (Courson *et al.*, 2000). Já o cobalto é mais indicado para processos nos quais o gás de síntese é produzido a partir do gás natural, pois esse possui uma relação H_2/CO elevada (Silva, 2008). Além disso, os dois catalisadores são sensíveis a presença de enxofre no sistema (Espinoza *et al.*, 1999).

2.3.5. Processos Industriais

Na planta Shell, instalada na Malásia, a fonte primária do gás de síntese é a reação de oxidação parcial não catalítica do metano a pressões moderadas e a temperaturas em torno de 1400°C (van Wechem e Senden, 1994). A produção é destinada basicamente para produção de parafinas pesadas e o catalisador utilizado é o cobalto, um reator multitubular é utilizado para promover a síntese. Parte dos produtos é vendida como ceras especiais e a outra parte é hidrocraqueada em combustíveis limpos (van der Lann, 1999).

O processo utilizado pela Exxon utiliza um reator de leito de lama para promover a síntese FT e a purificação dos produtos é realizada pelo processo de hidroisomerização. A planta opera em Baton-Rouge (USA) desde 1996.

A Sasol opera plantas FT a nível comercial desde 1955. A planta de Sasolburg (África do Sul) opera utilizando um reator multitubular, até a década de 90 a maior parte do gás de síntese era produzido a partir do carvão, informações sobre o processo atual não estão disponíveis no site da empresa (www.sasol.com).

A Tabela 2.5 apresenta uma comparação entre as empresas ativas no ramo de síntese de Fischer-Tropsch, no que se refere ao tipo de catalisador utilizado, a capacidade diária, ao tipo de reator utilizado e a forma com a qual o gás de síntese é produzido. Informações recentes acerca dessas plantas são difíceis, devido a isso os dados utilizados para construção da Tabela 2.5 são da década de 90.

Companhia	Preparação do gás de síntese/Fonte do gás de síntese	Reator para o processo FT	Capacidade (barris/dia)	Catalisador
EXXON	Oxidação parcial catalítica com O ₂ / gás natural	Leito de lama	200	Со
Sasol	Oxidação parcial com O ₂ , reforma a vapor e gaseificação/ carvão e gás natural	Leito de lama fluidizado	110000	Fe e Co
Shell	Oxidação parcial com O2/ Gás natural	Leito fixo	12500	Со

Tabela 2.5. Síntese de dados das principais empresas que utilizam o processo FT.

Fonte dos dados: Callari (2007) e van der Laan (1999).

2.4. HIDROGÊNIO

O hidrogênio vem ganhando papel de destaque no cenário mundial de produção de energia ao longo dos últimos anos, isso se deve basicamente a duas características desse combustível (Youn *et al.*, 2006):

✓ Ser produzido a partir de fontes renováveis, como a biomassa e a energia solar;

✓ A sua natureza não poluente;

Youn *et al.* (2006) ressaltam que existem inúmeras rotas para a produção de hidrogênio incluindo a quebra elétrica ou fotoquímica da água, ciclos termoquímicos fechados e reforma de combustíveis orgânicos, tais como metanol, etanol e metano. Dentre as rotas de produção mais bem difundidas tecnologicamente para a produção de hidrogênio, as reações de reforma possuem papel de destaque, principalmente a reforma a vapor do metano (Çaglayan *et al.*, 2005 e Trimm, 2005).

O consumo mundial de hidrogênio na década passada já girava em torno de 50 milhões de toneladas/ano, sendo verificado um aumento diário de sua demanda (Stool e Von Linde, 2000). Hidrogênio de elevado grau de pureza é exigido, principalmente, para alimentar células a combustível e produzir eletricidade (Chen *et al.*, 2007).

Vários estudos têm demonstrado o desenvolvimento dos processos de reforma visando a obtenção de hidrogênio, Haryanto *et al.* (2005) realizaram uma breve revisão

bibliográfica do processo de reforma a vapor do etanol comparando diferentes tipos de catalisadores. Eles verificaram boas atividades catalíticas para catalisadores baseados em Cobalto, em Ródio e de Níquel. Ni *et al.* (2007) também fizeram uma revisão do processo de reforma a vapor do etanol.

Hirai *et al.* (2005) estudaram catalisadores baseados em Rutênio para promover a reação de reforma a vapor do glicerol, os autores testaram diferentes suportes catalíticos e verificaram que o catalisador suportado em Y_2O_3 foi o que obteve o melhor desempenho.

Uemiya *et al.* (1990) desenvolveram um reator de membrana visando a obtenção de hidrogênio pela reação de reforma a vapor do metano. Eles obtiveram elevadas taxas de produção de hidrogênio, superiores aos valores termodinâmicos, pois a cinética da reação foi deslocada por meio da remoção do H₂ produzido ao longo da reação. Kikuchi (2000) também analisou um reator de membrana para a produção de H₂ a partir da reação de reforma a vapor do metano, obtendo resultados similares aos de Uemiya *et al.* (1990).

Gallucci et al. (2007) avaliaram a reação de reforma a vapor do etanol, mas visando a produção de hidrogênio, a reação foi realizada em um reator de membrana, elevadas conversões dos reagentes foram observadas, sendo a produção de H₂ aumentada em relação a reação original.

Corbo e Migliardini (2007) avaliaram diferentes catalisadores para promover a produção de Hidrogênio a partir da reação de oxidação parcial do metano e do propano, eles evidenciam que a reação de oxidação parcial vem ganhando espaço frente às outras reações de reforma devido a sua natureza exotérmica. Koh *et al.* (2007) estudaram diferentes catalisadores bimetálicos de Níquel e Cobalto para produção de hidrogênio ou gás de síntese, também, por meio da reação de oxidação parcial do metano.

A reação de reforma seca do metano foi avaliada para produção de hidrogênio por Courson *et al.* (2002). Eles avaliaram modificações no processo de produção de catalisadores baseados em níquel para a promoção da reação de reforma seca do metano. Verykios (2003) também avaliou a reação de reforma a vapor do metano para a produção de hidrogênio. A reforma autotérmica do etanol, visando a produção de hidrogênio, foi estudada por Cavallaro *et al.* (2003) para catalisadores baseados em Ródio. Os autores evidenciam a viabilidade do processo de reforma autotérmica frente ao processo de reforma a vapor devido basicamente ao menor requerimento energético do processo de reforma autotérmica frente à reforma a vapor.

2.4.1. Células a combustível

A maioria das pesquisas que tratam do tema de produção de hidrogênio destina este para aplicação em células a combustível. As células a combustível convertem o hidrogênio em energia pela via eletroquímica e prometem ser uma alternativa altamente viável para a geração de energia devido a sua elevada eficiência energética e aos seus baixíssimos níveis de poluição (Seo *et al.,* 2002).

As células a combustível obtiveram um progresso significativo ao longo dos últimos anos, sendo os maiores desenvolvimentos notados para a área de transporte e para a área de geração de energia em instalações fixas e móveis (Cipití *et al.*, 2008). A alta eficiência desse tipo de sistema irá auxiliar na diminuição das emissões de dióxido de carbono.

O uso desse tipo de tecnologia irá acarretar em uma maior necessidade de produção de hidrogênio de elevado grau de pureza, para o fornecimento, o hidrogênio pode ser oriundo de uma fonte de produção local, ou ser proveniente de um tanque de armazenamento. O armazenamento do hidrogênio é dificultado devido aos grandes volumes dos tanques utilizados para esse fim.

Dessa forma, a produção de H₂ no local de seu consumo se torna a alternativa mais viável em curto prazo (Cipití *et al.*, 2008).

As células a combustível funcionam por meio de um processo eletroquímico que combinam H₂ e O₂ para produzir eletricidade e água. Inúmeros tipos de células a combustível vêm sendo produzidas, como exemplo temos as células poliméricas PEFC (*Polymer Electrolyte Fuel Cell*), possuem um tamanho reduzido, sendo, muito estudadas para utilização em veículos (Cipití *et al.*, 2008 e Wendt *et al.*, 2000). Os principais tipos de células a

26

combustível, algumas de suas características operacionais, as suas principais vantagens e desvantagens, bem como as suas aplicações se encontram na Tabela 2.6.

As células a combustível do tipo alcalina atuaram como uma espécie de precursoras das demais, mas devido a sua necessidade de hidrogênio e oxigênio altamente puros, a sua utilização passou a ficar comprometida. Atualmente a busca é por células a combustível que não necessitem de elevado grau de pureza dos reagentes, e que preferencialmente realizem a produção de hidrogênio como um processo associado. Além disso, é interessante a utilização de ar como oxidante ao invés de oxigênio puro devido a seu elevado custo (Brunetti *et al.*, 2011).

Em princípio as células a combustível podem ser descritas como baterias de funcionamento contínuo, que produzem corrente contínua pela combustão eletroquímica a frio de um combustível gasoso, esse combustível normalmente é o hidrogênio (Appleby e Foulkes, 1989). O primeiro passo da reação é a oxidação do hidrogênio a prótons liberando elétrons, segundo a reação a seguir:

$$H_2 \to 2H^+ + 2e^- \tag{2.1}$$

No outro eletrodo, normalmente de difusão gasosa, considerando-se as células a membrana trocadora de prótons (meio ácido), tem-se a reação:

$$2H^{+} + 2e^{-} + \frac{1}{2}O_{2} \to H_{2}O$$
(2.2)

A reação global, que é acompanhada de liberação de calor pode ser escrita da seguinte forma:

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O \tag{2.3}$$

Tipo	Eletrólito	Faixa de Temperatura (°C)	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Alcalina (AFC)	KOH (OH-)	60-90	-Alta eficiência (~83%)	-Sensível ao CO ₂ -Gases ultra puros	-Espaçonaves e aplicações militares
Membrana (PEMFC)	Polímero Nafion* (H ₃ O+)	80-90	-Alta densidade -Operação flexível	-Custo da membrana elevado -Contaminação do catalisador por CO	-Veículos automotores, Espaçonaves e outros equipamentos móveis
Ácido Fosfórico (PAFC)	H ₃ PO ₃ (H ₃ O+)	160-200	-Maior grau de desenvolvimento tecnológico	-Controle da porosidade do eletrodo -Sensibilidade ao CO	-Unidades estacionárias e cogeração de eletricidade/calor
Carbonatos fundidos (MCFC)	Carbonatos fundidos (CO3²-)	650-700	-Tolerância a CO/CO ₂ -Eletrodos a base de Ni	-Problemas com os materiais -Necessidade de reciclagem do CO ₂	-Unidades estacionárias e cogeração de eletricidade/calor
Cerâmicas (SOFC)	ZrO ₂ (O ²⁻)	800-900	-Alta eficiência -A reforma do combustível pode ser realizada na célula	-Problemas com os materiais -Expansão térmica	-Unidades estacionárias e cogeração de eletricidade/calor

Tabela 2.6. Tipos de células a combustível e suas principais aplicações (Fonte: Wendt *et al.,* 2000).

*Marca comercial

Eletrodos de difusão gasosa são condutores eletrônicos permeáveis aos gases reagentes e são separados um do outro por um eletrólito (condutor iônico), de modo que os gases não se misturem. O eletrólito pode ser um líquido, um polímero condutor de cátions, saturado com um líquido, ou um sólido (óxido de zircônio) (Appleby e Foulkes, 1989).

O esquema básico de funcionamento de uma célula a combustível polimérica está representado na Figura 2.10.



Figura 2.10. Funcionamento de uma célula a combustível polimérica (Fonte: Wendt et al., 2000).

2.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akbari, M. H.; Ardakani, S.; Tadbir, M. A. A microreactor modeling, analysis and optimization for methane autothermal reforming in fuel cells applications. *Chemical Engineering Journal*, 166 (2011) 1116-1125.
- Apleby, A. J.; Foulkes, F. R.; *Fuel Cell Handbook*; Ed. Van Nostrand Reinhold; New York, EUA, 1989.
- Aydınoglu, S. O. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12821-12828.
- Aydınoğlu, S. O.; e Aksoylu, A. E. CO₂ reforming of methane over Pt-Ni/Al2O3 catalysts: effects of catalyst composition, and water and oxygen addition to the feed. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 1950-2959.

- Basini, L. Piovesan, L. Reduction on synthesis gas costs by decrease of steam/carbon and oxygen/carbon ratios in the feedstock.*Ind. Eng. Chem. Res.* v.37, p. 258-266, 1998.
- Bharadwaj, S. S., Schimidt, L. D. Catalytic partial oxidation of natural gas to syngas. *Fuel Processing Technology*, 42 (1995) 109-127.
- Brunetti, A., Barbieri, G., Drioli, E. Integrated membrane system for pure hydrogen production: A Pd-Ag membrane reactor and a PEMFC. *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 166-174.
- Brungs, A. J.; York, A. P. E.; Claridge, J. B.; Márquez-Alvarez, C.; Green, M. L. H. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts. *Catalysis Letters*, 70 (2000) 117-122.
- Çaglayan, B. S., Avci, A. K., Onsan, Z. I., Aksoylu, A. E. Production of hydrogen over bimetallic Pt-Ni/δ-Al₂O₃ I. Indirect partial oxidation of propane. *Applied Catalysis A: General*, 280 (2005) 181-188.
- Callari, R. Produção de óleo diesel limpo a partir do gás natural: estudo da viabilidade técnico-econômica para a instalação de uma planta GTL (*gas to liquid*) no Brasil. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 2007.
- Cavallaro, S., Chiodo, V., Vita, A., Freni, S. Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol on Rh/Al₂O₃ catalyst. *Journal of Power Sources*, 123 (2003) 10-16.
- Chang, H. F.; Pai, W. J.; Chen, Y. J.; Lin, W.H. Autothermal reforming of methane for producing high purity hydrogen in a Pd/Ag membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12986-12992.
- Chen, W. H.; Lin, M. R.; Lu, J. J.; Chao, Y.; Leu, T. S. Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 11787-11797.
- Chen, Z.; Grace, J. R.; Jim Lim, C.; Li, A. Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2359-2366.

- Cheng, J.; e Huang, W. Effect of cobalt (nickel) content on the catalytic performance of molybdenum carbides in dry methane reforming. *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 185-193.
- Choi, G.N.; Kramer, S. J.; Tam, S. T.; Fox, J. M. Design/economics of a natural gas based Fischer-Tropschpalnt. Spring National Meeting, American Institute of Chemical Engineers, 1996.
- Cipití, F., Pino, L., Vita, A., Laganà, M., Recupero, V. Performance of a 5 kWe fuel processor for polymer electrolyte fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3197-3203.
- Corbo, P., Migliardini, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 55-66.
- Courson, C., Makaga, E., Petit, C., and Kiennaman, A., Development of Ni Catalysts for Gas Production from Biomass Gasification. Reactivity in Steam and Dry Reforming. *Catal.Today*, 63 (2000)427-437.
- Courson, C., Udron, L., Swierczynski, D., Petit, C., Kiennemann, A. Hydrogen production from biomass gasification on nickel catalysts tests for dry reforming of methane . *Catalysis Today*, 76 (2002) 75-86.
- Cybulski, A. Edvinsson, R. Irandoust, S. Andersson, B. Liquid phase methanol synthesis: modeling of a monolithic reactor, *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 3463-3478.
- Dantas, S. C.; Escritori, J. C.; Soares, R. R.; Hori, C. E. Effect of different promoters on Ni/CeZrO2 catalyst for autothermal reforming and partial oxidation of methane. *Chemical Engineering Journal*, 156 (2010) 380-387.
- Dehkordi, A. M.; Savari, C.; Ghasemi, M. Steam reforming of methane in a tapered membrane – Assisted fluidized-bed reactor: Modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 490-504.

- Demidov, D. V.; Mishin, I. V.; Mikhailov, M. N. Gibbs free energy minimization as a way to optimize the combined steam and carbon dioxide reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 5941-5950.
- Djaidja, A.; Libs, S.; Kiennemann, A.; Barama, A. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts. *Catalysis Today*, 113 (2006) 194-200.
- Dry, M. E. High quality diesel via the Fischer-Tropsch process a review. J. Chem. Technol. Biotechnol.,77 (2001) 43-50.
- Dry, M. E. The Fischer-Tropsch process: 1950-2000. Catalysis today, 71 (2002) 227-241.
- EIA, 2010. Country Analysis Briefs Venezuela. Washington, D.C.: Energy Information Administration, US Department of Energy. Disponível em: <u>http://www.eia.doe.gov.</u> Acessado em: 26/07/2010.
- Espinoza, R. L., Steynbergm A. P., Jager, B., Vosloo, A. C. Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective. *Applied Catalysis A: General.*, 186 (1999) 13-26.
- Fabiano, D. P. Avaliação de catalisadores de Co/Nb₂O₅ na síntese de Fischer-Tropsch em reator de leito de lama agitado. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Uberlândia, 2006.
- Fox, J. M. The different catalytic routes for methane valorization: an assessment of process for liquid fuels. *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 35 (1993) 169-212.
- Galletti, A. E.; Gomez, M. F.; Arrúa, L. A.; Abello, M. C. Ni catalyst supported on modified Zn Al2O4 for ethanol steam reforming. *Applied Catalysis A: General*, 380 (2010) 40-47.
- Gallucci, F.; Basile, A.; Tosti, S.; Iulianelli, A.; Drioli, E. Methanol and ethanol steam reforming in membrane reactors: An experimental study. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1201-1210.
- Galvita, V. V., Semin, G. L., Belyaev, V. D., Semikolenov, V. A., Tsiakaras, P., Sobyanin, V.
 A. Synthesis gas production by steam reforming of ethanol. *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 123-127.

- Gamba, O.; Moreno, S.; Molina, R. Catalytic performance of Ni-Pr supported on delaminated clay in the dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 1540-1550.
- Gao, J.; Guo, J.; Liang, D.; Hou, Z.; Fei, J.; Zheng, X. Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized bed reactor over the combined CeO2-ZrO2/SiO2 supported Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5493-5500.
- Gregor, J. H. Fischer-Tropsch products as liquid fuels or chemicals. An economic evaluation. *Catal. Lett.*, 7 (1990) 317-332.
- Guo, J.; Lou, H.; Zhao, H.; Chai, D.; Zheng, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, 273 (2004) 75-82.
- Guo, Y.; Zhou, L.; Kameyama, H. Thermal and hydrothermal stability of a metal monolithic anodic alumina support for steam reforming of methane. *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 341-350.
- Gutierrez, A.; Karinen, R.; Airaksinen, S.; Kaila, R.; Krause, A. O. I. Autothermal reforming of ethanol on noble metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 8967-8977.
- Halabi, M. H.; de Croon, M. H. J. M.; van der Schaaf, J.; Cobden, P. D.; Schouten, J. C.
 Reactor modeling of sorption-enhanced autothermal reforming of methane. Part II: effect of operational parameters. *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 883-888.
- Han, S.; Park, J.; Song, S.; Chun, K. M. Experimental and numerical study of detailed reaction mechanism optimization for syngas (H₂+CO) production by non-catalytic partial oxidation of methane in a flow reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 8762-8771.
- Haryanto, A., Fernando, S., Murali, N., Adhikari, S. Current status of hydrogen production techniques by steam reforming of ethanol: A review. *Energy Fuels*, 19 (2005) 2098-2106.
- Hegarty, M. E. S., O'Connor, A. M., Ross, J. R. H. Syngas production from natural gas using ZrO₂ supported metals. *Catalysis Today*, 42 (1998) 225-232.

- Hirai, T., Ikenaga, N. Miyake, T. Suzuki, T. Production of hydrogen by steam reforming of glycerol on Ruthenium catalyst. *Energy & Fuels*, 19 (2005) 1761-1762.
- Hoang, D. L.; Chan, S. H.; Ding, O. L. Kinetic modeling of partial oxidation of methane in an oxygen permeable membrane reactor. *Chemical Engineering Research and Design*,83 (2005) 177-186.
- Hou, K.; e Hughes, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/α-Al2O catalyst.*Chemical Engineering Journal*, 82 (2001) 311-328.
- Jager, B.; Van Berge, P.; Steynberg, A. P. Developments in Fischer-Tropsch technology and its application. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 136 (2001) 63-68.
- Kale, G. R.; e Kulkarni, B. D. Thermoneutral point analysis of ethanol dry autothermal reforming. *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 864-873.
- Kang, K. M.; Kin, H. W.; Shim, I. W.; Kwak, H. Y. Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane. *Fuel Processing Technology*, 92 (2011)1236-1243.
- Kang, K. M.; Kin, H. W.; Shim, I. W.; Kwak, H. Y. Catalytic test of supported Ni catalysts with core/shell structure for dry reforming of methane. *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 1236-1243.
- Khodakov, A. Y., Chu, W., Forgarland, P. Advances in the development of novel cobalt Fischer-Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels. *Chem. Rev.*, 107 (2007) 1692-1744.
- Kikuchi, E. Membrane reactor application to hydrogen production. *Catalysis Today*, 56 (2000) 97-101.
- Koh, A. C. W., Chen, L., Leong, W. K., Johnson, B. F. G., Khimyak, T., Lin, J. Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickelcobalt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 725-730.
- Kumar, S.; Kumar, S.; Prajapati, J. K. Hydrogen production by partial oxidation of methane: modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 6655-6668.

- Lertwittayanon, K.; Atong, D.; Aungkavattana, P.; Wasanapiarnpong, T.; Wada, S.; Sricharoenchaikul, V. Effect of CaO-ZrO₂ addition to Ni supported on γ-Al₂O₃by sequential impregnation in steam methane reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12277-12285.
- Li, Y.; Wang, Y.; Zhang, X.;Mi, Z. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2507-2514.
- Lv, P., Yuan, Z., Wu, C., Ma, L., Chen, Y., Tsubaki, N. Bio-syngas production from biomass catalytic gasification. *Energy Conversion and Management*, 48 (2007) 1132-1139.
- Meshcheryakov V. D. e Kirillov V. A. Analyzing Biomass Conversion into Liquid Hydrocarbons. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 36 (2002) 466–471.
- Montoya, J. A.; Romero-Pascual, E.; Gimon, C.; Del Angel, P.; Monzón, A. Methane reforming with CO₂ over Ni/ZrO₂-CeO₂ catalysts prepared by sol-gel. *Catalysis Today*, 63 (2000) 71-85.
- Nematollahi, B.; Rezaei, M.; Khajenoori, M. Combined dry reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas on noble metal catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 2969-2978.
- Ni, M., Leung, D. Y. C., Leung, M. K. H.A review on reforming bio-ethanol for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3238-3247.
- Nikoo, M. K.; e Amin, N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 678-691.
- Oliveira, E. L. G.; Grande, C. A.; Rodrigues, A. E. Methane steam reforming in large pore catalyst. *Chemical Engineering Science*, 65 (2010) 1539-1550.
- Perry, R. H. Green, D. Perry's chemical engineers handbook, McGraw-Hill, New York, 6° ed., 1984.
- Pinheiro, B. B. Produção de combustíveis sintéticos a partir do gás natural: evolução e perspectivas. Monografia de Bacharelado; Universidade Estadual do Rio de Janeiro, 2002.

- Santana, G. C. S. Martins, P. F. de Lima da Silva, N. Batistella, C. B. MacielFilho, R. Wolf Maciel, M. R. Simulation and cost estimate for biodiesel production using castor oil. *Chemical Engineering Research and Design*, 88 (2010) 626-632.
- Seo, Y.-S., Shirley, A., Kolaczkowski, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal* of Power Sources, 108 (2002) 213-225.
- Sie, S. T. Process development and scale-up: IV Case history of the development of a Fischer-Tropsch synthesis process. *Rev. Chem. Eng.*, 14 (1998) 109-157.
- Silva, C. R. B.; Conceição, L.; Ribeiro, N. F. P.; Souza, M. M. V. M. Partial oxidation of methane over Ni-CO perovskite catalysts. *Catalysis communications*, 12 (2011) 665-668.
- Silva, C. C. G. Aplicação de métodos de otimização no cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para processos com gás de síntese. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, FEQ-UNICAMP 2008.
- Stoll R.E., Von Linde, F. Hydrogen what are the costs? Hydrocarbon Process, 79 (2000) 42– 46.
- Sundest, T.; Sogge, J.; Strom, T. Evaluation of natural gas based synthesis gas production technologies. Catalysis Today, 21 (1994) 269-278.
- Trimm, D. L. Minimization of carbon dioxide in a hydrogen stream for fuel cell applications. *Applied Catalysis A: General*, 296 (2005) 1-11.
- Tsyganok, A. I.; Inaba, M.; Tsunoda, T.; Suzuki, K. Takehira, K.; Hayakawa, T. Combined partial oxidation and dry reforming of methane to synthesis gas over noble metal supported on Mg-Al mixed oxide. *Applied Catalysis A: General*, 275 (2004) 149-155.
- Uemiya, S., Sato, N., Ando, H., Matsuda, T., Kikuchi, E. Steam reforming of methane in a hydrogen-permeable membrane reactor. *Applied Catalysis*, 67 (1990) 223-230.
- van der Laan, G. P. Kinetics, selectivity and scale-up of the Fischer-Tropsch synthesis. Tese de doutorado, University of Groningen, 1999.

- van Wenchem, H.M.V. e Senden, M. M. G. Natural gas conversion II. Studies in Surface. Science and Catalysis, 81 (1994) 43.
- Verykios, X. E. Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1045-1063.
- Wang, N.; Chu, W.; Zhang, T.; Zhao, X. S. Manganese promoting effects on the Co-Ce-Zr-Ox nano catalysts for methane dry reforming with carbon dioxide to hydrogen and carbon monoxide. *Chemical Engineering Journal*, 170 (2011) 457-463.
- Wendt, H., Gotz, M., Linardi, M. Tecnologia de células a combustível. *Química Nova*, 23 (4) (2000) 538-546.
- Wilhelm, D. J.; Simbeck, D. R.; Karp, A. D.; Dickenson, R. L.Syngas production for gas-toliquid applications: technologies, issues and a outlook. *Fuel Processing Technology*, 71 (2001) 139-148.
- Youn, M. H., Seo, J. G., Kim, P., Kim, J. J., Lee, H., Song, I. K. Hydrogen production by autothermal reforming of ethanol over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts: Effect of a second metal addition. *Journal of Power Sources*, 162 (2006) 1270-1274.
- Zhai, X.; Ding, S.; Liu, Z.; Jin, Y.; Cheng, Y. Catalytic performance of Ni catalysts for steam reforming of methane at high space velocity. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011a) 482-489.
- Zhai, X.; Cheng, Y.; Zhang, Z.; Jin, Y.; Cheng, Y. Steam reforming of methane over Ni catalysts in micro-channel reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011b) 7105-7113.

3. MODELAGEM MATEMÁTICA

3.1. RESUMO

Nesse capítulo foi abordada a modelagem matemática de forma geral e na forma de programação não-linear tratando das suas características gerais. Além disso, foi discutido o conceito de convexidade, conceito esse que é de extrema importância para a compreensão adequada dos resultados de problemas de programação não-linear. Foram ainda apresentados o software GAMS e o algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), algoritmo que é utilizado pelo solver CONOPT2 do GAMS, esse solver foi utilizado para resolução dos modelos de programação não-linear desenvolvidos a partir das metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia que serão apresentados no Capítulo 4.

3.2. MODELAGEM MATEMÁTICA E OTIMIZAÇÃO

O desenvolvimento de modelos matemáticos tem sido uma área ativa por mais de um século, na maior parte, devido à necessidade de representações exatas e predições de propriedades físicas aplicadas ao desenvolvimento de processos industriais (Behzadi *et al.*, 2005). A modelagem matemática é de fundamental importância para qualquer processo de otimização, e deve ser composta de equações e inequações, bem como restrições, que nada mais são do que condições lógicas para a representação física e real do sistema em análise.

A otimização é o processo de encontrar a melhor solução (ou solução ótima) dentre o conjunto das soluções possíveis para um determinado problema. Inúmeros processos podem se beneficiar da alocação otimizada de recursos, dentre os quais podemos citar: capital, equipamentos, tempo, recursos, dentre outros. A metodologia de otimização possui aplicações na melhoria do desempenho de processos ao melhorar a alocação de recursos escassos, diminuir o tempo de processo, ou reduzir os custos operacionais (Parker e Rardin, 1988 e Drummond, 2004).

Um modelo a ser otimizado pode ser dividido basicamente em quatro partes (Bazzara *et al.,* 1993):

- ✓ Função objetivo✓ Restrições
- ✓ Variáveis
 ✓ Parâmetros

A função objetivo é a quantidade que se deseja otimizar, essa função pode assumir um valor de máximo ou de mínimo, ou ainda ser zerada, a depender do problema a ser analisado. As restrições são relações matemáticas entre as quantidades do modelo que limitam a escolha dos valores para a função objetivo.

As variáveis são as quantidades que podem ter seus valores mudados em um determinado problema de otimização para se encontrar o valor de máximo ou de mínimo para a função objetivo. Os parâmetros são quantidades que devem permanecer constantes dentro do problema de otimização.

3.3. PROGRAMAÇÃO NÃO LINEAR (PNL)

Os primeiros métodos de otimização em programação não linear eram bastante restritos e tornaram-se significativos apenas no final da década de 50 com a introdução da métrica variável, capazes de solucionar problemas de muitas variáveis em um pequeno espaço de tempo (Silva, 2008).

Segundo Edgar *et al.* (2001), uma programação não linear pode ser escrita em sua forma geral da seguinte forma:

$$\min f(x), x = (x_1, \dots, x_n)$$
(3.1)

sujeito a
$$h_i(x) = b_i$$
, $i = (1,...,M)$ (3.2)

$$g_{j}(x) \le c_{j}, \ j = (1,...,r)$$
(3.3)

Onde *x* são variáveis contínuas (números reais), b_j e c_j são parâmetros do modelo. A programação é não linear caso a função objetivo (f(x)), alguma das restrições de igualdade ($h_i(x)$) ou das de desigualdade ($g_i(x)$) sejam não lineares.

Um problema de programação não linear pode não possuir nenhuma restrição e ainda assim, não ser um problema trivial de ser resolvido. Os principais motivos para isso advêm do conceito de convexidade e da possibilidade de existência de múltiplos mínimos locais.

Máximos ou mínimos locais dificultam a obtenção da solução ótima em um problema de PNL, porque uma vez que o vetor gradiente fornece a direção da maior taxa de variação da função, escolhe-se arbitrariamente um ponto qualquer e segue-se na direção desse gradiente para o próximo ponto, e assim sucessivamente, até se obter a solução ótima para o problema. Esse método de resolução é o utilizado pelo algoritmo Gradiente Reduzido Generalizado (GRG), esse algoritmo será discutido na seção 3.6. O conceito de convexidade será discutido de forma mais detalhada na seção a seguir.

3.4. CONVEXIDADE

A convexidade é um conceito de extrema importância para problemas de otimização não lineares (Edgar *et al.* 2001). Considerando a busca pelo ponto mínimo de uma função objetivo, a convexidade da função garante que o mínimo local obtido seja também o mínimo global dessa função (Abadie e Carpenter, 1969 e Edgar *et al.*, 2001). Uma função não convexa possui mais de um ponto de mínimo local, de forma que a procura pelo mínimo global dessa função se torna mais difícil.

A Figura 3.1 (a) traz um exemplo de uma função convexa e a Figura 3.1 (b) traz um exemplo de uma função não convexa, facilitando a visualização do efeito da convexidade no comportamento gráfico da função.

Uma discussão acerca da convexidade dos estudos de caso analisados neste trabalho será melhor realizada no Capítulo 4 ao se tratar da elaboração dos problemas de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia.



Figura 3.1. (a) função convexa; (b) função não convexa (Edgar et al. 2001).

As restrições em um problema de otimização também podem ser classificadas quanto à convexidade. Uma região formada pelas soluções factíveis ou viáveis é dita convexa se um segmento de reta que une dois pontos quaisquer de uma região pertencer a ela (Edgar *et al.* 2001). A Figura 3.2 permite uma melhor visualização desse tipo de região, na Figura 3.2 (a) temos uma região convexa e na Figura 3.2 (b) temos o comportamento típico de uma região não convexa.



Figura 3.2. (a) região convexa, (b) região não-convexa.

3.5. GAMS (GENERAL ALGEBRIC MODEL SYSTEM)

Para o desenvolvimento, implementação e resolução dos modelos matemáticos, fazse necessária uma ferramenta computacional com um bom desempenho. Para o desenvolvimento desse trabalho foi escolhido o software GAMS (*General Algebraic Modeling*
System), esse software foi selecionado devido a sua fácil utilização, robustez e velocidade de resolução de problemas complexos ou com muitas variáveis elevada.

O GAMS é um pacote computacional aplicado na resolução de problemas de otimização matemática e que foi desenvolvido no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento do Banco Mundial em Washington com o objetivo de permitir que modelos com diferentes graus de complexidade e de tamanho pudessem ser resolvidos em diferentes tipos de computadores sem qualquer prejuízo (Brooke *et al.* 1996).

O software é constituído por uma linguagem própria de compilação e um método de resolução de problemas integrados de alto desempenho e altamente estável.

O GAMS além da formulação de problemas de programação não linear (*PNL*) possibilita também a formulação de modelos em outras classes diferentes de programação, dentre elas temos: Programação linear (*PL*), Programação Inteira Mista Linear (*PIML*), Programação Inteira Mista Não-Linear (*PIMNL*), entre outros.

Dentre os *solvers* (pacote de otimização) disponíveis no GAMS o mais indicado para a resolução de problemas de *PNL* é o CONOPT2, e devido a isso, esse será o *solver* utilizado nesse trabalho. O CONOPT2 é baseado no algoritmo de Gradiente Reduzido Generalizado (*GRG*), esse algoritmo foi proposto por Abadie e Carpenter (1969), mas o CONOPT2 presente no GAMS é uma versão com algumas alterações em relação ao algoritmo original (Drud, 1985). A próxima seção descreve sucintamente o método GRG.

3.6. ALGORITMO GRADIENTE REDUZIDO GENERALIZADO (GRG)

O método GRG é utilizado pelo *solver* CONOPT2, e fornece a esse uma elevada usabilidade. Esse método é uma opção altamente difundida devido basicamente a sua elevada aplicabilidade em vários tipos de problemas de PNL (Koksoy, 2008).

O GRG é baseado na busca da solução ótima através da região factível estabelecida por meio das restrições do problema. O GRG foi um dos primeiros métodos de busca propostos e até hoje é considerado um dos mais robustos para a resolução de problemas não lineares. Juntamente com os métodos de programação sucessiva linear e quadrática (SLP e SQP), o GRG é um dos métodos com melhor desempenho em estudos comparativos (Edgar *et al.*, 2001).

De acordo com Koksoy (2008), os métodos nomeados por direção factível (*Feasible Direction Methods*), em que o GRG está incluído, apresentam três vantagens significativas em relação aos demais métodos, essas vantagens são:

- I. Se o processo for finalizado antes da confirmação do ótimo, o ponto encontrado é factível devido ao fato de que cada ponto gerado pelo processo está incluído na região factível pré-estabelecida pelas restrições do problema;
- II. Se o método gerar uma seqüência convergente, pode-se garantir que o ponto limite da seqüência deve ser ótimo (de mínimo ou máximo) local;
- III. A maioria desses métodos não apresentam problemas de estrutura, de convergência ou de convexidade.

3.7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abadie, J., Carpenter, J. Generalization of the Wolfe reduced gradient method to the case of nonlinear constraints. In: R. Fletcher, ed., *Optimization* (Academic Press, New York) pp. 37-47, 1969.
- Bazaraa, M.S., Sherali, H.D., Shetty, C.M. Nonlinear Programming: Theory and Algorithms. (2nd ed.) John Wiley & Sons, Inc., Singapore, 1993.
- Behzadi, B.; Ghotbi, C.; Galindo, A., Application of the simplex simulated annealing technique to nonlinear parameter optimization for the SAFT-VR equation of state, *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 6607 6621.
- Brooke, A., Kendrick, D. and Meeraus, A.; GAMS: A User's Guide. GAMS Development Corporation, USA, 1996.
- Drud, A.. CONOPT: A GRG code for large sparse dynamic nonlinear optimization problems. *Mathematical Programming*, 31 (1985)153-191.

- Drummond, D. M. D., Otimização para o posicionamento dos equipamentos do circuito de massa na fabricação de papel Tissue. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química FEQ Unicamp, 2004.
- Edgar, T. F.; Himmelblau, D. M.; Lasdon L. S., *Optimization of chemical processes*, McGraw-Hill, 2nd edition, New York, 2001
- Koksoy, O. A nonlinear programming solution to robust multi-response quality problem, *Appl. Mathematics and Computation*,196 (2008) 603-612.
- Parker, R.G.; Rardin, R.L. Discrete Optimization, Academic Press, New York, 1988.
- Silva, C. C. G. Aplicação de métodos de otimização no cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para processos com gás de síntese. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química, FEQ-Unicamp, 2008.

4. EQUILÍBRIO QUÍMICO E DE FASES

4.1. RESUMO

Neste capítulo é apresentada uma breve revisão a respeito do equilíbrio químico e de fases combinados e da formulação desse tipo de problema como um problema de otimização. A formulação dos problemas de otimização foi realizada utilizando as metodologias de minimização da energia de Gibbs, a pressão e temperatura constantes, e de maximização da entropia, a pressão e entalpia constantes. A formulação como um problema de otimização foi baseada em uma programação não-linear, na qual a minimização da energia de Gibbs ou a maximização da entropia do sistema são os objetivos, e as restrições são impostas pela não negatividade do número de mols e pelo balanço de átomos do sistema para a minimização da energia de Gibbs, para a maximização da entropia adiciona-se também a restrição de balanço de entalpia.

4.2. EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO

Um sistema em equilíbrio é dada por: quando duas fases estão em contato, elas trocam seus componentes até cada fase atingir um valor constante. Quando esse estado é alcançado, pode-se dizer que as fases estão em equilíbrio de fases (Reid *et al.*, 1988).

Uma definição mais atual é encontrada em Smith *et al.* (2007): o conceito de equilíbrio termodinâmico está relacionado com a ausência de qualquer tendência para mudanças em escala macroscópica, em um sistema em equilíbrio todas as forças encontram-se equilibradas.

Para o equilíbrio termodinâmico devemos considerar ainda a invariabilidade espacial de certas propriedades macroscópicas, denominadas de potenciais termodinâmicos (as forças anteriormente citadas por Smith *et al.* (2007)), além da invariabilidade temporal anteriormente mencionada.

4.2.1. Equilíbrio químico e de fases combinados

As condições necessárias para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados podem ser formuladas através das seguintes relações (Sandler, 1999):

$$T^{\alpha} = T^{\beta} = \dots = T^{\pi} \tag{4.1}$$

$$P^{\alpha} = P^{\beta} = \dots = P^{\pi} \tag{4.2}$$

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} = \dots = \mu_i^{\pi} \ i = 1, \dots, NC$$
(4.3)

$$\sum_{i=1}^{N} \nu_{ij} \cdot \mu_{i}^{k} = 0; \quad j = 1, \dots, M; \quad k = \alpha, \dots, \pi$$
(4.4)

Onde α , β , ..., π são as fases do sistema e *i* representa as diferentes espécies químicas presentes, NC representa o número de componentes presentes nesse sistema, *j* representa o índice de uma reação química, *M* é o número de reações químicas independentes e v_{ij} é o coeficiente estequiométrico do componente *i* na reação *j*.

A Equação 4.1 representa o equilíbrio térmico do sistema, a Equação 4.2 representa o equilíbrio mecânico do sistema e a Equação 4.3 representa o equilíbrio químico do sistema. O potencial químico (μ) é a força motriz responsável pela transferência de massa entre as fases que buscam o equilíbrio.

A Equação 4.4 representa o balanço de massa de cada espécie, e impõe que este seja respeitado de acordo com a estequiometria das reações envolvidas. Para sistemas nos quais não ocorrem reações químicas, temos que $v_{ij} = 0$, e assim temos o caso em que ocorre apenas o equilíbrio de fases.

Essas condições embora necessárias, não são suficientes para garantir o equilíbrio. Uma condição suficiente para o equilíbrio é dada pela energia de Gibbs, e essa, deve assumir o mínimo em relação a todas as modificações possíveis no sistema, sob condições de pressão e temperatura constantes, assim podemos escrever:

$$(dG)_{T,P} \le 0 \tag{4.5}$$

O cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados em sistemas multicomponentes e multifásicos é extremamente útil na previsão da formação de fases e suas composições em várias operações e processos da indústria química. Diversas metodologias matemáticas vêm sendo utilizadas para a finalidade de efetuar o cálculo para esse tipo de problema, Zhu *et al.* (2000), Souza *et al.*, (2004) e Xu *et al.*, (2005), trazem alguns exemplos desse tipo de abordagem.

Do ponto de vista de formulação e resolução do problema os métodos podem ser agrupados, genericamente, em duas classes diferentes, essas classes são: resolução de um sistema de equações e minimização da energia de Gibbs total.

Para o procedimento de resolução de um sistema de equações, geralmente não linear, que resulta do balanço de massa e das condições de equilíbrio de fases, as quais satisfazem apenas as condições necessárias para a minimização da energia de Gibbs, como o número de fases em equilíbrio não é conhecido *a priori*, dificuldades computacionais tais como número de equações variáveis, problemas numéricos de convergência e problemas relacionados a estimativas iniciais são esperados (Ohanomah e Thompson, 1984; Nelson, 1987; Bullard e Biegler, 1993; Teh e Rangaiah, 2002; Lin e Stadtherr, 2004).

Baseado no princípio de que o mínimo da energia de Gibbs fornece condição necessária e suficiente para determinação do equilíbrio, esse tipo de problema pode ser formulado como um problema de otimização, formulado como uma minimização direta da energia de Gibbs total do sistema. Essa metodologia vem sendo extensivamente utilizada em diversos trabalhos com bons resultados (Castillo e Grossmann, 1981, Mather, 1986, Castier *et al.*, 1989, Lee *et al.*, 1999, Nichita *et al.*, 2002, Souza *et al.*, 2006, Srinivas e Rangaiah, 2007 e Rossi *et al.*, 2011). Além dos trabalhos citados, uma boa abordagem conceitual dessa metodologia é encontrada no trabalho de Smith e Missen (1982).

A vantagem da abordagem da determinação dos problemas de equilíbrio como problemas de minimização da energia de Gibbs, reside na obtenção da solução do problema em uma única etapa, não sendo necessárias suposições do número de fases. A priori, apenas deve-se permitir um número potencial de fases, e caso essa fase não venha a existir para a condição de mínimo da energia de Gibbs determinada, o número de mols total dessa fase será igual a zero.

4.3. ENERGIA DE GIBBS E ENTROPIA

A energia de Gibbs de um sistema obedece à seguinte equação (Sandler, 1999):

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} \mu_i^k dn_i^k$$
(4.6)

Onde o índice *i* representa as diferentes espécies químicas presentes e o índice *k* representa as diferentes fases presentes. Sabe-se ainda que a energia de Gibbs é uma propriedade extensiva, logo:

$$\overline{G}_{i}^{k} = \mu_{i}^{k} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_{i}^{k}}\right)_{T,P,n_{i}^{k}}$$
(4.7)

Onde o potencial químico pode ser calculado pela seguinte relação:

$$\mu_i^k = \mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{f_i^0}$$
(4.8)

Assim pode-se escrever (Sandler, 1999):

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \,\mu_i^k \tag{4.9}$$

Explicitando o termo μ_i^k , obtemos:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left[\mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{\hat{f}_i^0} \right]$$
(4.10)

Segundo Sandler (1999), expressões simples para a fugacidade de cada composto na mistura só existem para condições de gás ideal e solução ideal. Para casos que se distanciem das condições de idealidade, faz-se necessária a utilização de expressões mais complexas, essas expressões envolvem o cálculo do coeficiente de fugacidade para a fase gasosa, sendo bastante utilizadas as equações de estado de Soave-Redilich-Kwong (Soave, 1972) e de Peng-Robinson (Peng e Robinson, 1976), e de coeficiente de atividade para a fase líquida, sendo bastante utilizados os modelos NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*) desenvolvido por Renon e Prausnitz (1968) e o UNIQUAC (*UNIversal QUAsi-Chemical*) de Abrams e Prausnitz (1975).

4.3.1. Equilíbrio a pressão e temperatura constantes: formulação como um problema de minimização da energia de Gibbs

A formulação do problema do equilíbrio de fases, com ou sem reação química, formulado como um problema de minimização da energia de Gibbs total do sistema, a pressão e temperatura constantes, pode ser escrito da seguinte forma:

$$\min G = \sum_{i=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NF} n_i^k \left[\mu_i^0 + RT \ln \frac{\hat{f}_i^k}{\hat{f}_i^0} \right]$$
(4.11)

O sistema, em sua condição de mínimo da energia de Gibbs, deve respeitar ainda determinadas restrições, sendo elas:

I. Não negatividade do número de mols:

$$n_i^k \ge 0, \ i = 1, ..., NC, \ k = 1, ..., NF$$
 (4.12)

Onde NC é o número de componentes presentes no sistema e NF é o número de fases formadas nas condições de pressão e de temperatura estipuladas.

II. Conservação do número de mols:

Para sistemas que se encontram apenas em equilíbrio de fases, sem reação química, sabe-se que o número de mols do componente i inicial deve estar distribuído entre as fases formadas, assim podemos escrever:

$$\sum_{i=1}^{NF} n_i^k = n_i^0 , \ i = 1, \dots, NC$$
(4.13)

Onde n_i^0 é o número de mols total do componente *i* no sistema.

III. Conservação de átomos:

Para sistemas que se encontram em equilíbrio químico e de fases combinados, podemos escrever a equação para o balanço atômico, que é dada por:

$$\sum_{i=1}^{NC} a_{mi} \cdot \left(\sum_{k=1}^{NF} n_i^k\right) = \sum_{k=1}^{NC} a_{mi} n_i^0, \ m = 1, \dots, NE$$
(4.14)

Onde a_{mi} é o número de átomos do elemento *i* no componente *i* e NE é o número de elementos que possuem o átomo em questão em sua composição.

A formulação geral do equilíbrio químico e de fases como um problema de otimização, pode ser trabalhada através da abordagem de Castillo e Grosmann (1981), no caso de uma mistura com possíveis fases sólidas, líquidas e gasosa, tem-se:

$$G(T, P, n_i^S, n_i^l, n_i^g) = \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^g(T, P, y_i) . n_i^g + \sum_{i=1}^{NC} \mu_i^l(T, P, x_i) . n_i^l + \mu_i^s . n_i^s$$
(4.15)

Em que:

$$\mu_i^g = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P + RT \ln y_i + RT \ln \hat{\phi}_i$$
(4.16)

$$\mu_i^l = \mu_i^0(T, P) + RT \ln P_i^{sat} + RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i$$
(4.17)

$$\mu_i^s = \mu_i^0(T, P) \tag{4.18}$$

Como o único composto presente na fase sólida é o Coque $(C_{(s)})$ podemos escrever:

$$\mu_{C_{(s)}}^{s} = \mu_{C_{(s)}}^{0}(T, P)$$
(4.19)

Onde $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente *i* nas condições estabelecidas, γ_i é o coeficiente de atividade do componente *i* nas condições estabelecidas, P_i^{sat} é a pressão de saturação do componente *i* na temperatura do sistema, x_i é a composição do componente *i* na fase líquida e y_i é a composição do componente *i* na fase vapor.

Nesse caso, permite-se a formação de três possíveis fases distintas, sendo elas, sólida, líquida e gasosa. Se as fases irão ou não ocorrer será determinado durante a otimização, caso a fase não se forme, o seu número de mols total será igual à zero. Como os sistemas analisados no presente trabalho apresentam comportamento próximo da idealidade, por estarem em condições de pressão baixa ou moderada e a temperaturas elevadas, podemos considerar que a fase gasosa possui comportamento quase-ideal, o que nos leva a coeficientes de fugacidade próximos a unidade, de onde podemos escrever:

$$\widehat{\phi}_i = 1 \tag{4.20}$$

Para a fase líquida, a consideração de não-idealidade se torna mais significativa, uma vez que as moléculas presentes nos sistemas avaliados nas reações de síntese (únicas reações onde a formação da fase líquida foi possibilitada) apresentam diferentes comportamentos químicos. Entretanto, a complexidade matemática relacionada com a inserção de modelos de não idealidade, associada com a necessidade de parâmetros de interação binária entre os compostos presentes e a inserção de mais uma variável de cálculo no modelo, acarretariam em elevações significativa dos tempos computacionais.

Dessa forma, no presente trabalho, a consideração de idealidade também foi assumida para a fase líquida. Assim, os coeficientes de atividade também foram igualados a unidade, de onde podemos escrever:

$$\gamma_i = 1 \tag{4.21}$$

Com as considerações dadas pelas equações (4.20) e (4.21), e substituindo as equações (4.16), (4.17), (4.18), na equação (4.15), obtemos:

$$G = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \left(\mu_i^0 + RT \left(\ln P + \ln \gamma_i \right) \right) + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \left(\mu_i^0 + RT \left(\ln P_i^{sat} + \ln x_i \right) \right) + \sum_{i=1}^{NC} n_{C_{(s)}}^s \mu_i^0$$
(4.22)

A consideração de idealidade do sistema pode ser aplicada em casos com não idealidades suaves ou moderadas apresentando bons resultados, casos em que o sistema se encontra a baixas pressões e temperaturas elevadas são bons exemplos (Michelsen, 1989, Fishtik *et al.*, 2000 e Adhikari *et al.*, 2007). Outra vantagem comprovada por White *et al.* (1958) e Edgar *et al.* (2001) é que a formulação do problema de minimização da energia de Gibbs para sistemas ideais é convexa, e como descrito no Capítulo 3, problemas convexos garantem que o valor mínimo obtido para energia de Gibbs representa o mínimo global daquele sistema nas condições de temperatura e de pressão pré-estabelecidas.

Conforme discutido no Capítulo 3, nos problemas de otimização existem parâmetros, quantidades que permanecem fixas ao longo da otimização e as variáveis, quantidades que são variadas para que o valor da função atinja o seu ponto de mínimo ou máximo, respeitando as restrições.

Para a minimização da equação (4.22), sujeita às restrições de não negatividade do número de mols (4.12), e da conservação do número de mols (4.13) ou do balanço atômico (4.14), para sistemas não-reativos ou reativos respectivamente, as variáveis de decisão são o número de mols das fases sólida, líquida e gasosa (n_i^g, n_i^l, n_i^s) além da própria energia de Gibbs do sistema (*G*). As outras quantidades são parâmetros durante a otimização, ou seja, seus valores permanecem constantes ao longo da otimização e podem ser previamente calculados. Dentre os parâmetros temos *T*, *P*, *P*_i^{sat} (*T*), $\mu_i^0(T, P)$.

A pressão de saturação (*Pisat*) pode ser calculada utilizando a equação de Antoine, dada por:

$$\ln P_i^{sat} = a_i - \frac{b_i}{c_i + T} \tag{4.23}$$

Onde a_i , b_i e c_i são os parâmetros de Antoine para o componente i e os valores desses parâmetros podem ser obtidos em bancos de dados termodinâmicos, os valores dos parâmetros utilizados pelo presente trabalho são apresentados no Anexo 1.

Nos estudos de caso referentes aos processos de reforma do metano que serão avaliados nesse trabalho, estamos avaliando, na grande maioria dos casos, o equilíbrio químico na fase gasosa, e em alguns dos casos analisados, ocorre a formação de coque na fase sólida, quando a formação desse composto é considerada. Por isso a fase líquida foi retirada do modelo para a análise termodinâmica das reações de reforma,

Já para a análise termodinâmica da síntese de Fischer-Tropsch, a formação da fase líquida novamente foi necessária e assim incluída nas simulações.

O potencial químico do componente *i* puro no estado de referência (μ_i^0) não é tabelado para qualquer condição de temperatura e pressão, mas geralmente para pressão de 1 atm e temperatura de 25°C. Os valores de $\mu_i^g(T, P)$ podem ser calculados a partir dos

valores de formação nas condições de referência utilizando as seguintes relações termodinâmicas:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i^g}{RT} \right) = -\frac{\overline{H}_i^g}{RT^2}, \ i = 1, \dots, NC$$
(4.24)

$$\left(\frac{\partial \overline{H}_{i}^{g}}{\partial T}\right) = Cp_{i}^{g}, \ i = 1, \dots, NC$$
(4.25)

O Cp_i^g pode ser expresso por diferentes relações polinomiais, conforme demonstrado nas equações abaixo:

$$Cp_{i} = Cpa_{i} + Cpb_{i}T + Cpc_{i}T^{2} + Cpd_{i}T^{3}$$
(4.26)

$$Cp_{i} = Cpa_{i} + Cpb_{i}T + Cpc_{i}T^{2} + Cpd_{i}T^{-2}$$
(4.27)

Em que Cpa_i , Cpb_i , Cpc_i e Cpd_i são parâmetros obtidos em bancos de dados termodinâmicos para substância pura.

O desenvolvimento matemático das expressões utilizadas para a metodologia de minimização da energia de Gibbs, tendo como base a expressão de *Cp* dada pela equação (4.27), se encontra no Apêndice 1.

4.3.2. Equilíbrio a pressão e entalpia constante: formulação como um problema de maximização da entropia

Sob condições de pressão (P) e entalpia (H) constantes o equilíbrio pode ser determinado pelo máximo da entropia (Kondepudi e Prigogine, 1998 e Castier, 2009), esse tipo de análise é interessante para determinação de temperaturas de equilíbrio principalmente em reatores que operam com reações exotérmicas.

No problema de maximização da entropia as variáveis são o número de mols das fases sólida, líquida e gasosa (n_i^g, n_i^l, n_i^s) , a temperatura do sistema (*T*) além da própria entropia do sistema (*S*) e todas as quantidades que dependam destes, tais como as propriedades físicas dos componentes puros (que são dependentes da temperatura). Os parâmetros são as propriedades físicas dos componentes puros que não dependam da temperatura e os números de mols iniciais.

A formulação de maximização da entropia em condições de pressão e entalpia constantes pode ser escrita da seguinte forma:

$$\max S = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \overline{S}_i^g + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \overline{S}_i^l + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \overline{S}_i^s$$
(4.28)

Onde n_i^g , n_i^l , n_i^s representam o número de mols do componente *i* nas fases gás, líquida e sólida. \bar{S}_i^g , \bar{S}_i^l , \bar{S}_i^s representa a entropia do componente *i* nas fases gás, líquida e sólida.

Que é equivalente a:

$$\min(-S) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^g \left(-\overline{S}_i^g\right) + \sum_{i=1}^{NC} n_i^l \left(-\overline{S}_i^i\right) + \sum_{i=1}^{NC} n_i^s \left(-\overline{S}_i^s\right)$$
(4.29)

A entropia de cada componente pode ser determinada por meio da seguinte relação termodinâmica:

$$-S_{i}^{k} = \left(\frac{\partial \mu_{i}^{k}}{\partial T}\right)_{P,n_{i}^{k}}$$
(4.30)

Para a maximização da entropia, também devem ser respeitadas às restrições anteriormente demonstradas, dadas pelas inequações 4.12 a 4.14. Entretanto, uma restrição adicional deve ser satisfeita, essa restrição diz respeito à manutenção da entalpia do sistema, e pode ser escrita da seguinte forma:

$$\sum_{i=1}^{NC} \left(n_i^g H_i^g + n_i^l H_i^l + n_i^s H_i^s \right) = \sum_{i=1}^{NC} n_i^0 H_i^0 = H$$
(4.31)

Onde H_i^g , H_i^l , H_i^s é a entalpia do componente *i* nas fases gás, líquida e sólida, respectivamente. *H* é a entalpia total do sistema e H_i^0 é a entalpia do componente *i* no estado inicial.

Para o balanço de entalpia a seguinte relação termodinâmica também é útil:

$$-\frac{\overline{H}_{i}^{k}}{T^{2}} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_{i}^{k}}{T}\right)_{P,n_{i}^{k}}$$
(4.32)

Mais uma vez os valores para \overline{H}_i^k podem ser derivados da expressão do Cp_i para a fase gasosa. Vale ressaltar que para a maximização da entropia, a temperatura é variável e assim o Cp_i , e todas as demais quantidades que dependam dela também o são.

O desenvolvimento matemático das expressões utilizadas para a metodologia de maximização da entropia, tendo como base a expressão de *Cp* dada pela equação (4.27), se encontra no Apêndice 2.

O desenvolvimento com a equação (4.27), tanto para a minimização da energia de Gibbs, quanto para a maximização da entropia, foram utilizados para todos os processos de reforma do metano avaliados. Para essas reações, como as temperaturas de equilíbrio calculadas atingiram valores muito elevados, precisava-se de uma equação de Cp com uma ampla faixa de validade em relação a temperatura, e por isso a equação (4.27) foi selecionada.

Entretanto não foram encontrados dados para muitos dos compostos considerados nos processos de síntese para a equação (4.27), sendo assim, para as reações de síntese foi utilizada a equação (4.26), que apresenta um maior banco de dados disponível na literatura. Essa modificação não trouxe prejuízos aos resultados pois as reações de síntese, apresentam comportamento exotérmico mais brando, não apresentando grandes elevações de temperatura.

O desenvolvimento matemático das expressões utilizadas nas metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia, utilizando a equação (4.26), é similar ao apresentado para a equação (4.27) e por isso, a apresentação desse desenvolvimento, será suprimida.

Para a resolução dos problemas de otimização propostos, este trabalho utilizou o software GAMS, versão 23.1. A escolha do software foi devido a sua fácil utilização, velocidade e robustez.

4.4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abrams, D. S. e Prausnitz, J. M. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible substances. *AIChE Journal*, 21 (1975) 116-128.
- Adhikari, S.; Fernando, S.; Haryanto, A.A comparative Thermodynamic and Experimental Analysis on Hydrogen Production by Steam Reforming of Glycerin. *Energy and Fuels*, 21 (2007) 2306-2310.
- Bullard, L.G., Biegler, L.T. Iterated linear programming strategies for nonsmooth simulation: a penalty based method for vapor-liquid equilibrium applications. *Computers & Chemical Engineering*, 17(1993) 95-109.
- Castier, M. Solution of isochoric-isoenergetic flash problem by direct entropy maximization. *Fluid Phase Equilibria*, 276 (2009) 7-17.
- Castier, M.; Rasmussen, P. and Fredenslund, A. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in nonideal systems. *Chemical Engineering Science*, 44 (1989) 237-248.
- Castillo, J. and Grossmann, I. E. Computation of phase and chemical equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, 5 (1981) 99-108.
- Edgar, T. F., Himmelblau, D. M., Lasdon, S. L.*Optimization of chemical processes* (2nd), McGraw Hill, New York, 2001.
- Fishtik, I., Alexander, A., Datta, R., Geana, D. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions. *International journal of Hydrogen Energy*, 25 (2000) 31-45.
- Kondepudi, D.; Prigogine, I. Modern thermodynamics: From heat engines to dissipative structures. New York: John Wiley & Sons Inc, 1998.
- Lee, Y.P., Rangaiah, G.P., Luus, R., Phase and chemical equilibrium calculations by direct search optimization. *Computers & Chemical Engineering*, 23 (1999) 1183-1191.
- Lin Y., Stadtherr M.A. Advances in interval methods for deterministic global optimization in chemical engineering. *Journal Of Global Optimization*, 29(2004) 281-296.
- Mather, A.E., Phase equilibria and chemical reaction, *Fluid Phase Equilibria*, 30 (1986) 83-100.

- Michelsen, M.L. Calculation of multiphase ideal solution chemical equilibrium. *Fluid Phase Equilibria*, 53 (1989) 73-80.
- Nelson, P.A. Rapid phase determination in multiple-phase flash calculations. *Computers and Chemical Engineering*, 11(1987), 581-591.
- Nichita, D. V., Gomez, S., Luna, E. Multiphase equilibria calculation by direct minimization of Gibbs free energy with a global optimization method. *Computers & Chemical Engineering*, 26 (2002) 1703-1724.
- Ohanomah, M.O., Thompson, D.W. Computation of multicomponent phase equilibria Part I. Vapour-Liquid equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, 8 (1984) 147-156.
- Peng, D. Y. e Robinson, D. B.A new two Constant equation of state. *Ind. Eng. Chem.*, 15 (1976) 59-64.
- Reid, R.C.; Prausnitz, J. M.; Poling, B. E.The properties of gases and liquids.Fourthedition, McGraw-Hill, 1988.
- Renon, H. and Prausnitz, J. M. Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures. AIChEJournal, 14(1968), 135-144.
- Rossi, C. C. R. S.; Berezuk, M. E.; L. Cardozo-Filho; Guirardello, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers and Chemical Engineering*, 35 (2011) 1226-1237.
- Sandler, S.I., Chemical and Engineering Thermodynamics, 3rd edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1999.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M., Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, 2007.
- Smith, W.R. & Missen, R.W., Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and algorithms, original edition by John Wiley & Sons, reprinted edition by Krieger Publishing Company, 1982.
- Soave, G. Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state.*Chem. Eng. Sci.*, 27 (1972) 1197-1203.

- Souza, A. T., Cardozo-Filho, L., Wolff, F. ,Guirardello, R. Application of interval analysis for Gibbs and Helmholtz free energy global minimization in phase stability analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 23 (2006) 117-124.
- Souza, A. T., Corazza, M. L., Cardozo-Filho, L. Guirardello, R.Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil +CO₂. Journal Chemical Engineering Data, 49 (2004) 352-356.
- Srinivas, M., Rangaiah, G.P.A study of differential evolution and tabu search for benchmark, phase equilibrium and phase stability problems. *Computers and Chemical Engineering*, 31 (2007), 760–772.
- The, Y.S., Rangaiah, G.P. A study of equation-solving and Gibbs free energy minimization methods for phase equilibrium calculations. *Institution of Chemical Engineers*, 80 (2002), 745-759.
- White, W.B., Johnson, S.M., Danzig, G.B. Chemical Equilibrium in Complex Mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 28 (1958) 751-755.
- Xu, G., Haynes, W.D., Stadtherr, M.A. Reliable phase stability analysis for asymmetric models. *Fluid Phase Equilibria*, 235 (2005) 152-165.
- Zhu ,Y., Wen, H., Xu, Z. Global stability analysis and phase equilibrium calculations at high pressures using the enhanced simulated annealing algorithm. *Chemical Engineering Science*, 55 (2000) 3451-3459.

5. METODOLOGIA

5.1. RESUMO

Nesse capítulo foram descritas as metodologias utilizadas para a resolução dos problemas de programação não-linear de minimização da energia de Gibbs a pressão e temperatura constantes, e de maximização da entropia a pressão e entalpia constantes, apresentados no Capítulo 4. São apresentadas também as condições operacionais no que se refere a faixas de temperatura, pressão e composição dos reagentes na alimentação que foram avaliadas para cada um dos processos de reforma e para cada uma das reações de síntese analisadas.

5.2. METODOLOGIA

As metodologias utilizadas para realização das simulações foram: a minimização da energia de Gibbs para sistemas a pressão e temperatura constantes, e a maximização da entropia para sistemas em condições de pressão e entalpia constantes.

Para ambos os casos foi utilizado o balanço de átomos respeitando a restrição de não negatividade do número de mols de cada um dos componentes, em cada uma das possíveis fases, sendo estas gasosa, líquida e sólida. Para a maximização da entropia, uma restrição adicional para o balanço de entalpia foi inserida, conforme descrito no Capítulo 4.

As duas metodologias, minimização da energia de Gibbs e maximização da entropia, necessitam da definição dos compostos que podem se formar no sistema reacional ao longo do processo de otimização. Neste trabalho, nas reações de reforma analisadas, foi considerada a presença dos seguintes compostos químicos: CH_4 , H_2O , CO, CO_2 , H_2 , O_2 e $C_{(s)}$ (coque). Os dados de energia de formação e de coeficientes para a equação de *Cp* dos compostos selecionados, são apresentados no Anexo 1.

Os mesmos compostos foram selecionados por Tsang *et al.* (1995) para a reação de reforma oxidativa do metano. Ávila – Neto *et al.* (2009) analisaram os processos de reforma a vapor, reforma seca, reforma oxidativa e reforma autotérmica, também considerando a presença desses mesmos compostos. Rakass *et al.* (2006) também utilizaram essa

consideração para a reação de reforma a vapor do metano. Todos esses estudos analisaram a reação pela metodologia de minimização da energia de Gibbs.

Seo *et al.* (2002) analisaram os processos de reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica do metano. Eles consideraram a presença dos seguintes compostos: CH₄, H₂O, H₂, CO, CO₂, C_(s), O, H, OH, HO₂, HCO, CH e CH₂. Onde O, H, OH, HO₂, HCO, CH e CH₂ são radicais que podem ser formados ao longo da reação de reforma. Entretanto, em suas simulações, eles observaram que a concentração dos radicais no sistema era negligenciável em relação aos demais produtos.

Para a resolução do problema de equilíbrio químico e de fases combinados formulados como problema de programação não linear foi utilizado o *solver* CONOPT2 do software GAMS 23.1, esse *solver* utiliza o algoritmo GRG e resolve problemas não-lineares de otimização. Características do programa e do algoritmo foram apresentadas de forma mais detalhada no Capítulo 3.

O algoritmo GRG, aliado ao software *GAMS* foi utilizado para a solução desse tipo de problema em alguns trabalhos recentes com excelentes resultados (Souza *et al.* 2004; Silva, 2008 e Rossi *et al.* 2011).

A metodologia de minimização da energia de Gibbs utilizando programação nãolinear é bem difundida e vem sendo utilizada a alguns anos por diferentes autores em diferentes processos e sistemas com diferentes procedimentos de cálculo para a otimização (Castillo e Grossman, 1981; Mather, 1986; Castier *et al.*, 1989; Souza *et al.*, 2004; Adhikari *et al.*, 2007; Silva, 2008 e Rossi *et al.*, 2011).

A metodologia de maximização da entropia é mais recente e foram encontrados apenas dois trabalhos na literatura, apresentando aplicações efetivas dessa metodologia (Castier, 2009 e Rossi *et al.*, 2011). A maximização da entropia permite avaliar, por meio da variação entre as temperaturas iniciais e finais do sistema, a característica de endo ou exotermicidade do sistema reacional.

5.2.1. Modelagem considerando a formação de coque

As simulações realizadas considerando a formação de coque visam verificar as faixas nas quais é válido se trabalhar com as diferentes reações de reforma analisadas, verificando ainda se a formação de coque é significativa e em quais faixas de operação essa formação pode ser evitada por meio de efeitos termodinâmicos. Para esse caso serão avaliados os seguintes fatores:

- ✓ Número de mols de H₂;
- ✓ Número de mols de CO;
- ✓ Número de mols de $C_{(s)}$;
- ✓ Conversão percentual dos reagentes (CH₄, H₂O, CO₂ e O₂);

5.2.2. Modelagem não considerando a formação de coque

As simulações realizadas não considerando a formação de coque visam verificar o efeito da eliminação da formação deste composto por meio de efeitos catalíticos no sistema. Embora esse efeito catalítico pareça simples, é também um dos mais interessantes, uma vez que a deposição de coque é um dos principais responsáveis pela desativação prematura do catalisador com conseqüente redução de rendimento na reação.

Catalisadores que evitam ou minimizam a formação de coque vêm sendo motivo de estudo em inúmeros trabalhos na literatura, dentre estes podemos citar: Dong *et al.* (2002a); Dong *et al.* (2002b); Laosiripojana e Assabumrungrat (2005); Souza e Schmal (2005); Chen *et al.* (2007) e Koh *et al.* (2007).

Os mesmos fatores avaliados para as simulações considerando a formação de coque foram avaliados para as simulações realizadas impossibilitando a formação de coque. Essa consideração foi utilizada nas simulações que utilizaram a metodologia de minimização da energia de Gibbs do sistema.

5.2.3. Simulações considerando ar como agente oxidante

O uso de ar foi considerado nas simulações realizadas para as reações que utilizam oxigênio como um de seus reagentes (oxidação parcial, reforma autotérmica e reforma seca autotérmica), o ar foi inserido no sistema como sendo composto apenas por nitrogênio (N_2) e O_2 com uma proporção molar de 80% e 20% respectivamente.

A adição de ar é interessante, pois o ar não possui um custo elevado associado ao seu uso, como é o caso do oxigênio puro e, além disso, a adição de N₂ ao sistema está associada com a diminuição da ocorrência de pontos quentes dentro do reator, o efeito térmico da adição de ar será avaliado por meio da metodologia de maximização da entropia.

A concentração de ar foi definida de modo a manter a mesma razão molar de O₂ utilizada nas simulações em que esse composto foi considerado como puro.

5.3. FAIXAS DE TEMPERATURA, PRESSÃO E COMPOSIÇÃO ANALISADAS: REAÇÕES DE REFORMA

As faixas de operação, no que se refere a temperatura de reação, pressão e composição dos reagentes na alimentação, avaliadas para cada um dos processos de reforma do metano analisados, estão sintetizados na Tabela 5.1 e serão descritos de forma mais detalhada nos tópicos a seguir.

5.3.1. Reforma a vapor

A reação de reforma a vapor foi avaliada neste trabalho em 5 razões molares H_2O/CH_4 diferentes, variando de 0.5:1 até 6:1. Foram avaliadas seis temperaturas diferentes em uma faixa de 600 K a 1600 K. Foi avaliado ainda o efeito da pressão, para as pressões de 1, 5 e 10 atm dentro da minimização da energia de Gibbs e da maximização da entropia.

Esses valores foram escolhidos de acordo com as faixas encontradas em artigos da literatura tais como Dong *et al.* (2002a); Laosiripojana *et al.* (2005); Kusabe *et al.* (2004); Souza e Schmal (2005) e Chen *et al.* (2007).

Tino do roforma	Faixa de	Esixa da composição	Faixa de	
ripo de reforma	temperatura (K)	Faixa de composição	pressão (atm)	
Reforma a vapor	600-1600	0.5-6/1.0 (H ₂ O/CH ₄)	1 a 10	
Poforma ovidativa	600 1600	0.1-1/1.0	1 a 10	
Reforma Oxidativa	000-1000	(O ₂ ou ar / CH ₄)		
Potormo outotármico	600-1600	0.5-2.0/0.1-1.0/1.0	1 a 10	
Reforma autotermica		(H ₂ O/O ₂ ou ar/CH ₄)		
Potorma acco	(00.1(00	0.1-1.0/1.0	1 a 10	
Kelofilla seca	000-1000	(CO_2/CH_4)		
Poforma soca autotórmica	600-1600	0.1-1.0/0.1-1.0/1.0	1 a 10	
Reforma seca autotermica		(CO ₂ /O ₂ ou ar/CH ₄)		
Poforma soca + a vapor	600-1600	0.1-1.0/0.5-2.0/1.0	1 a 10	
Kelolina seca + a vapor		$(CO_2/H_2O/CH_4)$		

Tabela 5.1. Condições de temperatura, composição dos reagentes e de pressão analisadas para os diferentes processos de reforma analisados.

5.3.2. Oxidação parcial

A reação de oxidação parcial foi avaliada em 5 razões molares diferentes variando entre 0.1 e 1.0, para seis diferentes temperaturas variando entre 600 e 1600 K. O efeito da pressão também foi avaliado para as pressões de 1, 5 e 10 atm, ao utilizar a metodologia de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia. Para esse sistema foi avaliado o efeito térmico do uso de ar como agente oxidante por meio da metodologia de maximização da entropia.

Esses valores foram escolhidos de acordo com faixas encontradas em artigos da literatura, dentre eles os trabalhos de Dong *et al.* (2002b), Koh *et al.* (2007), Shamsi e Spivey (2005), Ozdemir *et al.* (2010), Mattos *et al.* (2002), Pantu *et al.* (2002) e Feio *et al.* (2008).

5.3.3. Reforma autotérmica

A reação de reforma autotérmica foi avaliada para razões molares H_2O/CH_4 variando entre 0.5/1 e 2/1, e a razão molar O_2/CH_4 foi analisada entre 0.1/1 e 1/1. Seis temperaturas diferentes foram analisadas em uma faixa entre 600 e 1600 K, essas condições foram utilizadas tanto para a minimização da energia de Gibbs quanto para a maximização

da entropia. Para esse sistema foi avaliado o efeito térmico do uso de ar como agente oxidante por meio da metodologia de maximização da entropia.

Esses valores foram escolhidos dentro das faixas encontradas em artigos da literatura, dentre estes podemos citar Ayabe *et al.* (2003), Souza e Schmal (2005), Chen *et al.* (2007), Cai *et al.* (2008) e Meng *et al.* (2010).

5.3.4. Reforma seca, seca autotérmica e seca combinada com reforma a vapor

As reações de reforma seca, reforma seca autotérmica e reforma seca combinada com reforma a vapor foram avaliadas para temperaturas entre 600 e 1600 K. O efeito da pressão foi avaliado para as pressões de 1, 5 e 10 atm. Tanto para as simulações realizadas utilizando a minimização da energia de Gibbs quanto para as simulações realizadas com a metodologia de maximização da entropia.

A razão molar CO_2/CH_4 na alimentação para a reação de reforma seca variou entre 0.1/1 e 1/1. Para a reação de reforma seca autotérmica, a razão molar CO_2/CH_4 variou entre 0.1/1 e 1/1 e a razão molar O_2/CH_4 também variou entre 0.1/1 e 1/1. Para esse sistema o efeito térmico do uso de ar como agente oxidante foi avaliado pela metodologia de maximização da entropia.

Para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor, a faixa de razão molar H_2O/CH_4 avaliada variou entre 0.5/1 e 2/1, já a razão molar CO_2/CH_4 avaliada variou entre 0.1/1 e 1/1.

Essas condições foram escolhidas de acordo com faixas de operação encontradas em trabalhos da literatura, dentre estes podemos citar: Choudary e Rajput (1996); Montoya *et al.* (2000); Tomishige *et al.* (2002a); Tomishige *et al.* (2002b); Laosiriponana *et al.* (2005) e Choudary e Mondal (2006).

5.4. FAIXAS DE TEMPERATURA E PRESSÃO ANALISADAS: REAÇÕES DE SÍNTESE

As faixas de operação, no que se refere a temperatura e a pressão de reação avaliadas, para cada um dos processos de síntese analisados, será descrita de forma mais detalhada a seguir.

De forma similar ao que ocorre com as reações de reforma, para as reações de síntese, precisa-se definir quais compostos químicos participam das reações em questão. Os compostos foram selecionados com base em dados apresentados em artigos na literatura, sendo separados da seguinte forma:

- i. Síntese de metanol: metanol, água, hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono;
- Síntese de etanol: metanol, etanol, água, hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono;
- Síntese de hidrocarbonetos lineares: metanol, etanol, água, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, n-pentano, n-hexano, n-heptano, n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano e n-dodecano;

A seleção do metanol como único composto a se formar para esta reação de síntese é válida, pois os catalisadores desenvolvidos para essa reação apresentam elevada seletividade para o metanol, no trabalho de Meshkini *et al.* (2010) a seletividade média de metanol, para os diferentes catalisadores por eles testados, foi de 99,09%, e no trabalho de Tan *et al.* (2005) a seletividade média para os três catalisadores avaliados foi de 97,37%.

Para a reação de síntese de etanol, foram adicionados como compostos possíveis de serem formados ao longo da reação o metanol e o etanol. A seletividade para a produção de etanol tem se mostrado baixa em diferentes trabalhos obtidos na literatura, principalmente devido a formação do metanol.

No trabalho de Liu *et al.* (2011), foram testados 5 catalisadores de Rh com diferentes óxidos, a seletividade média de etanol para esses catalisadores foi de 22,52% já a seletividade de metanol foi de 16,5%. Devido a essas características, o metanol foi adicionado como um composto concorrente na reação de síntese de etanol.

Para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares, os compostos foram selecionados de acordo com as faixas de composição utilizadas para a produção de gasolina, não foram encontrados artigos na literatura que investigaram a reação de síntese de forma direta, as faixas operacionais utilizadas foram retiradas de artigos que trabalharam com reações similares (Kumabe *et al.*, 2010).

5.4.1. Síntese de metanol

Para a reação de síntese de metanol foram avaliadas 5 temperaturas diferentes variando entre 373.15 e 573.15 K e para 5 pressões diferentes, variando entre 10 e 100 atm. A composição de alimentação selecionada foi a de razão molar H_2/CO de 2/1.

As condições utilizadas foram selecionadas com base em dados obtidos em artigos da literatura (Cybulski, 1994; Lee e Sardesai, 2005; Lee, 2007).

5.4.2. Síntese de etanol

Para a reação de síntese de etanol foram avaliadas 5 temperaturas diferentes variando entre 373.15 e 573.15 K e para 5 pressões diferentes, variando entre 10 e 100 atm. A composição de alimentação selecionada foi a de razão molar H_2/CO de 2/1.

As condições utilizadas foram selecionadas com base em dados obtidos em artigos da literatura (Liu *et al.,* 2011).

5.4.3. Síntese de hidrocarbonetos lineares

Para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares, foram selecionadas 7 temperaturas diferentes variando entre 490 e 610 K, a pressão mais uma vez variou entre 10 e 100 atm. A razão molar H_2/CO na alimentação foi mantida constante em 2/1.

As condições foram selecionadas tendo como base o trabalho de Kumabe *et al.* (2010), que trabalharam com reações de síntese de hidrocarbonetos, em outras faixas de tamanho da cadeia carbônica sintetizada.

A composição inicial utilizada em todas as reações de síntese analisadas foi a melhor condição obtida para a reação de oxidação parcial do metano (apresentou comportamento levemente exotérmico, e razão molar H_2/CO de 2,00). A composição em número de mols para a condição anteriormente citada foi de:

H₂- 1.988; CH₄ - 0.004; H₂O- 0.003; CO₂- 0.0001; CO - 0.99514

As condições de temperatura e de pressão que foram avaliados para as reações de síntese estão sintetizados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2. Condições de temperatura e de pressão analisadas para as diferentes reações de síntese analisadas.

Reação de síntese	Faixa de temperatura (K)	Faixa de pressão (atm)
Síntese de metanol	373.15 - 573.15	10 – 100
Síntese de etanol	373.15 - 573.15	10 - 100
Síntese de Hidrocarbonetos lineares	490 - 610	10 - 100

5.5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adhikari, S.; Fernando, S.; Haryanto, A.A comparative thermodynamic and experimental analysis on hydrogen production by steam reforming of glycerin. *Energy & Fuels*, 21(2007) 2306-2310.
- Ávila-Neto, C. N.; Dantas, S. C.; Silva, F. A.; Franco, T. V.; Romanielo, L. L.; Hori, C. E.; Assis, A. J. Hydrogen production form methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1 (2009) 205-215.
- Ayabe, S.; Omoto, H.; Utaka, T.; Kikuchi, R.; Sasaki, K.; Teraoka, Y.; Eguchi, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 241 (2003) 261-269.

- Cai, X.; Dong, X.; Lin, W. Effect of CeO₂ on the catalytic performance of NiAl₂O₃ for autothermal reforming of methane. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17 (2008) 98-102.
- Castier, M. Solution of the isochoric-isoenergetic flash problem by direct entropy maximization.*Fluid Phase Equilibria*. 276 (2009) 7-17.
- Castier, M., Rasmussen, P.; Fredesnslund, A. Calculation of simultaneous chemical and phase equilibria in non-ideal systems. *Chemical Engineering Science*. 44 (1989) 237-248.
- Castillo, J.; Grossman, I. E. Computation of phase and chemical equilibria. *Computers & Chemical Engineering*, 5 (1981) 99-108.
- Chen, Z.; Grace, J. R.; Jim Lim, C.; Li, A. Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2359-2366.
- Choudhary, V. R.; Mondal, K. C. CO₂ reforming of methane combined with steam reforming or partial oxidation of methane to syngas over NdCoO₃ perovskite-type mixed metaloxide catalyst. *Applied Energy*, 83 (2006) 1024-1032.
- Choudhary, V. R.; Rajput, A. M. Simultaneous carbon-dioxide and steam reforming of methane to syngas over a NiO-CaO catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3934-3939.
- Cybulski, A. Liquid phase methanol synthesis: Catalysts, mechanism, kinetics, chemical equilibria, vapor liquid equilibria and modeling a review. *Catal. Ver. Sci. Eng.*, 36 (1994) 557-615.
- Dong W. S.; Roh, H. S.; Jun, K. W.; Park, S. E. Oh, Y. S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002a) 63-72.
- Dong W. S; Jun, K. W.; Roh, H. S.; Liu, Z. W.; Park, S. E. Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters*, 78 (2002b) 215-222.
- Feio, L. S. F.; Hori, C. E.; Mattos, L. V.; Zanchet, D.; Noronha, F. B.; Bueno, J. M. C. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 183-192.

- Koh, A, C. W. Chen, L. Leong, W. K. Johnson, B. F. G., Khimyak, T. Lin, J. Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickelcobalt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 725-730.
- Kumabe, K.; Sato, T.; Matsumoto, K.; Ishida, Y.; Hasegawa, T. Production of hydrocarbons in Fischer-Tropsch synthesis with Fe-based catalyst: Investigations of primary kerosene yield and carbon mass balance. *Fuel*, 89 (2010) 2088-2095.
- Kusakabe, K., Sotowa, K.I., Eda, T. and Y. Iwamoto. Methane steam reforming over Ce-ZrO2-supported noble metal catalysts at low temperature. *Fuel Processing Technology*, 86(3) (2004) 319-326.
- Laosiripojana, N., Sutthisripok, W., Assabumrungrat, 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.
- Laosiripojana, N.; Assabumrungrat, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: influences of Ce/ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General*, 290 (2005) 200-211.
- Lee, S. Methanol synthesis from syngas. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- Lee, S.; Sardesai, A. Liquid phase methanol and dimethylether synthesis from syngas. *Topics in Catalysis*, 33(1-2) (2005)197-207.
- Liu, Y.; Murata, K.; Inaba, M.; Takahara, I.; Okabe, K. Synthesis of ethanol from syngas over Rh/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 164 (2011) 308-314.
- Mather, A. E. Phase equilibria in chemical reactions. *Fluid Phase Equilibria*, 30 (1986) 83-100.
- Mattos, L. V.; de Oliveira, E. R.; Resende, P. D.; Noronha, F. B.; Passos, F. B. Partial oxidation of methane on Pt/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 77 (2002) 245-256.
- Meng, F., Chen, G., Wang, Y., Liu, y. Metallic Ni monolith-Ni/MgAl2O4 dual bed catalysts for the autothermal partial oxidation of methane to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 8182-8190.

- Meshikini, F.; Taghizadeh, M.; Bahmani, M. Investigating the effect of metal oxides additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. *Fuel*, 89 (2010) 170-175.
- Montoya, J. A., Romero-Pascual, E., Gimon, C.,Del Angel, P., Monzón, A. Methane reforming with CO₂ over NiZrO₂-CeO₂catalyst prepared by sol-gel. *Catalysis Today*, 63 (2000) 71-85.
- Ozdemir, H.; Oksuzomer, M. A. F. Gurkaynak, M. A. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12147-12160.
- Pantu, P.; Gavalas, G. R. Methane partial oxidation on Pt/CeO₂ and Pt/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 223 (2002) 253-260.
- Rakass, S., Oudghiri-Hassani, H., Rowntree, P. and N. Abatzoglou, Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts. *Journal of Power Sources*, 158(1) (2006) 485-496.
- Rossi, C. C. R. S.; Berezuk, M. E.; L. Cardozo-Filho; Guirardello, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers and Chemical Engineering*, 35 (2011) 1226-1237.
- Seo, Y. S.; Shirley, S. T.; Kolaczkowski, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal of Power Sources*, 108 (2002) 213-225.
- Shamsi, A.; Spivey, J. J. Partial oxidation of methane on Ni-MgO catalysts supported on metal foams. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005) 7298-7305.
- Silva, C. C. G. Aplicação de métodos de otimização no cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para processos com gás de síntese. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2008.

- Souza, A. T., Corazza, M. L., Cardozo-Filho, L. Guirardello, R. Phase Equilibrium Measurements for the System Clove (*Eugenia caryophyllus*) Oil +CO2. *Journal Chemical Engineering Data*, 49 (2004) 352-356.
- Souza, M. M. V. M.; Schmal, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 281 (2005) 19-24.
- Tan, Y.; Xie, H.; Cui, H.; Han, Y.; Zhong, B. Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase. *Catalysis Today*, 104 (2005) 25-29.
- Tomishige, K.; Kanazawa, S.; Suzuki, K.; Asadullah, M.; Sato, M.; Ikushima, K. Kunimori, K. Effective heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO₂ and O₂: comparison between Ni and Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 233 (2002b) 35-44.
- Tomishige, K.; Matsuo, Y.; Yoshinaga, Y.; Sekine, Y.; Asadullah, M.; Fujimoto, K. Comparative study between fluidized bed and fixed bed in methane reforming combined with methane combustion for the internal heat supply under pressurized condition. *Applied Catalysis A: General*, 223 (2002a) 225-238.
- Tsang, S. C.; Claridge, J. B.; Green, M. L. H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, 23 (1995) 3-15.

6. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO POR MEIO DA REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR DO METANO

6.1. RESUMO

Nesse capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica a respeito da reação de reforma a vapor do metano, passando pela apresentação das principais características catalíticas do processo, bem como a apresentação dos resultados obtidos pelo presente trabalho para a análise termodinâmica dessa reação. O equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de reforma a vapor do metano foi calculado utilizando a metodologia descrita no Capítulo 5. A análise dos resultados obtidos, pela aplicação da metodologia de minimização da energia de Gibbs permitiu encontrar as melhores condições para a produção de H₂: temperaturas elevadas, superiores a 1200 K, a pressão atmosférica e com razões molares H₂O/CH₄ elevadas na alimentação, pois nessas condições o número de mols de H₂ produzidos foi elevado e a produção de C_(s) foi minimizada. Já para a produção de gás de síntese, as melhores condições determinadas foram: temperaturas elevadas, superiores a 1200 K, pressão atmosférica e razões molares H₂O/CH₄ intermediárias na alimentação (superiores a estequiométrica) nessas condições, a razão molar H₂/CO do produto foi próxima de 3.0 e a produção de $C_{(s)}$ foi minimizada. Para os sistemas simulados desconsiderando a formação de $C_{(s)}$, verificou-se que as razões molares H_2/CO no produto foram próximas de 3 para temperaturas de reação superiores a 1000 K e para razões molares H_2O/CH_4 superiores a 1/1. Os resultados obtidos pela metodologia de maximização da entropia permitiram verificar que a reação é endotérmica em toda a faixa de temperatura, pressão e composição dos reagentes analisada, entretanto, a elevação da razão molar de água, combinada com a elevação da temperatura na alimentação, diminuiu a diferença entre a temperatura de alimentação e a temperatura de equilíbrio calculada. As metodologias empregadas, bem como o solver CONOPT2 aplicado no software GAMS® 23.1 se mostraram rápidos e eficazes para a solução dos problemas propostos.

Palavras chave: Reforma a vapor, Minimização da energia de Gibbs, Maximização da entropia, GAMS.

6.2. REAÇÃO DE REFORMA A VAPOR

A principal rota de produção de gás de síntese e de hidrogênio durante a última década foi a reação de reforma a vapor utilizando o gás natural como alimentação (Ross, *et al.,* 1996; Rostrup-Nielsen, 2002; Johnsen *et al.,* 2006 e Chen *et al.,* 2007). O gás natural é uma mistura de diversos hidrocarbonetos, sendo o seu principal constituinte o metano. As principais reações que podem ocorrer no processo de reforma a vapor são:

 $2CO \leftrightarrow CO_2 + C_{(s)} \tag{6.1}$

$$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C_{(s)}$$
 (6.2)

$$CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C_{(s)}$$
 (6.3)

$$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow 2H_2O + C_{(s)}$$
 (6.4)

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$
 (6.5)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
 (6.6)

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2$$
 (6.7)

As reações (6.1), (6.2), (6.3) e (6.4) também são conhecidas como reações de coqueamento, pois ocorre a formação de coque ($C_{(s)}$), e a sua ocorrência está relacionada com a redução do tempo de vida do catalisador além do bloqueio parcial ou total dos tubos do reformador. O $C_{(s)}$ que se forma obstrui os poros e se deposita na superfície dos catalisadores, impedindo o acesso aos sítios ativos do catalisador (Choudhary *et al.*, 2002).

As reações (6.3) e (6.4) são favoráveis a baixas temperaturas, já a reação (6.1) é desfavorecida termodinamicamente nessas condições. Já em elevadas temperaturas, as reações de Boudard (6.1) e a decomposição do metano (6.2) são favorecidas para a formação de $C_{(s)}$, pois demonstram a maior variação na energia de Gibbs. As reações de decomposição do metano e de Boudard ainda são favorecidas em baixas relações molares H₂O/CH₄ (inferiores a 2) (Laosiripojana e Assabumrungrat, 2005).

O depósito de C_(s) geralmente é minimizado ou evitado com o uso de excesso de vapor de água, metais alcalinos e alcalinos terrosos no catalisador, pela modificação do

suporte do catalisador ou por meio de combinações entre essas metodologias (Duprez *et al.,* 1989a; Duprez *et al.,* 1989b; Demicheli *et al.,* 1994 e Trimm, 1999).

A reação (6.5) é chamada de reação de reforma, ou síntese de Fischer-Tropsch reversa, e ocorre a temperaturas inferiores a 350°C, essa reação envolve a quebra direta do metano em gás de síntese (H₂ +CO) (Trimm, 1999).

As reações (6.6) e (6.7) estão presentes nos processos industriais de produção de hidrogênio e de gás de síntese. A reação (6.6) é chamada de reação de deslocamento de água (*water-gas-shift*, WGS), essa reação é favorecida a baixas temperaturas e pouco afetada por variações de pressão do sistema. A reação (6.7) é a reação de reforma a vapor para produção de CO₂ (Trimm, 1999).

Segundo Hegarty *et al.*, (1998) a medida que se eleva a temperatura do sistema, menos metano e mais monóxido de carbono estarão presentes no gás de equilíbrio, esse comportamento pode ser explicado pelo princípio de Le Chatelier.

Dong *et al.* (2002a) estudaram a produção de hidrogênio por vários processos de reforma (oxidação parcial, reforma a vapor e reforma a vapor com injeção de oxigênio) do metano em catalisadores de níquel (Ni) suportados em MgO. Para a reforma a vapor, com uma razão molar de 1:1 entre H₂O e CH₄ a 750°C, os autores obtiveram excelentes resultados em comparação a um catalisador de Ni baseado em Mg-Al₂O₄, que é comumente utilizado a nível industrial.

Os resultados obtidos pelos autores evidenciaram elevadas taxas de conversão de CH₄, pouca desativação do catalisador e pouca formação de C_(s). Resultados similares foram obtidos por Yamazaki e colaboradores no ano de 1996 com catalisadores de Níquel suportados em MgO. Yamazaki *et al.* (1996) ainda propõem que as reações (6.8) e (6.9) são as que mais ocorrem quando catalisadores de Ni suportados em MgO são utilizados.

$$CH_4 + Ni \rightarrow CH_x + Ni + \left(\frac{4-x}{2}\right)H_2$$
 (6.8)

$$CH_{x} - Ni + H_{2}O \rightarrow \left(\frac{x}{2} + 1\right)H_{2} + CO, \ \left(0 \le x \le 4\right)$$

$$(6.9)$$

Solh *et al*. (2001), observaram que para o processo de reforma a vapor o catalisador deve ser estável a alta temperatura, resistente a formação do coque ou evitar a formação deste, ter uma mínima interação entre o suporte e o metal e ter uma atividade apropriada nas condições da reação.

Em geral os catalisadores constituídos de metais de transição da família VIII-B são razoavelmente ativos para as reações de reforma a vapor, entre eles os nobres Pt, Ru, Pd, Ir, Rh, e os não nobres Cu, Co e Ni. Não se observa, na verdade, boa atividade apenas para o Fe (Dias, 2000 e Gèlin, 2002).

Vários autores investigaram catalisadores promovidos com diversos metais nobres (Kusabe *et al.*, 2004; Folleto *et al.*, 2006; Song *et al.*, 2007 e Chen *et al.*, 2007), apesar de aumentar a eficiência do processo e melhorar a atividade catalítica na reação de reforma a vapor, torna-se uma prática relativamente cara e nem sempre viável, devido a escassez desses metais, que acarreta em elevação demasiada dos custos. Os catalisadores a base de níquel emergiram como os mais práticos devido a sua boa estabilidade térmica, as elevadas taxas de conversões obtidas com a sua utilização e a seu menor custo em relação aos demais compostos que apresentam atividade catalítica elevada (Tsang *et al.*, 1995).

Alguns estudos avaliam a utilização de promotores aos catalisadores convencionais de níquel, esses promotores tendem a aumentar a resistência do catalisador à deposição de coque, metais alcalinos e alcalinos terrosos (cálcio e magnésio) normalmente são utilizados como promotores (Maluf *et al.*, 2003). Maluf e Assaf (2009) estudaram a promoção do catalisador de Níquel suportado em Al₂O₃ por inserção de Molibdênio (Mo), e concluíram que essa adição promoveu uma melhora ao catalisador original ao aumentar o tempo de atividade catalítica deste evitando ainda a formação de coque na superfície do mesmo.

A α-Alumina, formada pela decomposição da alumina hidratada é o principal suporte utilizado em escala industrial, essa preferência deriva do fato da α-Alumina ser mecanicamente resistentes a temperaturas elevadas (de até 1200 K-1400 K), temperaturas essas, que são as normalmente utilizadas nas reações de reforma a vapor do metano, a promoção com diferentes materiais pode ainda aumentar essa faixa de temperatura.

A presença de aluminas na composição de catalisadores também favorece a reação de *shift*, transformando o monóxido de carbono gerado na própria reação em dióxido de carbono e hidrogênio, efeito esse que é interessante quando a produção de hidrogênio é desejada (Spencer, 1992).

Kuijpers *et al.* (1981) e Verhaak *et al.* (1993), reportaram a utilização da sílica como suporte para o catalisador na reação de reforma a vapor. Entretanto, a inclusão da sílica no leito catalítico é geralmente evitada já que pode ser volatilizada sob as condições da reação.

A Tabela 6.1 mostra um breve resumo acerca dos catalisadores e suportes utilizados para promover a reação de reforma a vapor do metano, bem como as faixas de temperatura e de pressão ótimas de operação e as reações favorecidas e desfavorecidas para alguns dos catalisadores encontrados na literatura.

6.2.1. Utilização da minimização da energia de Gibbs para análise termodinâmica da reação de reforma a vapor

Silva *et al.* (2009) analisaram a reação de reforma a vapor do etanol, eles realizaram as simulações na forma de programação não-linear utilizando balanço atômico. Para a resolução do problema proposto os autores utilizaram a extensão *Solver* do Microsoft Office Excel. Os resultados obtidos indicaram que a reforma deveria ser realizada para temperaturas superiores a 550 K e com razões molares H₂O/etanol superiores a 3/1.

Wang *et al.* (2010) analisaram a reação de reforma a vapor do propano para a produção de gás de síntese ou hidrogênio, eles utilizaram o software *HSC Chemistry* 4.0 para a realização das simulações. As melhores condições para a produção de hidrogênio determinadas foram: pressão atmosférica, temperatura entre 925 e 975 K e razão molar água propano maior que 12, com isso a produção de H₂ é elevada e a formação de coque é minimizada.

Catalisador/ Suporte	Razão molar (H2O/CH4)	Faixa de Temperatura	Faixa de Pressão	Reações favorecidas	Reações desfavorecidas	Fonte
Ni/ Ce-ZrO ₂	3/1 - 4/1	700 °C-900°C	1 atm	6.6 e 6.7 no sentido reverso	(6.1) e (6.2)	Dong <i>et al.</i> (2002b) e Laosiripojana e Assabumrungrat (2005)
Ni-ZrO ₂	2/1	500-800°C	1 atm	6.6 e alta conversão de CH4	-	Kusabe <i>et al</i> . (2004)
Ni-Al ₂ O ₃	3/1 - 4/1	400-800°C	1 atm	6.1 e 6.2	-	Laosiripojana e Assabumrungrat (2005)
Ni - MgO	1/1 - 3/1	750°C-850°C	1 atm	6.9 e 6.10	(6.6)	Yamazaki <i>et al.</i> (1996) e Dong <i>et al.</i> (2002a)
Ni – sem suporte	2/1	300-1000 °C	1 atm	Elevada conversão de CH4	-	Rakass <i>et al</i> . (2006)
Rh-Ce-ZrO ₂	2/1	500-800°C	1 atm	Elevada seletividade de CO e alta conversão de CH4	-	Kusabe <i>et al</i> . (2004)
Pt-Ce-ZrO ₂	2/1	500-1000°C	1 atm	Elevada seletividade de CO e alta conversão de CH4	-	Kusabe <i>et al</i> . (2004)
Pd-Ag	2.1-3/1	500-600 °C	22-24 atm	Elevadas conversões de CH ₄ e elevados rendimentos de H ₂	Formação de coque	Chen et al. (2007)
Ni - (CaO)	6/1	400-800 °C	1 atm	Elevados rendimentos de H ₂ (Temperaturas inferiores a 600°C)	-	Johsen <i>et al</i> . (2006)

Tabela 6.1. Catalisadores e condições operacionais para a reação de reforma a vapor do metano.
A reação de reforma a vapor do etanol também foi analisada por Kasudeva *et al.* (1996), para resolução do problema de programação não-linear proposto eles utilizaram uma subrotina FORTRAN denominada *NAG Fortran Library Routine*. Os resultados obtidos pelos autores evidenciam que para maiores temperaturas (> 1000 K), para pressão de 1 atm, e para razões molares de água na alimentação elevadas, ocorrem as maiores produtividades de H₂ e minimização da formação de coque. Para a produção de H₂, as melhores condições determinadas foram: temperatura de 1200 K, pressão de 1 atm e razão molar H₂O/etanol de 20/1. Para a produção de gás de síntese os melhores resultados obtidos foram para pressão de 1 atm, razão molar H₂O/etanol de 2/1 e temperatura de 1200 K.

Adhikari *et al.* (2007) analisaram a reação de reforma a vapor do glicerol, os autores utilizaram como método de otimização a função objetivo no *Mathcad*®11. As condições ótimas para produção de hidrogênio determinadas foram de temperaturas superiores a 900 K, e uma razão molar H₂O/glicerol de 9:1, pois com essas condições os autores obtiveram um número de mols de H₂ produzido elevado e inibiram a formação de coque no sistema.

A metodologia de minimização da energia livre de Gibbs foi ainda utilizada para analisar a reação de reforma a vapor para diferentes compostos, dentre estes podemos citar o metanol (Amphlett *et al.*, 1981, Lwin *et al.*, 2000 e Douvartzides *et al.*, 2003), o Dimetil-Éter (Faungnawakij *et al.*, 2007) e gasolina (Douvartzides *et al.*, 2003).

Análises termodinâmicas utilizando minimização da energia de Gibbs para a reação de reforma a vapor do metano foram realizadas por Seo *et al.* (2002), Lutz *et al.* (2003), Douvartzides *et al.* (2003) e por Ávila - Neto *et al.* (2009).

Análises termodinâmicas utilizando a maximização da entropia para reações de reforma são escassas, o único exemplo encontrado foi no trabalho de Rossi *et al.* (2011) para a reforma a vapor da glicerina, os resultados obtidos demonstram que a reação é endotérmica em toda a faixa de composição de água na alimentação analisada para temperatura de alimentação de 1000 K, para temperatura inicial de 500 K a reação mostrou possuir comportamento exotérmico.

6.3. METODOLOGIA

A análise termodinâmica baseada na minimização da energia de Gibbs e na maximização da entropia foi realizada para a reação de reforma a vapor do metano, segundo a metodologia descrita no Capítulo 5.

As simulações de minimização da energia de Gibbs foram comparadas com dados experimentais na seção 6.6 para a conversão percentual de CH₄ e para as seletividades percentuais de CO e de CO₂, os dados experimentais utilizados são provenientes de Rakass *et al.*(2006), Schadel *et al.* (2009) e Wu *et al.* (2009), esses dados apresentam resultados para reatores isotérmicos, e por isso, os resultados foram comparados com os dados obtidos pela metodologia de minimização da energia de Gibbs.

Na seção 6.7 os dados calculados pelo presente trabalho para a minimização da energia de Gibbs serão comparados com dados simulados por Lutz *et al.* (2003), Ávila –Neto *et al.* (2009) e por Seo *et al.* (2002).

Dados para perfil de temperatura de reatores, para a reação de reforma a vapor do metano não foram encontrados e por isso os resultados para maximização da entropia não foram comparados com dados experimentais.

6.4. RESULTADOS OBTIDOS PARA A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

6.4.1. Composição de equilíbrio

A Figura 6.1 apresenta os resultados obtidos com as simulações realizadas para o processo de reforma a vapor do metano no que se refere ao número de mols de H₂, CO, C_(s), conversão percentual de CH₄ e conversão percentual de H₂O. Os resultados são apresentados em função da razão molar H₂O/CH₄ na alimentação e da temperatura do sistema. Todas as simulações foram realizadas a pressão de 1 atm e considerando a formação de C_(s) no sistema.

Pelos resultados apresentados na Figura 6.1 (a) observa-se que a produção de H₂ é favorecida a temperaturas elevadas (maiores que 1000 K) e para relações molares de H₂O elevadas, a adição de água favorece a formação de H₂ pois aumenta o teor de átomos de hidrogênio no sistema.



Figura 6.1. (a) Número de mols de H_2 produzidos; **(b)** Número de mols de CO produzidos; **(c)** Número de mols de $C_{(s)}$ produzidos; **(d)** Conversão percentual de CH₄ calculada; **(e)** Conversão percentual de H₂O calculada. Valores simulados considerando a possibilidade de formação de coque a pressão de 1 atm para a reação de reforma a vapor do metano.

A Figura 6.1 (b) traz os resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos em função da temperatura e da razão molar H₂O/CH₄. Temperaturas elevadas (maiores que 1000 K) e razões molares H₂O/CH₄ intermediárias (1 ou 2) na alimentação acarretaram em maiores produções de CO. Elevações mais significativas do teor de água na alimentação acarretam no favorecimento da reação (6.6), o que resulta no consumo do CO.

A Figura 6.1 (c) traz o número de mols de coque formado como função da razão molar H_2O/CH_4 na alimentação e da temperatura para a pressão de 1 atm. As regiões de baixa razão molar H_2O/CH_4 levam a elevada formação de coque, isso ocorre porque a H_2O em excesso no sistema reage com o coque formado por meio da reação explicitada na Equação (6.10):

$$C_{(s)} + H_2 O \leftrightarrow CO + H_2 \tag{6.10}$$

Como podemos verificar pela análise da Equação 6.11, a inserção de excesso de água na alimentação, leva a um deslocamento da reação no sentido de formação de monóxido de carbono e hidrogênio por meio do consumo de coque, e esse é o efeito desejado. Essa reação é a reação representada pela Equação (6.3) em sentido reverso.

Os resultados obtidos para a produção de $C_{(s)}$ estão de acordo com comportamentos descritos na literatura. Supat *et al.* (2003) enfatizam que o processo de reforma a vapor possui uma séria tendência a formação de coque quando os catalisadores de Níquel suportado em Al₂O₃ (convencionalmente utilizados a nível industrial) são utilizados, e consequentemente, para evitar a formação de coque, é necessário se realizar a reação com razões molares H₂O/CH₄ levemente superiores a estequiométrica.

A conversão de CH₄ foi calculada por meio da seguinte relação (Equação 6.11):

Conversão
$$CH_4(\%) = \frac{\left(n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}^f\right)}{n_{CH_4}^0}.100\%$$
 (6.11)

Em que n_{CH4}^0 é o número de mols inicial de metano na alimentação e n_{CH4}^t é o número de mols de CH₄ após a reação.

A Figura 6.1 (d) traz os resultados obtidos por meio das simulações realizadas para a conversão de CH₄ calculada. Pela análise desses dados podemos verificar que as conversões de CH₄ são favorecidas pelo aumento da temperatura e pelo aumento da razão molar H₂O/CH₄ na alimentação. Verificamos ainda que em todas as razões molares de H₂O na alimentação analisadas, conversões elevadas de CH₄ são obtidas para temperaturas superiores a 1000 K.

A conversão de H₂O foi calculada por meio da seguinte relação (Eq. 6.12):

Conversão
$$H_2 O(\%) = \frac{\left(n_{H_2O}^\circ - n_{H_2O}^f\right)}{n_{H_2O}^0}.100\%$$
 (6.12)

Onde $n_{H_2O}^f$ é o número de mols de H₂O ao final da reação e $n_{H_2O}^0$ é o número de mols de H₂O na alimentação.

A Figura 6.1 (e) traz os resultados obtidos para a conversão de H₂O, pela análise dessa figura podemos verificar que a conversão de H₂O é total apenas para as condições de temperaturas elevadas e com razões molares inferiores ou iguais a estequiométrica. Ou seja, a conversão apresentou redução com a elevação da razão molar de H₂O na alimentação.

A elevação da temperatura acarretou na elevação da conversão dos reagentes e na elevação da produtividade dos produtos, para todos os compostos avaliados, esse comportamento está associado com a endotermicidade da reação, esse comportamento é apresentado e discutido de forma mais clara em Smith *et al.* (2007).

6.4.2. Efeito da formação de coque no sistema

A Figura 6.2 traz o efeito da formação de coque para os sistemas simulados. Em todos os casos foi avaliada a razão molar H_2O/CH_4 de 0.5/1, pois foi nesta composição que a formação de coque foi significativa, conforme pode se observar nos resultados apresentados na Figura 6.1 (c).

Comparando os resultados obtidos com as duas simulações realizadas, pode-se visualizar que o número de mols de H₂ produzido é menor para o processo que

impossibilita a formação de coque (ver Figura 6.2 (a)). Para as demais razões molares não foi observada diferença nos valores obtidos para as simulações realizadas, uma vez que a presença de H_2O inibiu a formação de $C_{(s)}$.

Uma possível causa para a diminuição da formação de H_2 quando comparamos as simulações possibilitando e impossibilitando a formação de coque, é a inibição da reação de decomposição do metano, dada pela Equação (6.2) quando impossibilitamos a formação de coque no sistema.

A Figura 6.2 (b) traz o efeito da presença de coque no sistema sobre o número de mols de CO produzidos para uma razão molar H_2O/CH_4 de 0.5/1 a pressão de 1 atm.



Figura 6.2. (a) Número de mols de H₂; **(b)** Número de mols de CO; **(c)** Conversão percentual de CH₄ calculada; **(d)** Conversão percentual de H₂O calculada determinados com as simulações realizadas possibilitando e impossibilitando a formação de coque no sistema, com uma razão molar H₂O/CH₄ de 0.5/1 a pressão de 1 atm.

Pela análise da Figura 6.2 (b) podemos verificar que o número de mols de CO tende a ser menor para as simulações realizadas considerando a possibilidade de formação de coque, esse comportamento pode estar associado à inibição da reação de desproporcionamento do CO, Equação (6.3). Ainda comparando os resultados verificamos que o número de mols de CO produzidos tende a se igualar a medida que aumentamos a razão molar de água na alimentação e a temperatura de reação.

A Figura 6.2 (c) traz a conversão percentual de CH₄ calculada para os sistemas simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque. Comparando os resultados obtidos verificamos que a conversão de CH₄ diminui de forma significativa para as simulações impedindo a formação de coque, e essa redução é mais significativa para as maiores temperaturas de reação.

Isso pode ser explicado pela inibição da reação de decomposição do metano, por meio da restrição de impedimento da formação de coque. Sem a ocorrência dessa reação a conversão de CH₄ diminui.

A Figura 6.2 (d) traz a conversão percentual de água calculada a partir dos dados simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque para uma razão molar H_2O/CH_4 de 0.5/1 e a pressão de 1 atm. Pela análise da Figura 6.2 (d) podemos verificar que o sistema simulado impossibilitando a formação de coque apresenta maior consumo de água que o sistema simulado possibilitando a formação de coque para razões molares H_2O/CH_4 baixas na alimentação.

Em relação a temperatura as duas simulações apresentaram o mesmo comportamento, maiores conversões para maiores temperaturas. O aumento da conversão de água pode estar relacionado com a ocorrência da reação (6.11).

6.4.3. Efeito da pressão

A Figura 6.3 (a) apresenta o efeito da pressão sobre a produção de H₂, como função da temperatura. Pela análise da Figura 6.3, podemos visualizar que a elevação da pressão do sistema acarreta em uma diminuição do número de mols de H₂ produzidos. Podemos ainda verificar que esse efeito é mais significativo para as menores temperaturas, mas pode-se perceber que apesar do efeito se tornar menos significativo com a elevação da temperatura,

3.5 1.0 (a) (b) £ 0.9 3.0 1 atm 1 atm 0.8 0.7 0.6 0.5 0.4 0.3 0.2 ----5 atm Número de mols de -5 atm 10 atm 2.5 _ 10 atm 2.0 3.110 0.920 0.915 1.5 3.105 3.100 0.905 3.095 1.0 0.900 3.090 0.895 3.085 0.89 0.5 3.080 0.885 0.1 1500 1450 1500 1550 0.0 0.0 600 800 1000 1200 1400 1600 600 800 1000 1200 1400 1600 Temperatura (K) Temperatura (K) 100 0.6 (d) (c) 90 1 atm Número de mols de C_(s) 0.5 80 1 atm Conversão de CH₄ (%) ----5 atm --- 5 atm 70 — · 10 atm 0.4 ·10 atm 60 0.3 50 40 99.95 0.2 30 99.90 99.8 20 0.1 00 8 10 99.75 1550 1450 1500 1400 160 0.0 0 600 800 1000 1200 1400 1600 1000 1400 600 800 1200 1600 Temperatura (K) Temperatura (K) 70 (e) •• 1 atm 60 Conversão de H₂O (%) ___ -5 atm 50 - · 10 atm 40 30 55.3 55.1 54.9 20 54. 54.9 10 54. 1500 0 600 1200 1400 800 1000 1600 Temperatura (K)

ele nunca deixa de existir, esse comportamento pode ser melhor visualizado pela parte em destaque na Figura 6.3.

Figura 6.3. (a) Efeito da pressão sobre o número de mols de H₂ produzidos; **(b)** Efeito da pressão sobre o número de mols de CO produzidos; **(c)** Efeito da pressão sobre o número de mols de C_(s) produzidos; **(d)** Conversão percentual de CH₄ calculada; **(e)** Conversão percentual de H₂O calculada; para uma razão molar H₂O/CH₄ de 2/1, para o número de mols de C_(s) a razão molar H₂O/CH₄ foi de 0.5/1.

O efeito da pressão sobre a formação de CO pode ser visualizado na Figura 6.3 (b), pela análise dessa figura, podemos verificar que a produção de CO, assim como o que aconteceu para a produção de H₂, é favorecida a pressões mais baixas.

A Figura 6.3 (c) traz o efeito da pressão sobre a produção de $C_{(s)}$ com uma razão molar H_2O/CH_4 de 0.5/1 (razão molar selecionada por apresentar diferenças mais significativas entre os sistemas). Pela análise dessa figura podemos verificar que a produção de coque tende a diminuir com a elevação da pressão do sistema, de forma similar ao que foi observado para os demais compostos.

A Figura 6.3 (d) traz o comportamento da conversão de metano do sistema frente a modificações de pressão a uma razão molar H_2O/CH_4 de 2/1. Pela análise dessa figura podemos verificar que ocorre uma diminuição da conversão de metano com a elevação da pressão do sistema. Esse comportamento ocorre em toda a faixa de temperatura analisada.

Resultados similares aos obtidos pelo presente trabalho foram obtidos por Liu *et al.* (2002), nesse trabalho os autores realizaram o cálculo de equilíbrio termodinâmico utilizando o software *HSC chemistry* (versão 3). Os autores verificaram que ocorre uma elevação da conversão de metano de forma praticamente linear a medida em que se aumenta a temperatura de alimentação, na faixa de temperatura entre 400 e 700°C, comportamento similar ao observado no presente trabalho para a mesma faixa de temperatura.

A Figura 6.3 (e) traz o efeito da pressão sobre a conversão de água. Pela análise da Figura 6.3 (e) podemos verificar, mais uma vez, que a conversão de H_2O é favorecida a pressões mais baixas para toda faixa de temperatura avaliada.

Os dados numéricos referentes aos dados simulados para todas as pressões avaliadas, são apresentados no Apêndice 3.

6.5. EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR H₂O/CH₄ NA Alimentação, da pressão e da temperatura sobre a razão Molar H₂/CO do gás de síntese produzido

Uma das características mais importantes do gás de síntese produzido pelas diferentes reações de reforma é a relação H_2/CO na saída. Essa relação, para posterior utilização do gás de síntese no processo de Fischer-Tropsch, deve ser igual ou próxima a 2.

A reação de reforma a vapor produz um gás de síntese com uma relação H_2/CO elevada, próxima de 3 na maioria dos casos.

Nessa parte do trabalho foram avaliados os efeitos da razão molar H_2O/CH_4 na alimentação, da temperatura e da pressão, de forma isolada, sobre a composição dos produtos formados e sobre a razão molar H_2/CO no produto.

Com o intuito de verificar o efeito da variação da razão molar de H₂O na alimentação sobre a razão molar H₂/CO do produto de saída, a temperatura e a pressão do sistema foram mantidas fixas. A pressão atmosférica foi selecionada, pois é a pressão que leva aos maiores rendimentos em CO e em H₂ e a temperatura foi fixada em 1600 K. A razão molar H₂O/CH₄ na alimentação foi variada entre 0.5 e 6.

A Figura 6.4 (a) traz a razão molar H_2/CO obtida para os dois casos simulados (possibilitando e impossibilitando a formação de coque). Pela análise da Figura 6.4 (a) podese verificar que a razão molar H_2/CO para os sistemas simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque, se igualam a partir da razão molar H_2O/CH_4 de 1/1 esse comportamento era esperado, uma vez que a inibição da formação de coque no sistema começa ocorrer nessa razão molar.

Outro comportamento interessante de se verificar é a elevação da razão H_2/CO com a elevação da razão molar de água na alimentação. Esse comportamento pode ser explicado pelo favorecimento da reação de *water-gas-shift* com o excesso de água no sistema, essa reação acarreta no consumo do CO produzido para produzir mais H_2 e CO₂.

Esse comportamento pode ser evidenciado pela análise da Figura 6.4 (b), que traz o número de mols de CO₂ como função da temperatura e da razão molar de água na alimentação. Pela análise dessa figura podemos verificar que o número de mols de CO₂ produzidos se eleva gradativamente com a elevação da razão molar de água na alimentação.

Resultados similares foram obtidos para a reação de reforma a vapor do etanol por Kasudeva *et al.* (1996) e por Zeppieri *et al.* (2010) para a reação de reforma a vapor do metano. Adhikari *et al.* (2007) obtiveram resultados similares para a reação de reforma a vapor do glicerol.



Figura 6.4. (a) Razão molar H_2/CO do produto formado como função da razão molar $H_2O:CH_4$ na alimentação a temperatura de 1600 K e a pressão de 1 atm; **(b)** Número de mols de CO_2 produzidos no processo de reforma a vapor do metano, valores simulados possibilitando a formação de coque a pressão de 1 atm.

Na Figura 6.5 (a) podemos analisar o efeito da temperatura sobre a razão molar H_2/CO no produto, para uma razão molar H_2O/CH_4 fixa na alimentação de 0.5/1 a uma pressão, também fixa, de 1 atm. A faixa de temperatura avaliada foi de 600 a 1600 K. Pela análise da Figura 6.5 (a) podemos facilmente visualizar o desfavorecimento da produção de CO para temperaturas baixas em ambas as simulações.

O efeito da temperatura foi avaliado por Adhikari *et al.* (2007) para a reação de reforma a vapor do glicerol e por Lutz *et al.* (2003) para a reação de reforma a vapor do metano, ambos os autores obtiveram comportamentos semelhantes aos observados pelo presente trabalho. Galluci *et al.* (2004a, 2004b) enfatizam também que a reação de reforma a vapor do metano é favorecida pela elevação de temperatura do sistema reacional.

Podemos verificar que a simulação impossibilitando a formação de coque alcança a razão molar H₂/CO característica da reação de reforma a vapor do metano (H₂/CO=3) e que o sistema simulado possibilitando a formação de coque não atinge esse valor. Para temperaturas superiores a 1200 K o comportamento dos dois sistemas é praticamente igual, embora as simulações realizadas impossibilitando a formação de coque se estabilizam em uma razão molar H₂/CO mais baixa.

A Figura 6.5 (b) traz a razão molar H_2/CO no produto como função da pressão, para uma razão molar H_2O/CH_4 de 0.5/1 e para uma temperatura de 1600 K, para as simulações realizadas possibilitando e impossibilitando a formação de coque.

Podemos verificar que para ambos os processos simulados, possibilitando e impossibilitando a formação de coque, a razão molar H_2/CO permanece praticamente constante ao longo da faixa de pressão analisada, demonstrando que a elevação da pressão não é significativa sobre o comportamento da razão molar H_2/CO . Resultados similares foram obtidos por Barbieri *et al.* (1997) e Zeppieri *et al.* (2010).



Figura 6.5. (a) Razão molar H_2/CO do produto formado como função da temperatura à razão molar H_2O : CH₄ de 9:1 e a pressão de 1 atm; **(b)** Razão molar H_2/CO do produto formado como função da pressão à razão molar H_2O : CH₄ de 0.5/1 e a temperatura de 1600 K.

6.6. COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Devido à falta de dados experimentais publicados na literatura referentes ao número de mols formados para os compostos presentes no sistema reacional ao longo da reação de reforma a vapor do metano, os dados foram comparados com as suas conversões (para o caso do metano) e suas respectivas seletividades (para o caso do CO e do CO₂). Em ambos os casos analisados as conversões e as seletividades são avaliadas como função da temperatura do sistema.

Outro fator relevante para essas comparações é a grande divergência entre os dados para diferentes catalisadores, uma vez que um determinado catalisador tende a favorecer uma determinada reação e desfavorecer outras em condições específicas de pressão e de temperatura, tornado os dados entre os catalisadores muito divergentes. Outro ponto interessante é o efeito catalítico de inibição da formação de coque. Além disso, os cálculos realizados pela metodologia de minimização da energia de Gibbs são referentes as composições de equilíbrio do sistema, não levando em consideração a variável tempo. Devido a isso, os dados experimentais que não sejam colhidos em condições de equilíbrio podem apresentar diferenças significativas em relação aos dados calculados pela metodologia utilizada no presente trabalho.

Na Figura 6.6 pode-se visualizar as conversões de metano calculadas por meio da metodologia de minimização da energia de Gibbs. A curva pontilhada representa a conversão calculada por meio das simulações considerando a possibilidade de formação de coque no sistema. A curva referente aos dados determinados impossibilitando a formação de coque no sistema não são demonstradas, pois nas condições analisadas, de temperatura, pressão e composição molar da alimentação, ocorre inibição total da formação de coque, por efeito do excesso de água no sistema, o que levaria a duas curvas sobrepostas no gráfico.

As condições em que os dados foram obtidos foram: razão molar H₂O/CH₄ de 2/1, pressão atmosférica, e em uma faixa de temperatura entre 623.15 K (350°C) e 1473.15 K (1200°C). Os dados experimentais para a conversão de metano foram obtidos de Rakass *et al.* (2006), Schadel *et al.* (2009) e Wu *et al.* (2009).

Os experimentos realizados por Rakass *et al.* (2006) foram realizados a 1 atm, com a razão molar H_2O/CH_4 na alimentação de 2:1, para temperaturas entre 300 e 800 °C o catalisador avaliado por eles foi de níquel em pó sem suporte.

Os experimentos realizados por Schadel *et al.* (2009) foram realizados a uma pressão levemente superior a pressão atmosférica (1.05 bar), os experimentos foram avaliados em diferentes razões molares H₂O/CH₄, os dados utilizados aqui foram os da razão molar de 2.2: 1 (H₂O/CH₄). A faixa de temperatura avaliada por eles foi entre 300 e 1000 °C, o catalisador avaliado por eles foi de Ródio suportado. O catalisador desenvolvido por Schadel e colaboradores visa minimizar a formação de coque no sistema reacional.



Figura 6.6. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de CH₄ com dados experimentais como função da temperatura. Símbolos: dados simulados possibilitando a formação de coque (..); dados experimentais: (Δ) Rakass *et al.* (2006); (\diamond) Schadel *et al.* (2009); (**■**) Wu *et al.* (2009) catalisador 1 e (•) Wu *et al.* (2009) catalisador 2.

Os experimentos realizados por Wu *et al.* (2009) foram realizados a pressão atmosférica na faixa de temperatura entre 700 e 850 °C, a razão molar H₂O/CH₄ dos experimentos foi de 2:1. No presente trabalho foram utilizados os dados experimentais de dois dos seis catalisadores avaliados por Wu e seus colaboradores. Os catalisadores cujos dados foram utilizados foram os seguintes: 10% Ni/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂/SBA-15/Al₂O₃/FeCrAl e 5% Ni/SBA-15/Al₂O₃/FeCrAl. Esses catalisadores foram selecionados, pois foram os que apresentaram as maiores e menores conversões de CH₄, respectivamente.

Pela análise da Figura 6.6 pode-se verificar que a curva calculada por meio da simulação realizada através da metodologia de minimização da energia de Gibbs se aproximou dos dados experimentais de conversão de CH₄, e a representação dos dados experimentais se tornou melhor à medida que a temperatura da reação se elevou.

Na Figura 6.7 podemos visualizar as seletividades de CO e de CO₂, calculadas pela metodologia de minimização da energia de Gibbs do sistema, como função da temperatura. Os dados experimentais foram obtidos de Rakass *et al.* (2006). A linha tracejada preta representa os resultados obtidos por meio das simulações realizadas para a seletividade de CO_2 , e a linha pontilhada preta traz os resultados para a seletividade de CO.

A seletividade de CO foi calculada pela seguinte relação (6.13):

Capítulo 6. Análise termodinâmica da produção de gás de síntese e de hidrogênio por meio da reação de reforma a vapor do metano

Seletividade de
$$CO(\%) = \left(\frac{n_{CO}^{f}}{n_{CO}^{f} + n_{CO_{2}}^{f}}\right).100\%$$
 (6.13)

Onde n_{CO}^{f} é o número de mols de CO ao final da reação e $n_{CO_{2}}^{f}$ é o número de mols de CO₂ ao final da reação.



Figura 6.7. Comparação dos dados simulados de seletividade percentual de CO e de CO₂ com dados experimentais. Símbolos: seletividade de CO (--); seletividade de CO₂ (...); dados experimentais: (Δ) seletividade percentual de CO, fonte: Rakass *et al.* (2006) e seletividade percentual de CO₂ (**■**), fonte: Rakass *et al.* (2006).

A seletividade de CO₂ foi calculada pela seguinte relação (6.14):

seletividade de
$$CO_2(\%) = \left(\frac{n_{CO_2}^f}{n_{CO}^f + n_{CO_2}^f}\right).100\%$$
 (6.14)

Pela análise da Figura 6.7 podemos visualizar que as simulações representaram bem o comportamento dos dados experimentais de seletividade de CO e de CO₂, embora tenha apresentado um certo distanciamento dos valores experimentais, principalmente nas regiões de temperaturas mais baixas. Para as temperaturas mais elevadas a previsibilidade do modelo melhorou, de forma similar ao observado para a conversão percentual de CH₄.

6.7. COMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS

Com o intuito de validar a metodologia de cálculo desenvolvida, foi realizada uma comparação entre os dados simulados pelo presente trabalho e dados simulados utilizando metodologias similares obtidos na literatura. Lutz *et al.* (2003) utilizaram o software *Chemkin* para determinar as condições de equilíbrio para a reação de reforma a vapor do metano.

Ávila – Neto *et al.* (2009) também avaliaram a reação de reforma a vapor do metano, eles utilizaram duas metodologias de cálculo distintas: avaliação da constantes de equilíbrio e multiplicadores de Lagrange, os problemas foram resolvidos utilizando o software *Scilab*, no presente trabalho foram utilizados os dados referentes a metodologia de multiplicadores de Lagrange. Os dados utilizados para comparação são referentes a razão molar de CH₄, H₂O, CO, CO₂ e H₂ para a reação de reforma a vapor do metano realizada a pressão de 10 atm, com uma razão molar H₂O/CH₄ de 2/1 e em uma faixa de temperatura entre 773 e 1273 K.

A Tabela 6.2 traz os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Ávila –Neto *et al.* (2009) e por Lutz *et al.* (2003). Pode-se verificar que os valores calculados pela metodologia aplicada no presente trabalho estão de acordo com os dados calculados nos trabalhos encontrados na literatura. Os dados da Tabela 6.2 são apresentados na Figura 6.8, observa-se boa concordância entre os dados calculados pelo presente trabalho e os dados calculados por Lutz *et al.* (2003) e Ávila - Neto *et al.* (2009).

Dados para a pressão atmosférica, com uma razão molar H₂O/CH₄ de 1/1 foram obtidos em Seo *et al.* (2002) e em Ávila - Neto *et al.* (2009). A Tabela 6.3 traz os resultados obtidos pelo presente trabalho considerando a formação de C_(s) no sistema, em comparação com os dados obtidos por Seo *et al.* (2002) e Ávila - Neto *et al.* (2009). A Tabela 6.4 traz os resultados calculados impossibilitando a formação de C_(s) no sistema, também em comparação com os dados de Seo *et al.* (2002) e Ávila – Neto *et al.* (2009).

Os dados das Tabelas 6.3 e 6.4 podem ser melhor visualizados na Figura 6.9. Pela análise dessa figura, podemos verificar que os dados calculados possibilitando e impossibilitando a formação de coque apresentam pouca variação, podemos ainda verificar que os dados calculados por Ávila – Neto et *al.* (2009) se aproximaram mais dos dados calculados impossibilitando a formação de coque no sistema, esse comportamento era esperado uma vez que esses autores não consideram a formação de coque em suas simulações.



Figura 6.8. Fração molar de CH₄, H₂O, CO, CO₂ e H₂ calculados pelo presente trabalho (...), (\diamond) dados calculados por Ávila - *al.* (2009) (\Box) dados calculados por Lutz *et al.* (2003).

Os dados de Seo *et al.* (2002) foram obtidos com o uso do software ASPEN-PLUSTM, e se distanciaram mais dos dados calculados pelo presente trabalho e pelo trabalho de Ávila Neto *et al.* (2009), entretanto, percebe-se que os dados de Seo e colaboradores estão mais próximos dos dados calculados possibilitando a formação de coque, mais uma vez esse comportamento era esperado pois os autores consideraram a possibilidade de formação de C_(s) no sistema. A análise dos dados permitiu verificar que a metodologia de cálculo realizada pelo presente trabalho apresenta boa concordância com metodologias similares utilizadas por diferentes trabalhos obtidos na literatura.

6.8. RESULTADOS OBTIDOS PARA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

6.8.1. Temperatura final

A Figura 6.10 mostra os resultados obtidos por meio da metodologia de maximização da entropia, para as temperaturas de equilíbrio calculadas para a reação de reforma a vapor do metano, a uma pressão constante de 1 atm. Pela análise da Figura 6.10 podemos verificar que ocorre uma elevação da temperatura de equilíbrio à medida que se aumenta a razão molar de água na alimentação, para temperaturas iniciais elevadas (maiores que 1400 K). Para temperaturas menores, o aumento da concentração de água na alimentação acarreta na diminuição da temperatura de equilíbrio.

Tabela 6.2. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Lutz *et al.* (2003) e Ávila - Neto *et al.* (2009).

Componente	773 K			873 K			973 K			1073 K			1173 K			1273 K		
Componente	Lit. 1	Lit.2	Calc.															
CH ₄	0.267	0.260	0.262	0.210	0.203	0.204	0.133	0.126	0.128	0.058	0.050	0.054	0.015	0.015	0.014	0.003	0.004	0.003
H_2O	0.537	0.524	0.527	0.434	0.421	0.425	0.322	0.314	0.315	0.23	0.222	0.227	0.185	0.184	0.185	0.175	0.176	0.176
CO	0.002	0.004	0.003	0.015	0.015	0.017	0.055	0.061	0.059	0.114	0.115	0.118	0.154	0.153	0.157	0.169	0.168	0.171
CO ₂	0.037	0.038	0.040	0.059	0.061	0.061	0.065	0.065	0.064	0.051	0.050	0.049	0.036	0.038	0.035	0.029	0.027	0.027
H_2	0.157	0.174	0.168	0.282	0.300	0.293	0.425	0.434	0.433	0.547	0.563	0.551	0.61	0.610	0.610	0.624	0.625	0.622

Legenda: Lit. 1. Dados determinados por Ávila – Neto *et al.* (2009); Lit.2. Dados determinados por Lutz *et al.* (2003); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho.

Tabela 6.3. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de $C_{(s)}$, os dados calculados por Seo *et al.* (2002) e Ávila - Neto *et al.* (2009).

Comp	773 K		873 K			973 K			1073 K			1173 K			1273 K			
Comp.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.
CH_4	0.320	-	0.314	0.194	0.137	0.173	0.079	0.055	0.078	0.027	0.018	0.026	0.009	0.004	0.009	0.004	0.000	0.004
H_2O	0.249	-	0.258	0.132	0.151	0.150	0.054	0.064	0.056	0.019	0.018	0.020	0.007	0.004	0.007	0.003	0.000	0.003
CO	0.019	-	0.019	0.090	0.059	0.082	0.185	0.155	0.186	0.229	0.224	0.230	0.243	0.242	0.244	0.247	0.246	0.248
CO_2	0.071	-	0.066	0.062	0.046	0.056	0.025	0.023	0.024	0.007	0.004	0.006	0.002	0.000	0.002	0.001	0.000	0.001
H_2	0.341	-	0.343	0.522	0.525	0.538	0.657	0.652	0.656	0.718	0.716	0.717	0.729	0.739	0.738	0.745	0.748	0.745

Legenda: Lit. 1. Dados determinados por Ávila –Neto *et al.* (2009); Lit.2. Dados determinados por Seo *et al.* (2002); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de $C_{(s)}$.

Tabela 6.4. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de $C_{(s)}$, os dados calculados por Seo *et al.* (2002) e Ávila –Neto *et al.* (2009).

Comn	773 K			873 K			973 K			1073 K			1173 K		1273 K			
Comp.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.												
CH_4	0.320	-	0.322	0.194	0.137	0.194	0.079	0.055	0.079	0.027	0.018	0.026	0.009	0.004	0.009	0.004	0.004	0.004
H_2O	0.249	-	0.252	0.132	0.151	0.135	0.054	0.064	0.056	0.019	0.018	0.020	0.007	0.004	0.007	0.003	0.001	0.003
CO	0.019	-	0.020	0.090	0.059	0.093	0.185	0.155	0.187	0.229	0.224	0.230	0.243	0.242	0.244	0.247	0.246	0.248
CO_2	0.071	-	0.069	0.062	0.046	0.060	0.025	0.023	0.024	0.007	0.004	0.006	0.002	0.000	0.002	0.001	0.001	0.001
H_2	0.341	-	0.337	0.522	0.525	0.518	0.657	0.652	0.655	0.718	0.716	0.717	0.729	0.739	0.738	0.745	0.748	0.745

Legenda: Lit. 1. Dados determinados por Ávila –Neto *et al.* (2009); Lit.2. Dados determinados por Seo *et al.* (2002); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de C_(s).



Figura 6.9. Fração molar de CH₄, H₂, CO₂, CO e H₂O para os sistemas simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque a pressão de 1 atm e com uma razão molar H₂O/CH₄ de 1/1, dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de coque (linha pontilhada preta), dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque (linha pontilhada preta), dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque (linha pontilhada preta), dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque (linha pontilhada preta), dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque (linha pontilhada preta) (\Diamond) dados calculados por Ávila – Neto *et al.* (2009) (\Box) dados calculados por Seo *et al.* (2002).



Figura 6.10. Temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma a vapor do metano a pressão de 1 atm.

De forma geral, verificou-se que a adição de água ao sistema reacional favorece o aumento da temperatura de equilíbrio para as temperaturas de 1400 e 1600 K. Por exemplo, para a temperatura inicial de 1600 K, com uma razão molar H_2O/CH_4 na alimentação de 1/1, a temperatura de equilíbrio foi de 869.08 K, já para a razão molar de 6/1, a temperatura de equilíbrio foi de 1013.75 K.

A Figura 6.11 mostra o efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio calculadas em função da razão molar de água na alimentação para a temperatura de 1600 K (a) e da temperatura de alimentação para a razão molar H₂O/CH₄ de 2/1 (b). Analisando a Figura 6.11 (a) verifica-se que a adição de água tende a diminuir o efeito da pressão sobre a temperatura final. Pela análise da Figura 6.11 (b) podemos verificar que diferenças perceptíveis nas temperaturas de equilíbrio aparecem ao longo de toda faixa de temperatura, sendo mais significativas com a elevação da temperatura inicial.

O comportamento de aumento da pressão para elevar a eficiência térmica é enfatizado por Galluci *et al.* (2004a), principalmente para processos em escala industrial.

Os resultados obtidos estão de acordo com os dados da literatura, acerca da elevada endotermicidade da reação de reforma a vapor do metano, Supat *et al.* (2003) ressaltam a elevada necessidade de incremento energético para que a reação de reforma a vapor do metano ocorra. Outros autores também enfatizam essa característica da reação, entre eles podemos citar: Barelli *et al.* (2008), Laosiripojana e Assabumrungrat (2005), Barbieri *et al.* (1997), Barbieri e Di Maio (1997), Dicks *et al.* (2000), Galluci *et al.* (2004b) e Tsuru *et al.* (2004).



Figura 6.11. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma a vapor do metano para temperatura inicial de 1600 K (a) e para a composição molar de $H_2O/CH_4 2/1$ (b).

Resultados experimentais referentes ao perfil térmico de reatores para a reação de reforma a vapor do metano não foram encontrados na literatura, e por isso, a comparação não foi possível. As Tabelas A.3.10, A.3.11 e A.3.12, no apêndice 3 trazem os resultados calculados para as pressões de 1, 5 e 10 atm para a reação de reforma a vapor do metano.

6.9. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos, através da metodologia de minimização da energia de Gibbs, permitiu verificar que a reação de reforma a vapor do metano é mais adequada para a produção de H₂, sendo as melhores condições determinadas para a produção de H₂: temperaturas elevadas, superiores a 1200 K, a pressão atmosférica e com razões molares H₂O/CH₄ elevadas na alimentação, nessas condições o número de mols de H₂ produzidos foi elevado e a produção de C_(s) foi minimizada. Para a produção de gás de síntese as melhores condições determinadas foram: temperaturas elevadas, superiores a 1200 K, pressão atmosférica e razões molares H₂O/CH₄ intermediárias na alimentação, nessas condições a razão molar H₂/CO do produto foi próxima de 3.0 (mais baixa encontrada no processo de reforma a vapor) e a produção de $C_{(s)}$ foi minimizada.

A comparação com os dados experimentais permitiu verificar a boa adequação entre os dados preditos e os dados obtidos experimentalmente dentro das condições analisadas. A comparação com dados simulados permitiu verificar que a metodologia de cálculo realizada se encontra de acordo com metodologias similares obtidas na literatura.

Os resultados obtidos através da metodologia de maximização da entropia permitiram verificar que a reação é endotérmica em toda a faixa de temperatura, pressão e composição dos reagentes analisada, entretanto, a elevação da razão molar de água, aliada com temperaturas iniciais de reação elevadas, leva o sistema a temperaturas de reação finais mais elevadas.

As metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia, aplicadas ao cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de reforma a vapor do metano se mostraram de fácil aplicação no software GAMS®23.1 na forma de programações não lineares. Além disso, o método mostrou ser bastante robusto e rápido, com tempo computacional inferior a 1 s em todos os casos analisados.

6.10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Adhikari, S., Fernando, S., Gwaltney, S. R., To, F. S. D., Bricka, R. M., Steele, P. H., Haryanto,
 A. A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of glycerol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2875-2880.
- Amphlett, J. C., Evans, M. J., Jones, R. A., Mann, R. F., Weir, R. D. Hydrogen production by catalytic steam reforming of methanol Part I: Thermodynamic Analysis. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 59 (1981) 720-727.

- Ávila-Neto, C. N.; Dantas, S. C.; Silva, F. A.; Franco, T. V.; Romanielo, L. L.; Hori, C. E.; Assis, A. J. Hydrogen production form methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1 (2009) 205-215.
- Barbieri, G.; Di Maio, F. P. Simulation of the methane steam reforming process in a catalytic Pd-membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 2121-2127.
- Barbieri, G.; Violante, V.; Di Maio, F. P.; Criscuoli, A.; Drioli, E. Methane steam reforming analysis in a palladium based catalytic membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36 (1997) 3369-3374.
- Barelli, L.; Gallorini, F.; Servili, S. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review. *Energy*, 33 (2008) 554-570.
- Chen, Z.; Grace, J. R.; Jim Lim, C.; Li, A. Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2359-2366.
- Choudhary, V. R.; Banerjee, S.; Rajput, A. M. Hydrogen from step-wise steam reforming of methane over Ni/ZrO₂: factors affecting catalytic methane decomposition and gasification by steam of carbon formed on the catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 234 (2002) 259-270.
- Demicheli, M., Duprez, D., Barbier, J., Ferretti, O., Ponzi, E, Deactivation of Steam-Reforming Model Catalysts by Coke Formation, *Journal of Catalysis*, 145(1994)437-449.
- Dias, J. A. C., Influência do íon cálcio em catalisadores de níquel suportados em γalumina para reforma seca do metano. São Carlos- SP, DEQ-UFSCar, 2000.
- Dicks, A. L.; Pointon, K. D.; Siddle, A. Intrinsic reaction kinetics of methane steam reforming on a nickel/zirconia anode. *Journal of Power Sources*, 86 (2000) 523-530.

- Dong W. S; Jun, K. W.; Roh, H. S.; Liu, Z. W.; Park, S. E. Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters*, vol. 78, (2002a) 215-222.
- Dong W. S.; Roh, H. S.; Jun, K. W.; Park, S. E. Oh, Y. S. Methane reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: effect of nickel content. *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002b) 63-72.
- Douvartzides, S. I., Coutelieres, F. A., Demin, A. K., Tsiakaras, P. E. Fuel options for solid oxides fuel cells: A thermodynamic analysis. *AIChE Journal*, 49 (2003) 248-257.
- Duprez, D., Hadj-Aissa, M., Barbier, J. Effect of Steam on the Coking of Platinum Ctalysts I. Innibiting Effect of Steam at Low Partial Pressure for the Dehydrogenation of Cyclopetane and the Coking Reaction. *Applied Catalysis*, 49(1989a) 75-82.
- Duprez, D., Hadj-Aissa, M., Barbier, J. Effect of Steam on the Coking of Platinum Ctalysts II.Kinectics.*Applied CatalysisA: General*, 49(1989b)67-74.
- Faungnawakij, K., Kikuchi, R., Eguchi, K. Thermodynamic analysis of carbon formation boundary and reforming performance for steam reforming of dimethyl ether. *Journal of Power Sources*, 164 (2007) 73-79.
- Folleto, E. L., Alves, R. W., Jahn, S. L., Preparation of Ni/Pt catalysts supported on spinel (MgAl₂O₃) for methane reforming.*Journal of Power Sources*, 20 (2006) 531-534.
- Galluci, F.; Paturzo, L.; Fama, A.; Basile, A. Experimental study of the methane steam reforming reaction in a dense Pd/Ag membrane reactor. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004a) 928-933.
- Galluci, F.; Paturzo, L; Basile, A. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004b) 611-617.
- Gélin, P., Primet, M., Complete oxidation of methane at low temperature over noble metal based catalysts: a review, *Applied Catalysis B: Environmental*, 39 (2002) 1–37.

- Hegarty, M. E. S., O'Connor, A. M. O., Ross, J. R. H. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals. *Catalysis Today*,42 (1998) 225-232.
- Johnsen, K.; Ryu, H. J.; Grace, J. R.; Lim, C. J. Sorption enhanced steam reforming of methane in a fluidized bed reactor with dolomite as CO₂-acceptor. *Chemical Enginnering Science*, 61 (2006) 1195-1292.
- Kasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P., Dhingra, S. C. Steam reforming of ethanol for hydrogen production: Thermodynamic Analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (1996) 13-18.
- Kuijpers, E. J., Jansen, AvanDillen, J., Geus, J.W., The reversible decomposition of methane on a Ni/SiO2 catalyst, Journal of Catalysis 72 (1981) 75.
- Kusakabe, K., Sotowa, K.I., Eda, T. and Y. Iwamoto Methane steam reforming over Ce-ZrO2-supported noble metal catalysts at low temperature. *Fuel Processing Technology*, 86(3) (2004) 319-326.
- Laosiripojana, N.;Assabumrungrat, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO₂ catalysts: influences of Ce/ZrO₂ support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. *Applied Catalysis A: General*,290 (2005) 200-211.
- Liu, Z. W.; Jun, K. W.; Roh, H. S.; Park, S. E. Hydrogen production for fuel cells through methane reforming at low temperatures. *Journal of Power Sources*, 111 (2002) 283-287.
- Lutz, A. E., Bradshaw, R. W., Keller, J. O., Witmer, D. E. Thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 159-167.
- Lwin, Y., Daud, W. R. W., Mohamad, A. B., Yaakob, Z. Hydrogen production from steammethanol reforming: Thermodynamic analysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (2000) 47-53.
- Maluf, S. S., Assaf, E. M. Ni catalysts with Mo promoter for methane steam reforming. *Fuel*, 88 (2009) 1547-1553.

- Maluf, S. S., Assaf, E. M., Assaf, J. M. Catalisadores Ni/Al₂O₃ promovidos com molibdênio para a reação de reforma a vapor do metano. *Química Nova*, 26 (2003) 181-187.
- Rakass, S., Oudghiri-Hassani, H., Rowntree, P. and N. Abatzoglou, Steam reforming of methane over unsupported nickel catalysts. *Journal of Power Sources*, 158(1) (2006) 485-496.
- Ross, J. R. H.; van Keulen, A. N. J.; Hegarty, M. E. S.; Seshn, K. The catalytic conversion of natural gas to useful products. *Catalysis Today*, 30 (1996) 193-199.
- Rossi, C. C. R. S.; Berezuk, M. E.; L. Cardozo-Filho; Guirardello, R. Simultaneous calculation of chemical and phase equilibria using convexity analysis. *Computers and Chemical Engineering*, 35 (2011) 1226-1237.
- Rostrup-Nielsen, J. R. Syngas in perspective. Catalysis Today, 71 (2002) 243-247.
- Schadel, B. T., Duisberg, M., Deutschmann, O. Steam reforming of methane, ethane, propane, butane and natural gas over a rhodium based catalyst.. *Catalysis Today*, 142 (2009) 42-51.
- Seo, Y. S.; Shirley, S. T.; Kolaczkowski, S. T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal of Power Sources*, 108 (2002) 213-225.
- Silva, A. L., Malfatti, C. F., Muller, I. L. Thermodynamic analysis of ethanol steam reforming using Gibbs free energy minimization method: A detailed study of the conditions of carbon deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 4321-4330.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M., Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5a ed., Livros Técnicos e Científicos, Editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, (2007).
- Solh T. E., Jarosch, K., Lasa, H. I., Fluidizable catalyst for methane reforming, *Applied Catalysis A: General*, 210(2001), 315-324.
- Song, H., Zhang, L., Watson, R. B., Braden, D., Ozkan, U. S. Investigation of bio-ethanol steam reforming over cobalt-based catalysts. *Catalysis Today*, 129 (2007) 346-354.

- Spencer, M. S., The Role of Adsorbed Oxygen as a Promoter in Reactions over Industrial Catalysts, *Catalysis Today*, 12(1992)453-464.
- Supat, K.; Kruapong, A. Chavadej, S.; Lobban, L. L.; Mallinson, R. G. Synthesis gas production from partial oxidation of methane with air in AC electric gas discharge. *Energy & Fuels*, 17 (2003) 474-481.
- Trimm, D. L., Catalyst for the control of coking during steam reforming. *Catalysis Today*, 49(1999) 3-10.
- Tsang, S. C.; Claridge, J. B.; Green, M. L. H. Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas. *Catalysis Today*, 23 (1995) 3-15.
- Tsuru, T.; Yamaguchi, K.; Yoshioka, T.; Asaeda, M. Methane steam reforming by microporous catalytic membrane reactors. *AIChE Journal*, 50 (2004) 2794-2805.
- Verhaak, M., Van Dillen, A., Geus, J., Measuring the acid-base properties of supported nickel catalysts using temperature programmed desorption of ammonia, *Applied Catalysis*, A: General, 105(1993) 251.
- Wang, X., Wang, N., Zhao, J., Wang, L. Thermodynamic analysis of propane dry and steam reforming for synthesis gas or hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12800-12807.
- Wu, P., Li, X., Ji, S., Lang, B., Habimana, F., Li, C. Steam reforming of methane to hydrogen over Ni-based metal monolith catalysts. *Catalysis Today*, 146 (2009) 82-86.
- Yamazaki, O.; Tomishige, K.; Fujimoto, K. Development of highly stable nickel catalyst for methane-steam reaction under low stem to carbon ratio. *Applied Catalysis A: General*, 136 (1996) 49-56.
- Zeppieri, M., Villa, P. L., Verdone, N., Scarsella, M., De Filippis, P. Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel and rhodium based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 387 (2010) 147-154.

7. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO COM O2 E COM AR PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E DE HIDROGÊNIO

7.1. RESUMO

Nesse capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica da reação de oxidação parcial do metano, incluindo os principais aspectos e características operacionais desse processo. O equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de oxidação parcial do metano foi calculado utilizando a metodologia descrita no Capítulo 5. A análise dos resultados obtidos, através da metodologia de minimização da energia de Gibbs permitiu verificar que as melhores condições encontradas para a produção de H₂ foram: temperaturas elevadas, superiores a 1200 K, a pressão de 1 atm e com razões molares de O₂ baixas ou intermediárias na alimentação, nessas condições a produção de coque foi minimizada e a produtividade de H₂ foi elevada. Já para a produção de gás de síntese as melhores condições determinadas foram: temperaturas acima de 1200 K, pressão de 1 atm e razão molar O_2/CH_4 de 0.5/1, nessa condição a produção de coque foi diminuída e a razão molar H₂/CO do produto esteve próxima de 2. A comparação com dados experimentais e simulados por outros trabalhos da literatura permitiram validar a metodologia desenvolvida. Os resultados obtidos através da metodologia de maximização da entropia permitiram verificar que para razões molares de O2 maiores que 0.5 a reação se mostrou exotérmica para toda a faixa de temperatura analisada, o mesmo comportamento foi observado na reação de oxidação realizada com ar, embora as temperaturas de equilíbrio determinadas por essa metodologia tenham sido menores, demonstrando a capacidade do ar de evitar picos de temperatura no reator. A validação com dados experimentais permitiu verificar a boa capacidade de predição da metodologia de maximização da entropia para determinação de temperaturas de equilíbrio e a comparação com dados simulados para um reator isentálpico permitiram validar a metodologia de cálculo de temperaturas de equilíbrio através da maximização da entropia. As metodologias empregadas, bem como o solver CONOPT2 aplicado no software GAMS[®] 23.1 se mostraram rápidos e eficazes para a solução dos problemas propostos, com tempos computacionais inferiores a 1 s em todos os casos analisados.

Palavras chave: Oxidação parcial, Minimização da energia de Gibbs, Maximização da entropia, GAMS.

7.2. REAÇÃO DE OXIDAÇÃO PARCIAL

Segundo Enger *et al.* (2008) a produção de gás de síntese a partir do processo de oxidação parcial catalítica teve sua origem nos anos de 1929 com pesquisas realizadas por Liander e colaboradores e em 1933 por pesquisas realizadas por Padovani e Franchetti.

A oxidação parcial surge como uma alternativa ao processo de reforma a vapor, esse processo pode ser realizado com ou sem a presença de catalisador sendo denominado, respectivamente, por Oxidação Parcial Catalítica (OPC) e Oxidação Parcial Não-Catalítica (OPNC) (Claridge *et al.*, 1993). As equações gerais da reação de oxidação parcial são:

$$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O \tag{7.1}$$

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2 \tag{7.2}$$

$$CH_4 + O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2 \tag{7.3}$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
 (7.4)

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$
 (7.5)

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$$
 (7.6)

$$CO + H_2 \leftrightarrow C_{(s)} + H_2O \tag{7.7}$$

$$CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2 \tag{7.8}$$

$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C_{(s)} \tag{7.9}$$

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \to CO_2 \tag{7.10}$$

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O \tag{7.11}$$

Enger *et al.* (2008) discutem as reações citadas acima e ressaltam que todas as reações envolvendo O₂ podem ser consideradas como termodinamicamente irreversíveis, com sentido único para formação dos produtos.

Algumas das vantagens da reação de oxidação parcial em relação à reação de reforma a vapor são:

- A reação é exotérmica, e por isso não depende da inserção das grandes quantidades de energia;
- ✓ Produz gás de síntese com uma relação H₂/CO próxima de 2.0, relação essa que é a relação ótima para aplicação do gás de síntese na síntese de Fischer-Tropsch ou na síntese de metanol;
- ✓ O gás produzido possui uma quantidade pequena de CO₂, e consequentemente processos de separação deste não são necessários;

A principal desvantagem desse processo ocorre quando o O_2 puro precisa ser utilizado, pois isso eleva os custos da planta de forma significativa. A utilização direta do ar também não é vantajosa devido ao elevado teor de nitrogênio presente no ar, o que acarretaria em equipamentos com um volume muito maior (Kusakabe *et al.*, 2004), embora, sobre outro ponto de vista, essa adição seja interessante pois pode evitar picos de temperatura dentro do reator devido a exotermicidade inerente a esse processo. Outro efeito interessante é quando o produto de interesse é a amônia, pois o nitrogênio (N₂) presente no ar reage formando este composto sem a necessidade de uma etapa adicional (De Groote e Froment, 1996 e Supat *et al.*, 2003).

O processo de OPC usa catalisadores para ativar a reação, enquanto a OPNC ocorre sem a presença de catalisadores, ambos normalmente ocorrem a elevadas temperaturas, tipicamente as temperaturas utilizadas estão entre 1000 e 1400 °C (Claridge *et al.*, 1993).

Muitos catalisadores vêm sendo estudados para promover a OPC, dentre os principais podemos citar os óxidos metálicos e metais suportados ou não suportados.

O processo catalítico não precisa ser conduzido a temperaturas tão elevadas quanto as do processo não catalítico, entretanto, existe a necessidade de remover o enxofre presente no gás de alimentação com o intuito de evitar o envenenamento do catalisador (Enger *et al.*, 2008).

O processo sem catalisador apresenta algumas vantagens em relação ao processo catalítico, dentre elas temos que, na OPNC não existe a necessidade de se remover o enxofre

presente no gás de alimentação, bem como, não ocorre diminuição das taxas de conversão de CH₄ devido à perda de atividade do catalisador.

O efeito da pressão, da temperatura e da razão molar CH_4/O_2 são discutidas por York *et al.* (2003) e por Enger *et al.* (2008), os autores enfatizam que a elevação da temperatura favorece a seletividade do monóxido de carbono e do hidrogênio, além de elevar de forma significativa a conversão de metano. A elevação da pressão do sistema foi relacionada com a diminuição das seletividades de CO e H₂, bem como reduziu a conversão de CH₄. A razão molar O_2/CH_4 ideal para a reação ocorrer é de 0.5/1, e com essa razão molar ambos autores observaram elevados rendimentos de CO e de H₂, bem como elevadas taxas de conversão de CH₄. Entretanto com a diminuição dessa razão molar, começa a ocorrer favorecimento da reação de combustão total do CH₄ (Eq. 7.1).

As características necessárias para os catalisadores utilizados para a reação de oxidação parcial são as mesmas características necessárias aos catalisadores utilizados na reação de reforma a vapor (York *et al.,* 2003).

Os catalisadores mais analisados em pesquisas são os baseados em níquel (Ostrowski *et al.*, 1998; Ji *et al.*, 2001; Dong *et al.*, 2002 e Aasberg-Petersen *et al.*, 2003). O Irídio, o Paládio, a Platina e o Ródio também são utilizados e alguns estudos apresentam a análise destes catalisadores para promover a reação de oxidação parcial do metano (Vernon *et al.*, 1992; Mattos *et al.*, 2002; Pantu e Gavalas., 2002; Horn *et al.*, 2006 e Feio *et al.*, 2008). Os catalisadores de níquel são os mais utilizados devido ao seu melhor custo benefício, de forma similar ao que ocorre com a reação de reforma a vapor. Catalisadores de Cobre e de Ferro apresentam baixas atividades catalíticas nas reações de oxidação parcial e por isso são pouco estudados (Enger *et al.*, 2008).

Entretanto, os catalisadores de níquel apresentam desvantagens, dentre as quais podemos citar o favorecimento da formação de coque, que leva a perda de atividade catalítica (Koh *et al.,* 2007). Segundo Claridge *et al.,* (1993) as taxas de formação de coque sobre catalisadores metálicos seguem a seguinte relação: Ni>Pd>Rh>Ru>Pt,Ir.

Os catalisadores também aqui, de forma similar ao que acontece na reação de reforma a vapor, são utilizados em suportes, existe uma grande variedade de suportes utilizados, mas o mais utilizado continua a ser a alumina (York *et al.*, 2003 e Koh *et al.*, 2007).

A Tabela 7.1 mostra um breve resumo acerca dos catalisadores e suportes utilizados para promover a reação de oxidação parcial catalítica, bem como as faixas de temperatura e de pressão ótimas de operação e as reações favorecidas e desfavorecidas para cada um dos catalisadores analisados.

7.2.1. Utilização da minimização da energia de Gibbs para análise termodinâmica da reação de oxidação parcial

A reação de oxidação parcial do metano foi analisada por Zhu *et al.* (2001) as condições ótimas determinadas pelos autores para a produção de gás de síntese foram: razão molar O_2/CH_4 a partir de 0.5, temperaturas maiores que 1073 K, e pressões baixas, próximas da atmosférica.

A oxidação parcial do etanol foi analisada termodinamicamente por Rabenstein e Hacker (2008), para os cálculos do sistema foi utilizado o software ASPEN TECHTM. A produção de coque na reação foi inibida para razões molares O_2/CH_4 maiores que 0.8 para a pressão de 1 atm e temperaturas elevadas ou menores que 600 K. Os autores enfatizam que a reação de oxidação parcial não é muito interessante para a produção de hidrogênio puro uma vez que elevadas concentrações de monóxido de carbono são obtidas para essa reação.

A oxidação parcial do etanol também foi estudada por Wang e Wang (2008), sendo as condições ótimas determinadas por eles para temperaturas entre 1070 e 1200 K, pressão de 1 atm e razões molares O₂/etanol entre 0.6 e 0.8. As simulações deles foram realizadas no software ChemCAD[®] *Professional*.

Wang (2010) analisaram a reação de oxidação parcial para do glicerol visando a produção de hidrogênio, as condições ótimas determinadas por ele foram para temperaturas entre 1000 e 1100 K, pressão de 1 atm e razões molares O₂/glicerol entre 0.4 e 0.6. As simulações também foram realizadas no software ChemCAD[®]*Professional*.

Catalisador/ Suporte	Razão molar (CH4/O2)	Faixa de Temperatura	Faixa de Pressão	Reações favorecidas	Reações desfavorecidas	Fonte
Ni/γ-Al ₂ O ₃	1,8/1-2,1/1 (CH4:O2)	600-800 °C	1-2 atm	Elevada conversão de CH4 e elevada seletividade de H2	Formação de coque	Ostrowski <i>et al.</i> (1998)
Ni- ZrO ₂	2/1 (CH ₄ /O ₂)	400-800°C	1 atm	-	-	Ji et al. (2001)
$Rh-a-Al_2O_3$	$2/1 (CH_4/O_2)$	600°C	1 atm	6.6	-	Dong <i>et al</i> . (2002)
Ni-Co- CaO/Al ₂ O ₃	2/1 (CH ₄ /O ₂)	500-800°C	1 atm	Elevada conversão de CH4 e elevada seletividade de H2 e CO	Formação de coque	Koh <i>et al.</i> (2007)
Ni- MgO	2/1 (CH ₄ /O ₂)	600-800 °C	1 atm	Elevadas conversões de CH4, e elevada seletividade de H2 e CO	Formação de coque	Shamsi e Spivey (2005) e Ozdemir <i>et al</i> . (2010)
Pt/Ce-ZrO ₂	2/1 (CH ₄ /O ₂)	200-1000° C	1 atm	Elevadas conversões de CH4, e elevada seletividade de H2 e CO	-	Mattos <i>et al.</i> (2002)
Pt-CeO ₂	1,7/1 - 2,3/1 (CH ₄ /O ₂)	400-600 °C	1 atm	Elevadas conversões de CH ₄ e elevada seletividade de H ₂ e CO, razão H ₂ :CO na saída próxima de 2	-	Pantu e Gavalas (2002)
Pd /CeO ₂ - Al ₂ O ₃	2/1 (CH ₄ /O ₂)	800 °C	1 atm	Baixas conversões de CH4, seletividade de H2 e CO medianas	Formação de coque	Feio <i>et al.</i> (2008)
Ni/MgAl ₂ O ₄	0.45- 0.55:1(O ₂ /CH ₄)	200-500°C	1 atm	Elevadas seletividades de Co e H ₂	-	Meng et al. (2010)

Tabela 7.1. Catalisadores e condições operacionais para a reação oxidação parcial catalítica do metano.

7.3. METODOLOGIA

A análise termodinâmica baseada na minimização da energia de Gibbs e na maximização da entropia do sistema foi realizada para a reação de oxidação parcial do metano, empregando a metodologia descrita no Capítulo 5.

As simulações realizadas por meio da metodologia de minimização da energia de Gibbs foram comparadas com dados experimentais na seção 7.6 para a conversão percentual de CH₄, para a razão molar H₂/CO no produto e para as conversões e seletividades de CH₄ e de CO. Os dados experimentais utilizados são provenientes de Dal Santo *et al.* (2008), de Hong e Wang (2009), de Lanza *et al.* (2008), de Özdemir *et al.* (2010), Yaying *et al.* (2000).

Com o intuito de validar a metodologia de cálculo para a minimização da energia de Gibbs, os dados calculados pelo presente trabalho foram comparados com dados calculados por Zhu et al. (2001) e Ávila - Neto et al. (2009) na seção 7.7.

Dados experimentais para o perfil térmico da reação de oxidação parcial com O_2 e com ar, foram obtidos em Yaying *et al.* (2000), a comparação com os dados obtidos pela metodologia de maximização da entropia foi realizada na seção 7.8.5.

Do trabalho de Reyes et al. (2003), foram obtidos dados de temperaturas finais calculadas para um reator adiabático (isentálpico) de reforma oxidativa, a comparação com os dados para a maximização da entropia são apresentados na seção 7.8.6.

7.4. RESULTADOS OBTIDOS PARA A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

7.4.1. Composições de equilíbrio

A Figura 7.1 mostra os resultados obtidos a partir das simulações realizadas para o processo de oxidação parcial do metano com uma pressão constante de 1 atm, para os sistemas simulados considerando a possibilidade de formação de $C_{(s)}$.

A Figura 7.1 (a) traz os resultados obtidos a partir das simulações realizadas para o processo de oxidação parcial do metano no que se refere ao número de mols de H_2

produzidos. Pela análise dessa figura, pode-se verificar que a adição de excesso de O_2 ao sistema acarreta na diminuição do número de mols de H_2 produzidos. O comportamento da diminuição da produção de H_2 com o aumento da concentração de O_2 na alimentação também foi observado por Freni *et al.* (2000) e Chao *et al.* (2008).

A Figura 7.1 (b) traz o número de mols de CO produzidos através da reação de oxidação parcial do metano. Pela análise da Figura 7.1 (b), pode-se verificar que o número de mols de CO tende a aumentar com a elevação da razão molar de O_2 na alimentação, até a razão molar de 0.5/1. Após isso, o número de mols de CO produzidos tende a diminuir com a elevação da razão molar de oxigênio na alimentação. Esse comportamento pode ser explicado pelo favorecimento da reação representada pela equação (7.10) ao se adicionar excesso de O_2 ao sistema reacional.



Figura 7.1.Número de mols de H_2 (**a**), Número de mols de CO (**b**), Número de mols de $C_{(s)}$ (**c**) produzidos, e conversão percentual de CH₄ calculada (**d**), para o processo de oxidação parcial do metano.Valores simulados considerando a possibilidade de formação de coque a pressão de 1 atm para a reação de reforma a vapor do metano.

A Figura 7.1 (c) traz o número de mols de $C_{(s)}$ produzidos como função da temperatura do sistema e da razão molar O_2/CH_4 na alimentação. Ao analisar-se a Figura 7.1 (c) verifica-se que a inibição total da formação de coque é atingida a partir da composição molar O_2/CH_4 de 0.5/1, para temperaturas superiores a 1200 K. Esse efeito foi verificado para as três pressões analisadas, os valores são apresentados no Apêndice 4.

Pode-se verificar ainda que a temperatura necessária para a inibição total da formação de coque tende a diminuir a medida que se eleva a razão molar de O_2 na alimentação, por exemplo, para a razão molar O_2/CH_4 de 0.75/1, a inibição foi alcançada para a temperatura de 1000 K, já para a razão molar O_2/CH_4 de 1/1 a inibição ocorreu a partir de 800 K.

Comportamento similar ao observado pelo presente trabalho foi obtido no trabalho de Chao *et al.* (2008), os autores observaram que a inibição da formação de coque pode ser conseguida mais facilmente com a elevação da razão molar de O₂ na alimentação.

A Figura 7.1 (d) traz a conversão percentual de CH₄ calculada, a partir dos dados simulados considerando e não considerando a possibilidade de formação de coque para a pressão de 1 atm, a partir da relação (Equação 7.12):

Conversão de
$$CH_4(\%) = \frac{\left(n_{CH_4}^0 - n_{CH_4}^f\right)}{n_{CH_4}^0}.100\%$$
 (7.12)

Em que $n_{CH_4}^0$ é o número de mols inicial de metano na alimentação e $n_{CH_4}^f$ é o número de mols de CH₄ após a reação.

Com a análise da Figura 7.1 (d) pode-se verificar que a conversão de CH₄ tende a diminuir para as simulações realizadas impossibilitando a formação de coque, para as razões molares O_2/CH_4 de 0.1/1 e de 0.25/1. A elevação da conversão de CH₄ para o sistema simulado possibilitando a formação de coque esta relacionada com a ocorrência da reação de decomposição do metano, conforme discutido anteriormente, ao tratar da elevação da produção de H₂.
Comportamentos similares aos obtidos pelo presente trabalho foram obtidos por Chao *et al.* (2008) e por Enger *et al.* (2008), ao observar elevação da conversão de metano com elevação da razão molar de O₂ na alimentação, e com a elevação da temperatura do sistema.

7.4.2. Efeito da formação de coque no sistema

A Figura 7.2 (a) traz uma comparação referente ao número de mols de H₂ produzidos pelas reações simuladas possibilitando e impossibilitando a formação de coque, para a razão molar O_2/CH_4 de 0.50/1 e a pressão atmosférica. Pela análise da Figura 7.2 (a), pode-se verificar que a diferença entre o número de mols de H₂ produzido nas duas simulações é muito similar, apresentando diferenças mais significativas apenas para temperaturas baixas.

A Figura 7.2 (b) traz uma comparação referente ao número de mols de CO produzidos pelas reações simuladas possibilitando e impossibilitando a formação de coque, para a razão molar O_2/CH_4 de 0.50/1 e a pressão atmosférica. Pela análise da Figura 7.2 (b) verifica-se que a diferença entre o número de mols de CO, determinados pelos cálculos realizados possibilitando e impossibilitando a formação de coque, diminui progressivamente com a elevação da razão molar de O_2 na alimentação.

A Figura 7.2 (c) traz uma comparação referente a conversão de CH₄ calculada pelas reações simuladas possibilitando e impossibilitando a formação de coque, para a razão molar O_2/CH_4 de 0.50/1 e a pressão atmosférica. Pela análise da Figura 7.2 (c), podemos evidenciar que a conversão de CH₄ é maior para o sistema simulado possibilitando a formação de coque. Esse comportamento era esperado pois para esse sistema a reação de decomposição do metano pode ocorrer, acarretando assim em maiores conversões de CH₄ no sistema. Os dados numéricos referentes a essas simulações, para as pressões de 1, 5 e 10 atm, podem ser visualizadas no Apêndice 4.



Figura 7.2. (a)Número de mols de H₂ produzidos; **(b)** número de mols de CO produzidos; **(c)** Conversão percentual de CH₄ calculada pelos processos simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque a pressão de 1 atm, para a razão molar O_2/CH_4 de 0.50/1.

7.4.3. Efeito da pressão

O comportamento da elevação da pressão pode ser visualizado na Figura 7.3 (a), para uma razão molar O_2/CH_4 de 0.5/1 e para uma pressão de 1 atm.

Pela análise da Figura 7.3 (a), verifica-se que o número de mols de H₂ produzidos tende a diminuir com a elevação da pressão do sistema em toda a faixa de temperatura analisada. O efeito da elevação da pressão observado pelo presente trabalho, está de acordo com o observado por Enger *et al.* (2008), eles observaram diminuição da seletividade de H₂ com elevação da pressão, para a reação de oxidação parcial do metano.

A Figura 7.3 (b) traz o efeito da pressão sobre a produção de CO para o processo de reforma oxidativa do metano. Pela análise da Figura 7.3 (b), pode-se visualizar que o número de mols de CO tende a diminuir com a elevação da pressão do sistema. O efeito da

elevação da pressão acarretar na diminuição do número de mols de CO produzidos, observado pelo presente trabalho, está de acordo com o observado por Enger *et al.* (2008), eles observaram diminuição da seletividade de CO com elevação da pressão, para a reação de oxidação parcial do metano.

A Figura 7.3 (c) mostra o efeito da elevação da pressão sobre as taxas de formação de $C_{(s)}$ para uma razão molar O_2/CH_4 de 0.5/1, analisando a Figura 7.3 (c) pode-se verificar que a elevação da pressão acarreta na diminuição da formação de coque no sistema, comportamento esse que é similar ao observado pelo presente trabalho para a reação de reforma a vapor do metano, descrita no Capítulo 6.



Figura 7.3. (a) Efeito da pressão sobre a produção de H₂; **(b)** Efeito da pressão sobre a produção de CO; **(c)** Efeito da pressão sobre a produção de C_(s); **(d)** efeito da pressão sobre a conversão percentual de CH₄ calculada, simulações realizadas possibilitando a formação de C_(s) para uma razão molar O_2/CH_4 de 0.5/1.

O efeito da elevação da pressão do sistema sobre as taxas de conversão de CH₄ pode ser visualizado na Figura 7.3 (d). Analisando a Figura 7.3 (d) pode-se verificar que a elevação da pressão acarreta em uma diminuição das taxas de conversão de CH₄. Resultados similares para o efeito da elevação da pressão foram observados por Enger *et al.* (2008).

A conversão de O₂ foi de aproximadamente 100% para todos os casos analisados e por isso os resultados não serão apresentados graficamente. Esse comportamento também foi observado por Recupero *et al.* (1998) e por Corbo e Migliardini (2007), que enfatizam que quantidades não significativas de O₂ foram observadas no decorrer da reação de oxidação parcial do metano, dentro das condições de reação analisadas.

7.5. EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR O₂/CH₄ NA ALIMENTAÇÃO, DA PRESSÃO E DA TEMPERATURA SOBRE A RAZÃO MOLAR H₂/ CO DO GÁS DE SÍNTESE PRODUZIDO

Conforme discutido na seção 6.5 do Capítulo 6, a relação H_2/CO é uma das características mais importantes do gás de síntese produzido. Devido a isso, nessa parte do capítulo serão avaliados os efeitos da razão molar O_2/CH_4 na alimentação, da temperatura e da pressão, de forma isolada sobre a razão molar H_2/CO no produto.

Com o intuito de verificar o efeito da variação da razão molar de O₂ na alimentação sobre a razão molar H₂/CO, as simulações foram realizadas em uma pressão fixa, e uma temperatura também fixa. A temperatura foi fixada em 1600 K e a pressão em 1 atm. As razões molares O₂/CH₄ na alimentação foram variadas entre 0.1 e 1.0.

A Figura 7.4 apresenta a razão molar H_2/CO obtida como função da razão molar de O_2 na alimentação. Observa-se desta figura que o sistema simulado impossibilitando a formação de coque possui uma relação molar H_2/CO sempre baixa, em torno de 2.0, já o sistema simulado possibilitando a formação de coque, verificou-se que a razão molar H_2/CO se aproxima das razões mais baixas apenas para concentrações molares de O_2 na alimentação superiores a 0.5.

Uma razão molar H_2/CO próxima de 2/1 é obtida em praticamente toda a faixa simulada impossibilitando a formação de coque. Esse valor tende a diminuir à medida que

se eleva a concentração de O_2 na alimentação, esse comportamento foi visualizado para as duas simulações realizadas, possibilitando e impossibilitando a formação de coque.



Figura 7.4. Razão molar H_2/CO do produto formado como função da razão molar O_2/CH_4 na alimentação a temperatura de 1600 K e pressão de 1 atm.

Com o intuito de verificar o efeito da variação da temperatura sobre a razão molar H_2/CO do produto, a razão molar O_2/CH_4 foi fixada em 0.5/1 e a pressão em 1 atm e a temperatura foi variada entre 600 e 1600 K. A Figura 7.5 traz a razão molar H_2/CO para os sistemas simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque como função da temperatura.



Figura 7.5. Razão molar H_2/CO do produto formado como função da temperatura com uma razão molar O_2/CH_4 constante em 0.5/1 na alimentação a temperatura de 1600 K e pressão de 1 atm.

Analisando a Figura 7.5 pode-se verificar que o sistema simulado impossibilitando a formação de coque chega a razões molares H_2/CO baixas em temperaturas mais baixas que o sistema simulado impossibilitando a formação de coque.

A razão molar H_2/CO dos sistemas simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque praticamente se igualam para temperaturas superiores a 1100 K.

A Figura 7.6 traz a razão molar H_2/CO obtida como função da pressão do sistema para uma temperatura de 1600 K, com uma razão molar O_2/CH_4 constante em 0.25/1, essa razão molar foi escolhida, pois foi à razão molar mais elevada com a qual ocorreram diferenças perceptíveis nas taxas de formação de H_2 e de CO nas duas metodologias utilizadas.

Analisando a Figura 7.6, podemos verificar que a razão molar H_2/CO é menor e praticamente igual a dois para toda a faixa de pressão analisada para o sistema simulado impossibilitando a formação de coque. Já para o sistema simulado possibilitando a formação de coque, a razão molar H_2/CO foi mais elevada (próxima de 4.0) ao longo de toda a faixa de pressão avaliada.



Figura 7.6. Razão molar H_2/CO do produto formado como função pressão a uma razão molar O_2/CH_4 na alimentação constante em 0.25/1 e a temperatura de 1600 K.

Esse comportamento era esperado uma vez que para o sistema simulado impossibilitando a formação de coque, a reação de decomposição do metano não ocorre, o que leva a menores produções de H₂, diminuindo assim a razão molar H₂/CO quando

comparado com o sistema simulado possibilitando a formação de coque onde a reação de decomposição do metano pode ocorrer.

7.6. COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS: MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Na reação de oxidação parcial do metano serão analisados os dados referentes a conversão percentual de metano, a razão molar H_2/CO , dados para seletividade de CO também serão utilizados, todos como função da temperatura do sistema.

Para conversão do metano na reação de oxidação parcial, foram utilizados os dados experimentais de Dal Santo *et al.* (2008), de Hong e Wang (2009) para dois catalisadores diferentes por eles desenvolvidos, e também os dados obtidos por de Lanza *et al.* (2008) e de Özdemir *et al.* (2010).

Os experimentos de Dal Santo *et al.* (2008) foram realizados para um catalisador de Ródio em diferentes suportes, os dados utilizados foram do catalisador suportado em alumina (Rh/Al₂O₃). Os experimentos de Dal Santo e colaboradores foram realizados a uma razão molar CH₄/O₂ de 2:1 e a pressão atmosférica, o oxigênio era retirado do ar. Os demais componentes do ar foram considerados como inertes.

Hong e Wang (2009) avaliaram diferentes catalisadores baseados em níquel, os dados utilizados nas simulações foram referentes aos catalisadores de níquel metálico (catalisador 1) e o de níquel em pó (catalisador 2). Os experimentos também foram realizados a pressão atmosférica e com uma razão molar CH_4/O_2 na alimentação de 2:1, o oxigênio utilizado na reação era puro.

Os dados experimentais de Lanza *et al.* (2008) são referentes a um catalisador bimetálico composto de Platina e Rutênio com 50%, o catalisador foi suportado em uma mistura de alumina, Céria e Zircônia. Os testes catalíticos foram realizados em um reator de fluxo contínuo a pressão atmosférica e a uma razão molar CH_4/O_2 de 2/1, no sistema analisado foi empregado ar para fornecimento do O_2 .

Özdemir *et al.* (2010) também empregaram catalisadores de Níquel, os testes catalíticos foram realizados em um microreator de Quartzo a pressão atmosférica, com uma alimentação composta por CH₄, O₂ e N₂, novamente o N₂ foi considerado como um inerte e os dados utilizados foram referentes a uma razão molar CH₄/O₂ na alimentação de 2/1. Os dados utilizados nas simulações são referentes ao catalisador de Níquel suportado em alumina (Ni/Al₂O₃).

Na Figura 7.15 são apresentadas as conversões de metano calculadas pela metodologia de minimização da energia de Gibbs do sistema para uma razão molar CH_4/O_2 de 2/1, a pressão atmosférica, e em uma faixa de temperatura entre 700 e 1200 K, considerando e descartando a formação de coque no sistema.

Observa-se desta figura que os dados experimentais se encontram, na sua grande maioria, abaixo dos dados simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque, e tendendo a se aproximar do valor destas à medida que a temperatura de reação se eleva. Esse comportamento foi similar ao observado para a reação de reforma a vapor, discutida no Capítulo 6.

Verificou-se também uma variação significativa entre os comportamentos catalíticos dos diferentes catalisadores comparados, seja em função do suporte utilizado, seja em função do estado do catalisador, ou em função dos metais utilizados como catalisador. Outro comportamento interessante de se observar é que os dados experimentais tendem a se aproximar dos dados simulados possibilitando a formação de coque quando a temperatura do sistema se eleva. A elevação da temperatura de reação torna os catalisadores mais ativos, e nessas condições as reações atingem taxas mais próximas das condições de equilíbrio.

Esse comportamento pode estar associado com o tempo de reação, uma vez que os dados obtidos na literatura podem não ter atingido ainda o estado de equilíbrio. E a aproximação entre os dados simulados e experimentais com a elevação da temperatura pode estar associada com a elevação da atividade catalítica em condições de temperaturas mais elevadas.



Figura 7.7. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de CH₄ com dados experimentais como função da temperatura para a reação de oxidação parcial do metano. Símbolos: dados simulados possibilitando a formação de coque (...); dados simulados impossibilitando a formação de coque (...); dados experimentais: (Δ)Dal Santo *et al.* (2008); (\Box) Lanza *et al.* (2008); (\bullet) Özdemir *et al.* (2010); (\bullet) Hong e Wang (2009) catalisador 1; (\blacktriangle) Hong e Wang (2009) catalisador 2.

A Figura 7.8 apresenta o comportamento da razão molar H₂/CO observado por Özdemir *et al.* (2010), em função da temperatura. Os dados utilizados nas simulações referem-se ao mesmo catalisador de Ni/Al₂O₃, descrito anteriormente, e foram obtidos nas mesmas condições anteriormente descritas.



Figura 7.8. Comparação dos dados simulados para a razão molar H_2/CO com dados experimentais como função da temperatura para a reação de oxidação parcial do metano. Símbolos: dados simulados possibilitando a formação de coque (...), dados simulados impossibilitando a formação de coque (...); dados experimentais: (**n**) Özdemir *et al.* (2010).

Observa-se na Figura 7.8 que os dados simulados possibilitando a formação de coque, nas condições analisadas estão mais distantes dos dados experimentais. Os dados simulados impossibilitando a formação de coque tendem a se aproximar dos dados

experimentais à medida que ocorre uma elevação da temperatura do sistema. Cabe ressaltar que o catalisador desenvolvido por Özdemir *et al.* (2010) visava inibir a formação de coque no sistema.

A Figura 7.9 traz uma comparação com os dados experimentais presentes em Yaying *et al.* (2000) para a seletividade de CO e para a conversão de CH₄. Yaying et al. (2000) realizaram as suas análises a pressão atmosférica, com uma razão molar CH₄/O₂ de 2/1 e para uma faixa de temperatura entre 800 e 900 °C. Os dados referentes às simulações realizadas impossibilitando a formação de coque não foram colocados no gráfico, pois representariam uma curva sobreposta as calculadas possibilitando a formação de coque, uma vez que nas condições de cálculo a produção de C_(s) é evitada devido ao efeito combinado da temperatura e da concentração de O₂ na alimentação.

Observa-se da Figura 7.9 que a previsão dos dados simulados se mostrou superior aos dados experimentais obtidos em Yaying *et al.* (2000), esse comportamento era esperado uma vez que os dados determinados pela metodologia de minimização da energia de Gibbs, são dados de equilíbrio.



Figura 7.9. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de CH₄ e seletividade de CO com dados experimentais para a reação de oxidação parcial do metano. Símbolos: valores calculados para a conversão percentual de CH₄ (..), dados experimentais para a conversão percentual de CH₄ (..), valores calculados para a seletividade de CO (--), dados experimentais para a conversão percentual de CH₄ (\Box) Yaying *et al.* (2000), valores calculados para a seletividade de CO (--), dados experimentais para a conversão percentual de CH₄ (\Box) Yaying *et al.* (2000).

Podemos verificar ainda que os dados simulados se aproximam mais dos dados experimentais a medida que ocorre a elevação da temperatura do sistema, situações essas nas quais o catalisador se torna mais ativo, conforme discutido anteriormente.

7.7. COMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS: MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

Com o intuito de validar a metodologia de cálculo utilizada para a reação de reforma oxidativa do metano, os dados calculados pelo presente trabalho foram comparados com dados calculados por trabalhos já publicados na literatura. Dados obtidos através da metodologia de minimização da energia de Gibbs foram obtidos em Ávila Neto *et al.* (2009) e em Zhu *et al.* (2001), os dados foram avaliados como função da razão molar O_2/CH_4 , variando entre 0.5/1 e 1.5/1, para uma pressão constante de 1 atm e para uma temperatura também constante de 873 K.

A Tabela 7.2 apresenta uma comparação entre os dados calculados possibilitando a formação de coque e os dados obtidos na literatura. Já a Tabela 7.3 traz uma comparação entre os dados obtidos impossibilitando a formação de coque e os dados da literatura. Os dados apresentados nas Tabelas 7.2 e 7.3 são apresentados na Figura 7.10.

Tabela 7.2. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de $C_{(s)}$, os dados calculados por Zhu *et al.* (2001) e por Ávila – Neto *et al.* (2009).

	Razão molar O ₂ /CH ₄ na alimentação								
Componente	0.50			1.00			1.50		
	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.
CH_4	0.21	0.156	0.140	0.06	0.023	0.059	0.01	0.000	0.005
H ₂ O	0.11	0.078	0.174	0.24	0.198	0.242	0.41	0.401	0.412
CO	0.16	0.200	0.106	0.12	0.148	0.123	0.06	0.063	0.066
CO ₂	0.11	0.078	0.094	0.2	0.175	0.190	0.27	0.268	0.266
H_2	0.42	0.488	0.484	0.39	0.456	0.386	0.25	0.268	0.251

Legenda: Lit. 1. Dados determinados por Ávila – Neto *et al.* (2009); Lit.2. Dados determinados por Zhu *et al.* (2001); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de coque.

Pela análise da Figura 7.10, pode-se verificar que os dados determinados por Ávila – Neto *et al.* (2009) se aproximaram mais dos dados calculados impossibilitando a formação de coque, esse comportamento era esperado uma vez que os dados de Ávila – Neto *et al.* (2009) não consideravam a formação desse composto. Já os dados de Zhu *et al.* (2001) foram obtidos através do software CHEMKIN e levavam em consideração a formação de coque no sistema.

Tabela 7.3. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de $C_{(s)}$, os dados calculados por Zhu *et al.* (2001) e por Ávila – Neto *et al.* (2009).

	Razão molar O ₂ /CH ₄ na alimentação								
Componente	0.5		1				1.5		
	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.
CH ₄	0.214	0.156	0.212	0.060	0.023	0.059	0.005	0.000	0.005
H ₂ O	0.107	0.078	0.109	0.237	0.198	0.242	0.409	0.401	0.412
CO	0.155	0.200	0.159	0.118	0.148	0.123	0.062	0.063	0.066
CO ₂	0.107	0.078	0.103	0.195	0.175	0.190	0.270	0.268	0.266
H_2	0.417	0.488	0.416	0.390	0.456	0.386	0.254	0.268	0.251

Legenda: Lit. 1. Dados determinados por Ávila – Neto *et al.* (2009); Lit.2. Dados determinados por Zhu *et al.* (2001); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque.



Figura 7.10. Fração molar de CH₄, H₂, CO₂, CO e H₂O para os sistemas simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque a pressão de 1 atm e a uma temperatura de 873 K. Símbolos: dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de coque (...), dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque (...); (\diamond) dados calculados por Zhu *et al.* (2001), (\Box) dados calculados por Ávila – Neto *et al.* (2009).

A comparação dos dados obtidos na literatura com os dados determinados pelo presente trabalho permitiu verificar que a metodologia de cálculo se mostrou adequada para o cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de oxidação parcial do metano.

7.8. RESULTADOS OBTIDOS PARA A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

7.8.1. Temperaturas finais

Nessa seção serão apresentados os dados obtidos através da metodologia de maximização da entropia utilizando oxigênio e ar como agentes oxidantes para as temperaturas finais determinadas para a reação de reforma oxidativa do metano. No tópico 7.8.2 serão apresentados os resultados para o uso de oxigênio e na seção 7.8.3 serão apresentados os resultados para o uso de ar.

7.8.2. Oxidação com oxigênio

A Figura 7.11 mostra os resultados obtidos com a metodologia de maximização da entropia, para a reação de reforma oxidativa do metano a pressão de 1 atm, ocorreu uma elevação significativa da temperatura com a elevação da concentração de O₂ na alimentação. Percebe-se ainda que a elevação da temperatura de alimentação também acarreta em temperaturas de equilíbrio mais elevadas.

Evidencia-se também que a reação é exotérmica para razões molares de O_2 , superiores a 0.5 na alimentação, em toda a faixa de temperatura analisada. A elevada exotermicidade da reação de reforma oxidativa é uma de suas principais vantagens e é enfatizada por diversos trabalhos (Recupero *et al.*, 1998; Sokolovskii *et al.*, 1998; Dias e Assaf, 2004; Lutz *et al.*, 2004; Rabe *et al.*, 2005; Shamsi e Spivey, 2005; Enger *et al.*, 2008 e Tanaka *et al.*, 2009).

Com o intuito de facilitar a visualização do efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio foram elaboradas as Figuras 7.12 (a) e (b). As Figuras 7.12 (a) e (b) apresentam o efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio calculadas para a temperatura inicial

constante de 1400 K, com uma composição molar de oxigênio variável (Figura 7.12 (a)), e para a composição molar de O_2 constante em 0.5 para temperaturas iniciais variáveis (Figura 7.12 (b)).



Figura 7.11. Temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de oxidação parcial do metano com oxigênio a pressão de 1 atm.



Figura 7.12. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de oxidação parcial do metano com oxigênio para temperatura inicial de 1400 K (a) e para a composição molar O_2/CH_4 de 0.5/1 (b).

Pela analise da Figura 7.12 (a) verificamos claramente que a elevação da pressão acarreta na elevação da temperatura de equilíbrio. Verifica-se ainda que para a faixa de composição molar de O_2 entre 0.5 e 0.75, não se apresenta um diferença significativa entre as temperaturas de equilíbrio calculadas.

Pela analise da Figura 7.12 (b) verificamos que para temperaturas iniciais mais baixas ocorre uma maior diferença entre as temperaturas de equilíbrio para as pressões de 1, 5 e 10

atm. Para temperaturas iniciais superiores a 1400 K não ocorrem diferenças perceptíveis entre as temperaturas de equilíbrio calculadas para as três pressões analisadas.

7.8.3. Oxidação com ar

As simulações realizadas nessa etapa consideram o ar como composto apenas por O_2 e N_2 com uma composição molar de 20% e 80%, respectivamente.

A Figura 7.13 apresenta os resultados obtidos para a reação de reforma oxidativa do metano com ar, pela análise da Figura 7.13 podemos visualizar que ocorre elevação da temperatura de equilíbrio calculada com a elevação da concentração de ar na alimentação. Verifica-se ainda uma elevação da temperatura com a elevação da temperatura inicial do sistema, de forma similar ao que aconteceu com a oxidação com O₂.



Figura 7.13. Temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de oxidação parcial do metano com ar a pressão de 1 atm.

As Figuras 7.14 (a) e (b) apresentam o efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio calculadas para a temperatura inicial constante de 1400 K, com uma composição molar de oxigênio variável, e para a composição molar de O₂ constante em 0.5 para diferentes temperaturas iniciais.

Pela análise da Figura 7.14 (a) podemos verificar que, de forma similar ao que foi verificado com a reação de oxidação com O₂, as temperaturas de equilíbrio determinadas tendem a ser maiores para as maiores pressões, sendo essa diferença diminuída à medida que se eleva a concentração de ar na alimentação.

*Capítulo 7. Análise termodinâmica da oxidação parcial do metano com O*₂ *e com ar para a produção de gás de síntese e de hidrogênio*



Figura 7.14. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de oxidação parcial do metano com ar para temperatura inicial de 1400 K **(a)** e para a composição molar O_2/CH_4 de 0.5/1 **(b)**.

A análise da Figura 7.14 (b) permite verificar que as temperaturas de equilíbrio tendem a ser maiores para as maiores pressões, entretanto para temperaturas de alimentação superiores a 1400 K esse comportamento deixa de ser verificado. Esse comportamento, mais uma vez, foi similar ao observado na reação de oxidação com O₂.

Os dados calculados para as pressões de 1, 5 e 10 atm podem ser visualizados no apêndice 4.

7.8.4. Comparação de resultados para oxidação com ar e com O₂

A Figura 7.15 traz uma comparação entre as reações realizadas utilizando ar e O_2 como agentes oxidantes. As curvas apresentadas foram calculadas para a pressão de 1 atm e são apresentados os resultados obtidos para todas as razões molares O_2/CH_4 avaliadas. Os dados são apresentados como função da razão molar de O_2 na alimentação e da temperatura inicial do sistema.

Pela analise da Figura 7.15 podemos claramente verificar que a utilização de O₂ puro acarreta em temperaturas de equilíbrio mais elevadas que as temperaturas de equilíbrio determinadas para as simulações realizadas considerando ar como agente oxidante para razões molares de O₂ na alimentação superiores a 0.5.



Figura 7.15. Comparação entre os resultados obtidos para as simulações realizadas utilizando ar e oxigênio como agentes oxidantes na reação de oxidação parcial para a pressão de 1 atm.

Para as razões molares O_2/CH_4 de 0.1/1 e de 0.25/1, a temperatura final determinada para os sistemas simulados considerando ar como agente oxidante são menores do que as determinadas para os sistemas simulados considerando O_2 como agente oxidante para temperaturas iniciais de até 1000 K, após essa temperatura, as temperaturas de equilíbrio para os sistemas com ar se tornam mais elevadas que as dos sistemas simulados com O_2 .

A diminuição da temperatura de equilíbrio para as simulações realizadas com ar esta associada com a presença do nitrogênio no sistema reacional. Percebe-se que a medida que se eleva a concentração de N_2 se eleva a diferença entre as temperaturas de equilíbrio determinadas para as reações de oxidação com O_2 e com ar. Esse efeito conforme discutido por Supat *et al.* (2003) e por Enger *et al.* (2008) é interessante para evitar pontos quentes dentro do reator devido a elevada exotermicidade da reação de oxidação parcial do metano.

Analisando os dados obtidos para temperatura de 1600 K, com uma razão molar O_2/CH_4 de 1/1, verificamos que a presença do nitrogênio é responsável por abaixar a temperatura da reação de 3476.89 K, da reação de oxidação com O_2 , para 2598.61 K da

reação de oxidação com ar, ou seja, uma redução de aproximadamente 878 K na temperatura do sistema.

7.8.5. Comparação com dados experimentais: Maximização da entropia

Nessa seção os dados calculados pelo presente trabalho utilizando a metodologia de maximização da entropia serão comparados com dados experimentais com o intuito de verificar a previsibilidade da metodologia aplicada frente a dados reais de perfis de temperatura para a reação de oxidação parcial do metano.

Dados de perfil de temperatura para a reação de oxidação parcial do metano com ar e com O₂ foram obtidos em Yaying *et al.* (2000). Yaying *et al.* (2000) analisaram a reação de reforma oxidativa do metano utilizando O₂ ou ar como agentes oxidantes. Os experimentos foram realizados em um reator de leito fixo, com catalisador empregando níquel, com uma razão molar CH_4/O_2 de 2/1 e a pressão atmosférica.

A temperatura inicial de reação utilizada para a oxidação com O_2 foi de 580 °C (853.15 K), e já para a oxidação com ar foi de 646 °C (919.15 K). As temperaturas de equilíbrio determinadas por eles, e as calculadas pelo presente trabalho, bem como os desvios percentuais calculados, podem ser visualizados na Tabela 7.4.

Tabela 7.4. Comparação das temperaturas de equilíbrio calculadas pela metodologia de maximização da entropia para as reações de oxidação com O_2 e com ar com os dados experimentais de Yaying *et al.* (2000).

Agente oxidante	<i>T</i> _{<i>i</i>} (K)	$T_f^{exp}(\mathbf{K})$	$T_f^{calc}(\mathbf{K})$	Desvio (%)*
O ₂	853.15	1167.15	1172.17	0.56
Ar	919.15	1093.15	1110.97	2.17

Legenda: T_i temperatura inicial de reação; T_f^{exp} temperatura final experimental determinada por Yaying *et al.* (2000); T_f^{calc} temperatura final calculada pela metodologia de maximização da entropia; **Desvio* (%) = $\frac{(T_f^{calc} - T_f^{exp})}{T_f^{exp}}$. 100%.

Pela análise da Tabela 7.4 podemos verificar que a metodologia de maximização da entropia para sistemas com pressão e entalpia constantes apresentou boa capacidade de predição para as temperaturas finais da reação de reforma oxidativa do metano, tanto utilizando O₂, como usando ar como agente oxidante.

7.8.6. Comparação com dados simulados: Maximização da entropia

A Figura 7.16 apresenta uma comparação entre os dados obtidos no trabalho de Reyes et al. (2003) calculados para um reator adiabático (isentálpico) de reforma oxidativa, e os dados calculados pelo presente utilizando a metodologia de maximização da entropia.



Figura 7.16. Comparação entre os dados simulados de Reyes et al. (2003) para as temperaturas de equilíbrio na reação de reforma oxidativa do metano com O_2 (\diamond) e ar (\bullet) e os dados calculados pelo presente trabalho utilizando a metodologia de maximização da entropia para a reforma oxidativa do metano com O_2 (...) e ar (--).

As simulações foram realizadas com uma razão molar O_2/CH_4 constante de 0.5/1, e a uma pressão também constante de 1 atm, a temperatura foi variada entre 573.15 e 873.15 K, as simulações foram realizadas considerando o uso de O_2 e de ar como agente oxidante. Como podemos visualizar na Figura 7.16, os dados calculados no trabalho de Reyes et al. (2003) estão em perfeita concordância com os dados calculados pelo presente trabalho, tanto considerando o uso de O_2 , como o uso de ar como agentes oxidantes.

7.9. CONCLUSÕES

Por meio das simulações realizadas através da metodologia de minimização da energia de Gibbs, pode-se verificar que a reação de oxidação parcial do metano se mostrou mais hábil para a produção de gás de síntese do que para a produção de hidrogênio, devido a baixa razão molar H₂/CO obtida no produto. As melhores condições determinadas para a produção de gás de síntese foram: temperaturas elevadas (superiores a 1200 K), razões molares O₂/CH₄ intermediárias (0.5/1) e pressão atmosférica. Nessas condições, a razão molar H₂/CO do produto foi próxima de 2.0, e as produtividades de H₂ e de CO foram elevadas.

A produção de H_2 foi favorecida para baixas razões molares de O_2 na alimentação nos sistemas simulados possibilitando a formação de coque, mas essas condições não se mostraram interessantes uma vez que foi verificada a formação de coque no sistema.

O desenvolvimento e uso de catalisadores que inibam a formação de $C_{(s)}$ se mostrou interessante, pois para esse tipo de sistema a termodinâmica evidenciou que a razão molar H_2/CO do produto próxima de 2 é alcançada com condições de reação mais brandas.

A comparação com os dados experimentais permitiu verificar que os dados simulados estão em adequação com experimentos obtidos na literatura. A comparação com dados simulados permitiu verificar a boa adequação dos dados simulados pelo presente trabalho com dados simulados por outros trabalhos obtidos na literatura.

A metodologia de maximização da entropia permitiu verificar que a reação pode ser autotérmica para razões molares O_2/CH_4 iguais ou superiores a 0.5, tanto para a reação de oxidação com oxigênio, como para com ar.

As reações simuladas com O₂ mostraram possuir temperaturas finais mais elevadas do que as reações simuladas com ar. A comparação dos dados simulados com dados experimentais para as temperaturas finais demonstraram que a metodologia de maximização da entropia apresentou boa capacidade preditiva tanto para as reações simuladas com oxigênio como para as reações simuladas com ar. As metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia, aplicadas ao cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de oxidação parcial do metano se mostraram de fácil aplicação no software GAMS[®]23.1 na forma de programações não lineares.Além disso, o método mostrou ser bastante robusto e rápido em todos os casos analisados.

7.10. REFERÊNCIAS

- Aasberg-Petersen, K.; Christensen, T. S.; Nielsen, C. S.; Dybkjaer, I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. *Fuel Processing Technology*, 83 (2003) 253-261.
- Ávila-Neto, C. N.; Dantas, S. C.; Silva, F. A.; Franco, T. V.; Romanielo, L. L.; Hori, C. E.; Assis, A. J. Hydrogen production form methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1 (2009) 205-215.
- Chao, Y.; Huang, C. T.; Lee, H. M.; Chang, M. B. Hydrogen production via partial oxidation of methane with plasma assisted catalysis. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 664-671.
- Claridge, J. B.; Green, M. L. H.; Tsang, S. C.; York, A. P. E.; Ashcroft, A. T.; Battle, P. D. A study of carbon deposition on catalysts during the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Catalysis Letters*, 22 (1993) 299-305.
- Corbo, P.; Migliardini, F. Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 55-66.
- Dal Santo, V.; Mondelli, C.; De Grandi, V.; Gallo, A.; Recchia, S.; Sordelli, L.; Psaro, R. Suported Rh catalysts for methane partial oxidation preparaded by OM-CVD of Rh (acac)(CO₂). *Applied Catalysis A: General*, 346 (2008) 126-133.
- De Groote, A. M.; Froment, G. F. Simulation of the catalytic partial oxidation of methaneto synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*, 138 (1996)245-264.

- Dias, J. A. C.; Assaf, J. M. Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 106-110.
- Dong, W. S.; Jun, K. W.; Roh, H. S.; Liu, Z. W.; Park, S. E. Comparative study on partial oxidation of methane over Ni/ZrO₂, Ni/CeO₂ and Ni/Ce-ZrO₂ catalysts. *Catalysis Letters*, 78 (2002) 1-4.
- Enger, B. C.; Lodeng, R.; Holmen, A. A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reactions mechanisms over transition metals catalysts. *Applied Catalysis A: General.*, 346 (2008) 1 -27.
- Feio, L. S. F.; Hori, C. E.; Mattos, L. V.; Zanchet, D.; Noronha, F. B.; Bueno, J. M. C. Partial oxidation and autothermal reforming of methane on Pd/CeO₂-Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 183-192.
- Freni, S.; Galogero, G.; Cavallaro, S. Hydrogen production from methane through catalytic partial oxidation reactions. *Journal of Power Sources*, 87 (2000) 28-38.
- Hong, X.; Wang, Y. Partial oxidation of methane to syngas catalyzed by a nickel nanowire catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 18 (2009) 98-103.
- Horn, R.; Williams, K. A.; Degenstein, N. J.; Schmidt, L. D. Syngas by catalytic partial oxidation of methane on rhodium: Mechanistic conclusions from spatially resolved measurements and numerical simulations. *Journal of Catalysis*, 242 (2006) 92-102.
- Ji, Y.; Li, W.; Xu, H.; Chen, Y. Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni/γ-Al₂O₃ catalyst in a fluidized bed. *Applied Catalysis A: General*, 213 (2001) 25-31.
- Koh, A. C. W.; Chen, L.; Leong, W. K.; Johnson, B. F. G.; Khimyak, T; Lin, J. Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickelcobalt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 725-730.
- Kusakabe, K.; Sotowa, K. I.; Eda, T.; Iwamoto, Y. Methane steam reforming over Ce-ZrO2supported noble metals catalysts at low temperature. *Fuel Processing Technology*, 15 (2004) 319-326.

- Lanza, R.; Canu, P.; Jaras, S. G. Partial oxidation of methane over Pt-Ru bimetallic catalyst for syngas production. *Applied Catalysis A: General*, 348 (2008) 221-228.
- Lutz, A. E.; Bradshaw, R. W.; Bromberg, L.; Rabinovich, A. Thermodynamic analysis of hydrogen production by partial oxidation reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 29 (2004) 809-816.
- Mattos, L. V.; de Oliveira, E. R.; Resende, P. D.; Noronha, F. B.; Passos, F. B. Partial oxidation of methane on Pt-Ce-ZrO2 catalysts. *Catalysis Today*, 77 (2002) 245-256.
- Meng, F.; Chen, G.; Wang, Y.; Liu, Y. Metallic Ni monolith-Ni/MgAl₂O₄ dual bed catalysts for the autothermal partial oxidation of methane to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 8182-8190.
- Ostrowski, T.; Giroir-Fendler, A.; Mirodatos, C.; Mleczko, L. Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed bed and fluidized bed membrane reactors: Part I: A modeling approach. *Catalysis Today*, 40 (1998) 181-190.
- Ozdemir, H.; Oksuzomer, M. A. F.; Gurkaynak, M. A. Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H₂/CO ratio and carbon deposition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12147-12160.
- Pantu, P.; Gavalas, G. R. Methane partial oxidationon Pt/CeO2 and Pt/Al2O3 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 223 (2002) 253-260.
- Rabe, S.; Truong, T. B.; Vogel, F. Low temperature catalytic partial oxidation of methane for gas-to-liquid applications. *Applied Catalysis A: General*, 292 (2005) 177-188.
- Rabenstein, G.; Hacker, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam reforming, partial oxidation and combined autothermal reforming: A thermodynamic analyses. *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1293-1304.
- Recupero, V.; Pino, L.; Di Leonardo, R.; Lagana, M.; Maggio, G. Hydrogen generator, via catalytic partial oxidation of methane for fuel cells. *Journal of Power Sources*, 71 (1998) 208-214.

- Reyes S.C., Sinfelt J.H., Feeley J.S. Evolution of processes for synthesis gas production: Recents developments in an old technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 42(2003) 1588-1597.
- Shamsi, A.; Spivey, J. J. Partial oxidation of methane on Ni-MgO catalysts supported on metal foams. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44 (2005)7298-7305.
- Sokolovskii, V. D.; Coville, N. J.; Parmaliana, A.; Eskendirov, I.; Makoa, M. Methane partial oxidation. Challenge and perspective. *Catalysis Today*, 42 (1998) 191-195.
- Supat, K.; Kruapong, A. Chavadej, S.; Lobban, L. L.; Mallinson, R. G. Synthesis gas production from partial oxidation of methane with air in AC electric gas discharge. *Energy & Fuels*, 17 (2003) 474-481.
- Tanaka, H.; Kaino, K.; Okumura, K.; Kizuka, T.; Tomishige, K. Catalytic performance and characterization of Rh-CeO₂/MgO catalysts for the catalytic partial oxidation of methane at short contact time. *Journal of Catalysis*, 268 (2009) 1-8.
- Vernon, P. D. F.; Green, M.L.H.; Cheetham, A. K.; Ashcroft, A. T. Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon dioxide as an oxidizing agent for methane conversion. *Catalysis Today*, 13 (1992) 417-426.
- Wang, W. Thermodynamic analysis of glycerol partial oxidation for hydrogen production. *Fuel Processing Technology*, 91 (2010) 1401-1408.
- Wang, W.; Wang, Y. Thermodynamic analysis of hydrogen production via partial oxidation of ethanol. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5035-5044.
- Yaying, J.; Wenzhao, Li.; Yanxin, C.; Chunying, Y.; Fengyun, Y.; Hengyong, X. Partial oxidation of methane with air or O₂ and steam to synthesis gas over a Ni-based catalyst. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 9 (2000) 291-303.
- York, A. P. E.; Xiao, T.; Green, M. L. H. Brief overview of partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis*, 22 (2003) 345-358.
- Zhu, J.; Zhang, D.; King, K. D. Reforming of CH₄ by partial oxidation: Thermodynamic and kinetic analyses. *Fuel*, 80 (2001) 899-905.

8. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO POR MEIO DA REAÇÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO

8.1. RESUMO

Nesse capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica da reação de reforma autotérmica do metano, incluindo os principais aspectos e características operacionais desse processo. O equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de reforma autotérmica do metano foi calculado utilizando à metodologia descrita no Capítulo 5. A análise dos resultados obtidos, através da metodologia de minimização da energia de Gibbs permitiu verificar que as melhores condições para a produção de H₂ foram: temperaturas elevadas, superiores a 1200 K, a pressão de 1 atm e com razões molares de O₂ baixas ou intermediárias na alimentação, e razões molares de H_2O elevadas, nessas condições a produção de coque foi inibida e a produtividade de H_2 foi elevada. Já para a produção de gás de síntese as melhores condições determinadas foram: temperaturas acima de 1400 K, pressão de 1 atm e razão molar O₂/CH₄ elevadas, e razões molares baixas de H₂O nessa condição a produção de coque foi inibida e a razão molar H_2/CO do produto esteve próxima de 2. A comparação com dados experimentais e simulados por outros trabalhos da literatura permitiram validar a metodologia de minimização da energia de Gibbs. Os resultados obtidos através da metodologia de maximização da entropia permitiram verificar que para razões molares de O₂ maiores que 0.5 a reação se mostrou autotérmica para toda a faixa de temperatura analisada, o mesmo comportamento foi observado na reação de oxidação realizada com ar, embora as temperaturas de equilíbrio determinadas para esses sistemas tenham sido menores, demonstrando a capacidade do ar de evitar picos de temperatura no reator. A validação com dados experimentais permitiu verificar a boa adequação da metodologia de maximização da entropia para determinação de temperaturas de equilíbrio nesse tipo de sistema. As metodologias empregadas, bem como o solver CONOPT2 aplicado no software GAMS[®] 23.1 se mostraram rápidos e eficazes para a solução dos problemas propostos, com tempos computacionais inferiores a 1 s em todos os casos analisados.

Palavras Chave: Reforma autotérmica, Minimização da energia de Gibbs, Maximização da entropia, GAMS.

8.2. REFORMA AUTOTÉRMICA

A reação de reforma autotérmica consiste na junção das reações de oxidação parcial e de reforma a vapor. Para isso, o vapor e o oxidante são alimentados com o combustível em um reator catalítico. A reação endotérmica de reforma a vapor e a reação exotérmica de oxidação parcial passam a ocorrer simultaneamente, de forma que a necessidade de injeção de energia no sistema se torna nula, ou diminui de forma considerável, em relação ao processo de reforma a vapor convencional.

As principais reações relacionadas ao processo de reforma autotérmica do metano são uma combinação das reações apresentadas para os processos de reforma a vapor e de reforma oxidativa. Segundo Aasberg-Petersen *et al.* (2003), as três principais reações relacionadas ao processo de reforma autotérmica são:

$$CH_4 + 1.5O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2O$$
 (8.1)

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$$
 (8.2)

$$H_2O + CO \leftrightarrow CO_2 + H_2 \tag{8.3}$$

A reação de reforma absorve parte do valor gerado pela reação de oxidação, nesse método, menos vapor d'água precisa ser alimentado em comparação com o processo de reforma convencional.

Esse processo foi desenvolvido por Haldor e Topsoe na década de 50. Segundo Peña *et al.* (1996) e Behroozsarand *et al.* (2009) a principal vantagem do processo de reforma autotérmica é a facilidade de controle da razão H_2/CO na saída do reator, pelo ajuste das razões molares H_2O/CH_4 e O_2/CH_4 na alimentação.

Christensen e Primdahl (1994) ressaltam que o processo de reforma autotérmica é extremamente interessante para produção de hidrogênio, devido ao fácil controle da relação molar H_2/CO . Souza e Schmal (2005) realizaram vários testes com catalisadores de platina para a reação de reforma autotérmica, segundo eles, a relação $H_2/CO=2$ é obtida quando uma relação O_2/CH_4 de 1:1 é utilizada na alimentação.

Os catalisadores utilizados para promover a reação de reforma autotérmica são os mesmos utilizados na reação de reforma a vapor e na reação de OPC, principalmente os baseados em Ni, Pt, Pd, Rh, Ru e Ir (Dias e Assaf, 2004).

Segundo De Groote e Froment (1996), como a energia gerada na reação de oxidação parcial é absorvida pela reação de reforma a vapor, existe a tendência de diminuição de temperatura do reator, e consequentemente ocorre o favorecimento da reação de *Water-Gas-Shift*, que consome o monóxido de carbono e produz mais hidrogênio.

Em geral, existem dois tipos de sistemas de reforma autotérmica. O primeiro é compacto e normalmente é utilizado em células a combustível. Esse sistema possui apenas um leito catalítico, no qual as reações de combustão e de reforma a vapor ocorrem simultaneamente. O segundo tipo possui duas seções separadas, na primeira seção, a oxidação parcial não catalítica ocorre utilizando um *burner*, a reação de reforma a vapor, ocorre no leito catalítico. Esse tipo de sistema é mais utilizado em processos GTL (Zahedi nezhad *et al.*, 2009).

Um esquema do segundo tipo de reator é apresentado por Aaesberg-Petersen *et al.* (2003) e por Zahedi nezhad *et al.* (2009) e é apresentado na Figura 8.1.



Figura 8.1. Reator de reforma autotérmica (Fonte: Zahedi nezhad et al., 2009).

8.2.1. Catalisadores e meios de suporte para reação de reforma autotérmica

Ayabe *et al.* (2003) avaliaram a reação de reforma autotérmica do metano em diferentes catalisadores suportados em Al₂O₃. Eles encontraram elevadas taxas de conversão de metano, em temperaturas superiores 700°C, foram obtidas conversões superiores a 100%. Para os vários catalisadores metálicos testados, eles obtiveram a seguinte relação para a atividade dos catalisadores: Rh > Pd > Ni >Pt> Co.

A relação de atividade dos catalisadores fica de acordo com a relação seqüencial apresentada para a reação de reforma a vapor do metano. Ayabe *et al.* (2003) evidenciam ainda que a presença de oxigênio e de vapor d'água, no sistema pode estar relacionada com perda de atividade catalítica, principalmente quando o sistema se encontra em baixas temperaturas.

Cai *et al.* (2008) avaliaram a promoção do catalisador de Níquel suportado em alumina com Ce. Eles observaram elevação das taxas de conversão de CH_4 principalmente para o catalisador Ni/Ce₃₀Al₇₀O₈.

Gao *et al.* (2008) avaliaram a reação de reforma autotérmica do metano em um reator de leito fluidizado, com uma catalisador baseado em sílica (CeO₂-ZrO₂/SiO₂). Eles observaram elevadas taxas de conversão de metano e boa seletividade.

A Tabela 8.1 mostra um breve resumo de dados dos catalisadores e suportes utilizados para promover a reação de reforma autotérmica do metano, bem como as faixas de temperatura e de pressão ótimas de operação e as reações favorecidas e desfavorecidas por cada catalisador. Um dos efeitos mais procurados para os catalisadores é a diminuição ou eliminação da formação de coque, esse efeito foi conseguido e demonstrado por alguns autores, conforme descrito a seguir.

Catalisador/ Suporte	Razão molar	Faixa de Temperatura	Faixa de Pressão	Reações favorecidas	Reações desfavorecidas	Fonte
Ni-Al ₂ O ₃	2:1 (O ₂ /CH ₄) 0-1.5:1 (H ₂ O/CH ₄)	300-850°C	1 atm	Elevadas conversões de CH4 e elevada produção de H2WGS ocorre em temperaturas inferiores a 650 °C	Formação de Coque	Ayabe <i>et al.</i> (2003) e Cai <i>et</i> <i>al.</i> (2008)
Rh-Al ₂ O ₃	1:1 (CH ₄ /H ₂ O) 1:2 (CH ₄ /O ₂)	800-900 °C	1 atm	Elevadas conversões de CH4	-	Li et al. (2004)
Pt/ZrO ₂ /Al ₂ O ₃	0.25-2:1 (O ₂ /CH ₄) 0.5:1 (H ₂ O/CH ₄)	400-900 °C	1 atm	Elevadas conversões de CH4, Elevadas produções de CO e de H2e Relação molar H2/CO próxima de 2	Elevada resistência a formação de Coque	Souza e Schmal (2005)
Pt/CeZrO ₂	0.5:1 (O ₂ /CH ₄) 0.2-0.6:1 (H ₂ O/CH ₄)	200-800 ° C	1 atm	Relação molar H ₂ /CO próxima de 2	-	Ruiz et al. (2008)
Pd-Ag	0.17- 0.30:1(O ₂ /CH ₄) 2.1-3.0:1 (H ₂ O/CH ₄)	500-600 °C	22-24 atm	Elevadas conversões de CH4 e elevados rendimentos de H2	Formação de coque	Chen <i>et al.</i> (2007)
Ni/ CeO2-Al2O3	0.5:1(O2/CH4) 2.5:1 (H ₂ O/CH ₄)	650-850 °C	1 atm	Elevadas conversões de CH4, razão molar H2/CO próxima de 2	WGS, a altas temperaturas	Cai et al. (2008)

Tabela 8.1. Principais catalisadores e condições operacionais para a reação de reforma autotérmica do metano.

-

8.2.2. Utilização da minimização da energia de Gibbs para análise termodinâmica da reação de reforma autotérmica

A reação de reforma autotérmica do glicerol foi termodinamicamente avaliada por Wang *et al.* (2009) visando a produção de H₂, as melhores condições de reação determinadas por eles foram: temperaturas entre 900 e 1000 K, razões molares H₂O/CH₄ entre 9/1 e 12/1 e razões molares O₂/CH₄ entre 0/1 e 0.4/1. A metodologia de minimização da energia de Gibbs foi realizada utilizando o software CHEMCAD versão 5.

A reação de reforma autotérmica do etanol visando a produção de H₂ foi analisada por Rabenstein e Hacker (2008), para os cálculos de minimização da energia de Gibbs, eles utilizaram o software ASPEN TECHTM. Os autores verificaram que é possível se operar esse tipo de sistema com baixa formação de coque para temperaturas superiores a 500°C a pressão atmosférica.

A reação de reforma autotérmica do metano visando a produção de H₂ foi avaliada por Seo *et al.* (2002), para isso eles utilizaram o software ASPEN PLUSTM. As condições ótimas por eles determinadas foram: razão molar ar/CH₄ de 0.29/1 e razão molar H₂O/CH₄ de 0.35/1, a temperatura do reator foi de 800°C.

A reação de reforma autotérmica do metano também foi avaliada por Li *et al.* (2008), os resultados obtidos por eles evidenciaram que a eliminação da formação de coque se deu para razões molares O_2/CH_4 superiores a 0.4/1 ou para razões molares H_2O/CH_4 superiores a 1.2, sempre com temperaturas superiores a 700 °C. Os cálculos foram realizados com o software CHEMCAD versão 5.

8.3. METODOLOGIA

A análise termodinâmica baseada na minimização da energia de Gibbs e na maximização da entropia do sistema foi realizada para a reação de reforma autotérmica do metano de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 5.

As simulações realizadas através da metodologia de minimização da energia de Gibbs foram comparadas com dados experimentais na seção 7.6 para a conversão percentual de CH₄, para a razão molar H₂/(CO+CO₂) no produto, para as frações molares de H₂ e de CO, e para a razão molar H₂/CO também no produto formado. Os dados experimentais utilizados são provenientes de Dias e Assaf (2004), Ayabe *et al.* (2003) e Ruiz *et al.* (2008).

Com o intuito de validar a metodologia de cálculo para a minimização da energia de Gibbs, os dados calculados pelo presente trabalho foram comparados com dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs obtidos por Ayabe *et al.* (2003) e Ávila – Neto *et al.* (2009) na seção 8.7.

Os resultados obtidos através da metodologia de maximização da entropia foram comparados com dados experimentais referentes a perfis térmicos de reatores obtidos nos trabalhos de Hoang *et al.* (2006) e Simeone *et al.* (2008).

8.4. RESULTADOS OBTIDOS PARA A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

8.4.1. Composição de equilíbrio

A Figura 8.2 (a) apresenta o número de mols de H_2 produzidos para os processos simulados possibilitando a formação de coque a uma pressão de 1 atm, com uma razão molar H_2O/CH_4 de 1/1, em diferentes temperaturas e razões molares O_2/CH_4 variando entre 0.10/1 e 1/1.

Pela análise da Figura 8.2 (a) pode-se verificar que a elevação da razão molar de O_2 na alimentação acarreta na diminuição da produção de H2 no sistema.

A Figura 8.2 (b) traz o número de mols de CO produzidos, pela análise da Figura 8.2 (b) pode-se verificar que ocorre elevação do número de mols de CO produzidos com a elevação da temperatura de reação, esse comportamento foi verificado nos experimentos realizados por Souza e Schmal (2005), ao realizar a reação de reforma autotérmica do metano utilizando um catalisador de platina (Pt/ZrO₂/Al₂O₃) em um reator de leito fixo operando a pressão atmosférica.

Também verifica-se que a elevação da concentração molar de O_2 na alimentação acarretou na elevação da produção de CO até a razão molar O_2/CH_4 de 0.75/1, acima disso, o acréscimo de O_2 acarretou na diminuição da produção de CO.



Figura 8.2. (a) Número de mols de H₂; **(b)** número de mols de CO; **(c)** número de mols de C_(s); e **(d)** conversão de CH₄, determinados para reação de reforma autotérmica do metano. Valores simulados considerando a possibilidade de formação de coque a pressão de 1 atm e com uma razão molar H₂O/CH₄ constante de 1/1.

Na Figura 8.2 (c) pode-se observar o comportamento da formação de coque para os sistemas simulados com uma razão molar H_2O/CH_4 constante de 0.5/1. Analisando essa figura verifica-se que a inibição total da formação de coque não é alcançada apenas para razões molares O_2/CH_4 de 0.1/1. Verifica-se ainda que a formação de coque apresente a tendência de ser inibida em temperaturas mais baixas, quando razões molares de O_2 mais elevadas na alimentação são utilizadas na alimentação.

Por exemplo, quando a razão molar O_2/CH_4 de 0.25/1 são utilizadas na alimentação, a inibição da formação de coque se dá a temperatura de 1200 K, já para razão molar O_2/CH_4 de 0.5/1 se dá a temperatura de 1000 K.

A Figura 8.2 (d) mostra o comportamento da conversão de metano para a pressão de 1 atm, e para uma razão molar H_2O/CH_4 constante de 1/1. Pela análise da Figura 8.2 (d) podemos verificar que a conversão de metano tende a se elevar com a elevação da temperatura e com a elevação da razão molar de O_2 na alimentação.

A elevação da conversão de metano à medida que se eleva a razão molar de O_2 na alimentação durante a reação de reforma autotérmica do metano também foi verificada nos experimento realizados por Chang *et al.* (2010).

8.4.2. Efeito da formação de C_(s)

A Figura 8.3 (a) apresenta uma comparação entre os dados simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque no que se refere ao numero de mols de H_2 produzidos, os dados só apresentaram diferença significativa para as razões molares $H_2O/O_2/CH_4$ de 0.5/0.1/1, para as demais razões molares não foram observadas diferença significativa e por isso os dados não serão demonstrados.

Podemos verificar que de forma geral, o número de mols de H₂ produzidos tende a ser maior para os sistemas simulados possibilitando a formação de coque. Esse comportamento também foi verificado para as reações de reforma a vapor e oxidação parcial, analisadas anteriormente, e esta associado com a ocorrência da reação de decomposição do metano no sistema simulado possibilitando a formação de coque.

A Figura 8.3 (b) traz uma comparação entre os dados simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque para o número de mols de CO produzidos. Os dados aqui apresentados são referentes as razões molares $H_2O/O_2/CH_4$ de 0.5/0.1/1, pois esses dados foram os que apresentaram diferença significativa de comportamento.

Analisando a Figura 8.3 (b) podemos verificar que o número de mols de CO produzido tende a ser maior para os sistemas simulados impossibilitando a formação de coque, esse comportamento é mais perceptível para as temperaturas de reação mais baixas.



Figura 8.3. (a) Número de mols de H₂, **(b)** número de mols de CO produzidos, **(c)** conversão percentual de CH₄, para os processos simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque a pressão de 1 atm, para as razoes molares $H_2O/O_2/CH_4$ de 0.5/0.1/1.

A Figura 8.3 (c) apresenta uma comparação entre os dados simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque para a conversão percentual de CH₄ calculada. Pela análise dessa figura verifica-se que a conversão de metano diminui para a simulação realizada impossibilitando a formação de coque. Esse comportamento, mais uma vez, é similar ao observado para a reação de reforma a vapor e de oxidação parcial do metano. A diminuição da conversão de CH₄ para os sistemas simulados impossibilitando a formação de coque está associado com a impossibilidade de ocorrer a reação de decomposição do metano.

8.4.3. Efeito da pressão

A Figura 8.4 (a) apresenta o efeito da elevação da pressão do sistema sobre a formação de H₂ para uma pressão constante de 1 atm e para uma razão molar $O_2/H_2O/CH_4$ também constante de 0.5/1/1. Analisando a Figura 8.4 pode-se verificar que a elevação da pressão tende a diminuir a formação de H₂ no sistema, esse comportamento é similar ao visualizado para as reações de reforma a vapor e de reforma oxidativa apresentados nos Capítulos 6 e 7 respectivamente.

Na Figura 8.4 (b) é apresentado o comportamento da elevação da pressão sobre as taxas de formação de CO, pela análise dessa figura verifica-se que a elevação da pressão desfavorece a formação de CO, esse comportamento foi observado para toda a faixa de temperatura avaliada, conforme pode ser visualizado na região em destaque na figura.

A Figura 8.4 (c) mostra o efeito da pressão sobre as taxas de formação de coque para os sistemas simulados com uma razão molar $H_2O/O_2/CH_4$ de 0.5/0.1/1, essa razão molar foi escolhida, pois foi a que apresentou diferenças mais significativas para o número de mols de C_(s) formados. Pela análise da Figura 8.4 (c) verificamos que o número de mols de C_(s) formados tende a diminuir com a elevação da pressão do sistema, esse comportamento foi similar ao apresentado para as reações de reforma a vapor do metano e para a reação de oxidação parcial do metano.

A Figura 8.4 (d) demonstra o efeito da pressão sobre a conversão percentual de CH_4 para uma razão molar $H_2O/O_2/CH_4$ constante de 1/0.5/1. Pela análise dessa figura podemos verificar que a conversão de metano é influenciada negativamente pela elevação da pressão do sistema, esse comportamento também foi verificado para a reação de reforma a vapor e para a reação de oxidação parcial do metano.

Os dados para a conversão de O_2 não serão apresentados, pois a conversão foi sempre de aproximadamente 100%, resultado similar ao observado por Halabi *et al.* (2008) que realizaram a modelagem matemática de um reator de leito fixo em pequena escala considerando a cinética da reação e pelos experimentos realizados por Choudhary *et al.* (2005).



Figura 8.4. Efeito da pressão sobre(**a**) o número de mols de H₂calculada para uma razão molar H₂O/O₂/CH₄ de 1/0.5/1, (**b**) o número de mols de CO calculada para uma razão molar H₂O/O₂/CH₄ de 1/0.5/1, (**c**) o número de mols de C_(s)calculada para uma razão molar H₂O/O₂/CH₄ de 1/0.1/1, e (**d**) a conversão percentual de CH₄calculada para uma razão molar H₂O/O₂/CH₄ de 1/0.5/1.

8.4.4. Efeito da razão molar H₂O/CH₄

A Figura 8.5 (a) apresenta o comportamento da produção de H_2 como função da inserção de O_2 e de H_2O no sistema reacional. Analisando essa figura verifica-se que o número de mols de H_2 produzido se eleva a medida que acrescentamos água no sistema reacional, esse comportamento também foi observado para os sistemas avaliados para a reação de reforma a vapor do metano. O comportamento da elevação da produção de H_2 com a inserção de H_2O ao sistema reacional também foi observado nos experimentos realizados por Li *et al.* (2004) e Hoang *et al.* (2006).

Já ao se adicionar O_2 , o número de mols de H_2 produzidos tende a diminuir, esse comportamento foi similar ao descrito para a reação de oxidação parcial do metano. Hoang
et al. (2006) também verificaram diminuição da razão molar de H_2 ao se elevar a razão molar de O_2 na alimentação.



Figura 8.5. Efeito das razões molares de H₂O e de O₂na alimentação sobre **(a)**o número de mols de H₂, **(b)** o número de mols de CO, calculados para uma razão molar H₂O/O₂/CH₄ de 1/0.5/1 a pressão de 1 atm.

A Figura 8.5 (b) traz o numero de mols de CO produzidos como função da inserção de O_2 e de H_2O . Pela análise dessa figura pode-se verificar que o número de mols de CO tende a diminuir com a elevação da razão molar de O_2 e de H_2O .

Comportamento similar ao observado pelo presente trabalho, para o efeito da adição de O₂ na alimentação, foi observado por Chen *et al.* (2010), nesse trabalho os autores observaram elevação com posterior queda da produção de CO no sistema a medida que O₂ foi adicionado a alimentação do sistema.

O efeito da adição de água sobre a formação de coque não será discutido, uma vez que a formação de coque só foi observada, para condições de temperaturas mais baixas e com razoes molares O_2/CH_4 de 0.1/1 na alimentação.

Resultados similares aos obtidos pelo presente trabalho foram observados por Chen *et al.* (2010). Neste trabalho os autores verificaram diminuição da formação de $C_{(s)}$ com o aumento da razão molar de H₂O e de O₂ na alimentação e com a elevação da temperatura de reação.

Devido a grande semelhança de comportamento entre os dados simulados para as três razões molares de H₂O, o gráfico mostrando o comportamento da adição de água sobre

as taxas de conversão de metano também foi suprimido. Os resultados obtidos com as simulações são apresentados no Apêndice 5.

8.5. EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR O₂/CH₄ E H₂O/CH₄ NA Alimentação e da temperatura sobre razão molar H₂/ CO do gás de síntese produzido

Conforme discutido anteriormente a relação H_2/CO é uma das características mais importantes do gás de síntese produzido. Devido a isso, nessa parte do capítulo serão avaliados os efeitos da razão molar O_2/CH_4 na alimentação e da temperatura, de forma isolada sobre a razão molar H_2/CO no produto.

8.5.1. Efeito da razão molar O₂/CH₄ e H₂O/CH₄ na alimentação

O efeito da razão molar O_2/CH_4 sobre as razões molares H_2/CO do produto, para as temperaturas de 1000, 1200, 1400 e 1600 K está apresentado na Figura 8.6. Os resultados avaliados foram obtidos para uma pressão de 1 atm e para uma razão molar H_2O/CH_4 constante de 1/1.



Figura 8.6. Razão molar H_2/CO do produto formado como função da razão molar (**a**) O_2/CH_4 e (**b**) H_2O/CH_4 na alimentação, a pressão de 1 atm com razão molar H_2O/CH_4 constante de 1/1.

Pela análise da Figura 8.6 (a) pode-se verificar que a adição de O_2 ao sistema tende a reduzir a razão molar H_2/CO do produto, esse comportamento foi verificado para as quatro temperaturas analisadas. Podemos verificar também que a elevação da temperatura do sistema acarreta na diminuição da razão molar H_2/CO , esse comportamento era esperado uma vez que a elevação da temperatura acarreta também na elevação da produção de CO no sistema.

Verifica-se ainda que a razão molar H_2/CO pode ser facilmente controlada pela adição de O_2 ao sistema. Para a razão molar de O_2/CH_4 de 0.1/1 e para a temperatura de 1400 K, a razão molar H_2/CO no produto foi de 2.90, já para a razão molar O_2/CH_4 de 1/1 na mesma temperatura, a razão molar H_2/CO no produto foi de 2.05.

A Figura 8.6 (b) traz o efeito da adição de água no sistema reacional sobre a razão molar H_2/CO do produto. Pela análise da Figura 8.6 (b) pode-se verificar que a adição de água, primeiro tende a diminuir a razão molar H_2/CO . A partir da razão de 0,9, a adição de H_2O tende a elevar essa razão. Esse comportamento era esperado, pois, conforme descrito nas seções anteriores, para uma razão molar H_2O/CH_4 de 0.5/1 na alimentação, a formação de coque não pode ser completamente inibida, com isso, a formação de H_2 tende a se elevar, pela ocorrência da reação de decomposição do metano.

A medida que se adiciona água, a formação de coque passa a ser inibida e consequentemente a produtividade em CO se eleva, diminuindo assim a razão molar H_2/CO do produto. Posterior a isso a produção de H_2 tende a ser favorecida pela inserção de H_2O ao sistema, levando assim a elevação da razão molar H_2/CO do produto.

Esse comportamento foi verificado nos experimentos realizados por Ruiz *et al.* (2008), os autores associam a elevação da razão molar H_2/CO do gás de síntese produzido a medida que se adiciona água ao sistema, com o favorecimento da reação de reforma a vapor do metano, associado a adição de H_2O do sistema.

Pode-se ainda verificar que quanto mais elevada a temperatura de reação menor a razão molar H_2/CO no produto, esse comportamento foi similar ao observado quando o comportamento da adição de O_2 ao sistema foi avaliado.

8.5.2. Efeito da variação da temperatura

O efeito da variação da temperatura sobre a razão molar H_2/CO é apresentado na Figura 8.7, para uma razão molar constante H_2O/CH_4 de 1/1, e para as cinco razões molares O_2/CH_4 avaliadas. Pela análise dessa figura podemos verificar que a razão molar H_2/CO apresenta a tendência de diminuir, à medida se eleva a temperatura de reação, esse comportamento está de acordo com o observado nos tópicos anteriores. Por essa figura podemos, também, verificar que o efeito da temperatura é mais significativo que o efeito da elevação da razão molar de O_2 na alimentação.

O comportamento de diminuição da razão molar H_2/CO com a elevação da temperatura foi verificado nos experimentos realizados por Cai *et al.* (2008).

Não foi verificada diferença significativa para a variação de pressão do sistema, assim como verificado para as reações de reforma a vapor e de oxidação parcial, e por isso os dados gráficos não serão demonstrados.



Figura 8.7. Razão molar H_2/CO do produto formado como função da temperatura e da razão molar O_2/CH_4 com uma razão molar H_2O/CH_4 na alimentação constante em 1/1 e pressão de 1 atm.

8.6. COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Nessa seção os dados calculados pela minimização da energia de Gibbs serão comparados com dados experimentais referentes à conversão de CH_4 , Fração molar de H_2 e de CO no produto e razão molar $H_2/(CO+CO_2)$.

A Figura 8.8 apresenta a comparação entre os dados experimentais obtidos por Dias e Assaf (2004) e os calculados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs. Nesse trabalho os autores avaliaram o efeito da promoção do catalisador Ni/γ-Al₂O₃ com Pt, Pd e Ir. Como resultado eles observaram elevação das taxas de conversão de metano para os catalisadores que sofreram promoção frente aos catalisadores que não sofreram. Os experimentos foram realizados a pressão de 1 atm.

As condições experimentais utilizadas pelos autores foram: razão molar $CH_4/H_2O/O_2 - 1/4/0.5$, temperaturas entre 600 e 1000 K, a pressão atmosférica. Os dados obtidos com os catalisadores de níquel enriquecidos com Pt e Ir, foram comparados com os resultados obtidos nas simulações.

Pela análise da Figura 8.8 pode-se verificar que os dados experimentais tendem a se aproximar dos dados de equilíbrio calculados a medida que a temperatura do sistema se eleva, esse comportamento foi similar ao observado para as reações de reforma a vapor e oxidação parcial anteriormente discutidas.

A Figura 8.9 apresenta os resultados obtidos para a fração molar de H_2 em comparação com os dados determinados experimentalmente também por Dias e Assaf (2004) para os mesmos catalisadores e as mesmas condições de reação citadas anteriormente.



Figura 8.8. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de CH₄ com dados experimentais como função da temperatura para a reação de reforma autotérmica do metano. Dados experimentais:(\bullet) Dias e Assaf (2004) Pt e (Δ) Dias e Assaf (2004) Ir.

Analisando a Figura 8.9 verifica-se que os valores referentes a fração molar de H₂ experimentais foram inferiores aos calculados pelo presente trabalho, esse comportamento pode estar relacionado com o tempo de reação, uma vez que os dados determinados pelo presente trabalho são referentes a dados de equilíbrio.

O comportamento para a fração molar de CO, que pode ser visualizado na Figura 8.10, foi diferente, pela análise dessa figura pode-se verificar que a fração molar de CO calculada e a obtida para o catalisador de Níquel enriquecido com Pt, apresentaram uma proximidade muito boa, principalmente com a elevação da temperatura de reação, indicando que o catalisador estava operando com conversões perto das de equilíbrio, para esse composto.



Figura 8.9. Comparação dos dados simulados com dados experimentais para a fração molar de H_2 como função da temperatura para a reação de reforma autotérmica do metano.Dados experimentais:(\bullet) Dias e Assaf (2004) Pt e (\Box) Dias e Assaf (2004) Ir.



Figura 8.10. Comparação dos dados simulados com dados experimentais para a fração molar de CO como função da temperatura para a reação de reforma autotérmica do metano. Dados experimentais: Ni (♦), Dias e Assaf (2004) Pt e (□) Dias e Assaf (2004) Ir.

Ao avaliar as Figuras 8.8, 8.9 e 8.10 verifica-se que os dados referentes ao catalisador enriquecido com Pt apresentaram maior proximidade dos dados calculados pela minimização da energia de Gibbs, indicando assim, que esse catalisador estava operando em condições mais próximas das condições de equilíbrio.

A Figura 8.11 novamente apresenta dados para a conversão de CH₄, dessa vez os dados foram obtidos em Ayabe *et al.* (2003). As condições de operação utilizadas por Ayabe *et al.* (2003) foram: pressão atmosférica, com concentrações de CH₄ -16.7%, O_2 - 1.7%, H₂O - 41.6% e N₂ dado pelo balanço. A faixa de temperatura variou entre 300 e 900°C.



Figura 8.11. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de CH₄ com dados experimentais como função da temperatura para a reação de reforma autotérmica do metano. Dados experimentais: (\Box) Ayabe *et al.* (2003).

Os dados experimentais de Ayabe et al. (2003), foram coletados após 1,5 hora de reação, com isso, a reação se aproxima mais das conversões de equilíbrio, conforme podemos visualizar na Figura 8.11, os dados apresentaram uma grande proximidade dos dados calculados pelo presente trabalho, em toda a faixa de temperatura avaliada.

A Figura 8.12 traz a razão molar $H_2/(CO+CO_2)$ determinada experimentalmente por Ayabe *et al.* (2003) e as calculadas pelo presente trabalho, para as mesmas condições reacionais anteriormente citadas. Os dados foram obtidos para diferentes razões molares O_2/CH_4 variando entre 0.1/1 e 1/1, conforme visualizado na Figura 8.12. Novamente, os dados experimentais apresentaram uma excelente correlação com os dados calculados pela metodologia de minimização da energia de Gibbs.

Na Figura 8.13 podemos visualizar o efeito da adição de água sobre a razão molar H_2/CO do produto obtido, para os dados calculados pelo presente trabalho, e dados experimentais obtidos por Ruiz *et al.* (2008). Os experimentos de Ruiz *et al.* (2008) foram realizados utilizando um reator de quartzo, a pressão atmosférica, utilizando um catalisador de platina (Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ -1073). A razão molar H_2O/CH_4 na alimentação variou entre 0.2/1 e 0.6/1, a razão molar O_2/CH_4 e a temperatura foram mantidas fixas em 0.5/1 e em 1073 K respectivamente.



Figura 8.12. Comparação dos dados simulados para a razão molar $H_2/(CO+CO_2)$ com dados experimentais como função da temperatura e da razão molar O_2/CH_4 na alimentação para a reação de reforma autotérmica do metano. Dados experimentais: (\Box), (\Diamond), (\blacktriangle), (\blacklozenge)Ayabe *et al.* (2003).

Pela análise da Figura 8.13, podemos verificar que os dados calculados a partir das simulações realizadas utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs, para a razão molar H_2/CO do produto foi superior a determinada nos experimentos de Ruiz *et al.* (2008) para todas as razoes molares H_2O/CH_4 avaliadas. Esse comportamento pode indicar que os dados obtidos por Ruiz *et al.* (2008) ainda não haviam atingido o estado de equilíbrio.

É interessante verificar que os dados simulados e os dados experimentais apresentaram a mesma tendência, que foi a elevação da razão molar H_2/CO no produto, a medida que se adiciona H_2O na alimentação. Esse comportamento foi associado por Ruiz *et al.* (2008), com o favorecimento da reação de reforma a vapor do metano quando água foi adicionada ao sistema reacional, visto que a reação de reforma a vapor produz um gás de síntese que possui uma razão molar H_2/CO mais elevada.



Figura 8.13. Razão molar H_2/CO como função da razão molar H_2O/CH_4 na alimentação calculada pelo presente trabalho e obtida nos experimentos realizados por Ruiz *et al.* (2008). Razão molar O_2/CH_4 , na alimentação de 0.5/1, Temperatura de reação de 1073 K. Legenda: **Calc**. dados calculados pelo presente trabalho, **Exp**. dados experimentais obtidos por Ruiz *et al.* (2008) utilizando o catalisador Pt/Ce_{0.75}Zr_{0.25}O₂ -1073.

A comparação com dados experimentais permitiu verificar a boa capacidade de predição da metodologia de minimização da energia de Gibbs, frente a dados experimentais obtidos na literatura, para a reação de reforma autotérmica do metano.

8.7. COMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS

Com o intuito de validar a metodologia de cálculo desenvolvida para a reação de reforma autotérmica do metano, os dados calculados pelo presente trabalho foram comparados com dados calculados por trabalhos já publicados na literatura utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs. Os dados foram obtidos em Ávila Neto *et al.* (2009) e em Ayabe *et al.* (2003), os dados foram avaliados como função da temperatura para a conversão percentual de metano, a uma razão molar $CH_4/H_2O/O_2/N_2$ de 1.0/2.5/0.1/2.4. Os dados obtidos na literatura, bem como os dados calculados pelo presente trabalho podem ser visualizados na Tabela 8.3 e na Figura 8.14.

A Tabela 8.4 traz os dados obtidos na literatura e calculados pelo presente trabalho para a razão molar $H_2/(CO+CO_2)$. Os dados da Tabela 8.4 podem ser visualizados na Figura 8.15.

Pela análise dos dados da Tabela 8.4 e da Figura 8.15 pode-se verificar, novamente, que houve uma excelente concordância entre os dados calculados pelo presente trabalho e os obtidos na literatura utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs para a determinação da composição da reação de reforma autotérmica do metano.

Pela análise das Tabelas 8.3 e 8.4 e das Figuras 8.14 e 8.15 podemos verificar que a metodologia de cálculo empregada se mostrou em excelente concordância com as metodologias dos trabalhos encontrados na literatura para a reação de reforma autotérmica do metano.



Figura 8.14. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho e os obtidos por Ávila Neto *et al.* (2009) e por Ayabe *et al.* (2003) para a conversão percentual de CH₄.

Tabela 8.2. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Ayabe *et al.* (2003) e Ávila – Neto *et al.* (2009) para a conversão percentual de metano.

Conversão (%)	573 K		673 K 773 K			873 K			973 K			1073 K			
	Lit.1 Lit.2	Calc. Lit. 1	Lit.2 C	Calc. Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit.1	Lit.2	Calc.
CH ₄	11.53 11.80	11.36 25.38	26.10 24	4.96 49.92	50.10	49.39	82.09	81.60	81.93	98.13	97.20	98.14	99.85	99.70	99.85

Legenda: Lit. 1. Dados determinados por Ávila – Neto *et al.* (2009); Lit.2. Dados determinados por Ayabe *et al.* (2003); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de coque.

Tabela 8.3. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Ayabe *et al.* (2003) e Ávila – Neto *et al.* (2009) para a razão molar $H_2/(CO+CO_2)$.

	H ₂ /(CO+CO ₂)																	
		573 K			673 K			773 K			873 K			973 K			1073 H	K
$CH4H_2O/O_2/N_2$	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit.1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit.1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.
1.0/2.5/0.1/2.4	2.26	2.27	2.24	3.18	3.15	3.17	3.44	3.40	3.43	3.34	3.32	3.32	3.20	3.20	3.19	3.13	3.11	3.11
1.0/2.5/0.3/2.2	1.10	1.11	1.08	2.22	2.21	2.20	2.84	2.83	2.82	2.95	2.93	2.93	2.88	2.88	2.86	2.80	2.79	2.78
1.0/2.5/0.5/2.0	0.69	0.67	0.67	1.66	1.67	1.64	2.38	2.38	2.36	2.60	2.58	2.58	2.55	2.54	2.53	2.47	2.46	2.46
1.0/2.5/1.0/1.5	0.30	0.32	0.31	0.91	0.94	0.93	1.55	1.55	1.56	1.77	1.77	1.76	1.72	1.73	1.71	1.65	1.65	1.64

Legenda: Lit. 1. Dados determinados por Ávila – Neto *et al.* (2009); Lit.2. Dados determinados por Ayabe *et al.* (2003); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de coque.



Figura 8.15. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho e os obtidos por Ávila Neto *et al.* (2009) e por Ayabe *et al.* (2003) para a razão molar $H_2/(CO+CO_2)$.

8.8. RESULTADOS OBTIDOS PARA A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

Nessa seção serão apresentados os dados obtidos através da metodologia de maximização da entropia utilizando oxigênio e ar como agentes oxidantes para a reação de reforma autotérmica do metano. No tópico 8.8.1 serão apresentados os resultados obtidos para o uso de oxigênio e na seção 8.8.2 serão apresentados os resultados obtidos para o uso de ar como agente oxidante.

8.8.1. Reforma autotérmica com oxigênio

A Figura 8.16 traz os resultados obtidos através da metodologia de maximização da entropia para as três razões molares H_2O/CH_4 avaliadas a uma pressão constante de 1 atm. Por esses dados podemos verificar que a temperatura de equilíbrio do sistema tende a se elevar com a elevação da temperatura inicial e da razão molar de O_2 na alimentação.

Outro efeito interessante de se visualizar é que a elevação da razão molar de H_2O na alimentação acarreta na diminuição da temperatura de equilíbrio. Por exemplo, para a razão molar de H_2O de 0.50, com uma temperatura inicial de 1600 K, a temperatura final é de 3216.34 K, já para a razão molar de H_2O de 2.00, temperatura final foi de 2756.97 K, uma redução de aproximadamente 460 K. Esse efeito pode ser visualizado na Figura 8.17.



Figura 8.16. Temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma autotérmica do metano com O₂ a pressão de 1 atm.



Figura 8.17. Efeito da adição de água a temperatura de equilíbrio determinada para a temperatura inicial de 1400 K como função da razão molar O_2/CH_4 na alimentação para a reação de reforma autotérmica realizada com O_2 .

Na Figura 8.17 pode-se claramente visualizar uma diminuição da temperatura de equilíbrio com a elevação da razão molar de água na alimentação. Outro efeito interessante de se observar é que a reação se torna autotérmica para a razão molar de O_2 a partir de 0.50. Para razões molares de O_2 inferiores a 0.5 a reação não é exotérmica.

A Figura 8.18 traz o efeito da elevação da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio para a temperatura inicial de 1400 K com uma razão molar H_2O/CH_4 de 1/1 (Figura 8.18 (a)) e como função da temperatura inicial para uma razão molar $H_2O/O_2/CH_4$ de 1/0.5/1 (Figura 8.18 (b)).



Figura 8.18. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma autotérmica do metano com O_2 para temperatura inicial de 1400 K e razão molar H_2O/CH_4 de 1/1 (a) e para a composição molar $H_2O/O_2/CH_4$ de 1/0.5/1 (b).

Pela análise da Figura 8.18 podemos verificar que a elevação da pressão aumenta a temperatura de equilíbrio do sistema, sendo essa elevação mas significativa para as condições de temperaturas mais baixas. Esse comportamento é similar ao verificado para as reações de reforma a vapor e reforma oxidativa avaliados nos Capítulos 6 e 7 respectivamente.

8.8.2. Reforma autotérmica com ar

A Figura 8.19 apresenta os resultados obtidos para a reação de reforma autotérmica utilizando ar como agente oxidante, para a pressão de 1 atm e com uma razão molar H_2O/CH_4 constante de 1/1.

Pela análise da Figura 8.19 podemos verificar que o comportamento do sistema é muito similar ao observado para a reação de oxidação com O₂, exceto, que o sistema atinge o equilíbrio em temperaturas inferiores as observadas para a reação de reforma autotérmica utilizando O₂, esse comportamento pode ser facilmente visualizado por meio da análise da escala da Figuras 8.19 (oxidação com ar) e 8.16 (oxidação com O₂).



Figura 8.19.Temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma autotérmica do metano com ar a pressão de 1 atm.

A Figura 8.20 traz o efeito da adição de água sobre as temperaturas de equilíbrio atingidas, pela análise da Figura 8.20 podemos verificar que o comportamento dos sistemas simulados com O₂ e com ar, mais uma vez, são muito similares, apresentando diferença apenas para a temperatura de equilíbrio determinada. Mais uma vez, podemos perceber que a adição de água leva a redução da temperatura de equilíbrio do sistema, e que a reação passa a ser realmente autotérmica apenas para razoes molares de O₂ iguais ou superiores a 0.50.

Resultados similares foram observados em experimentos realizados por Simeone *et al.* (2008), que evidenciaram que a adição de água ao sistema reacional leva a diminuição da temperatura de equilíbrio, para a reação de reforma autotérmica do metano.

A Figura 8.21 traz uma comparação para o efeito da pressão, para temperatura inicial constante de 1400 K e razão molar O_2/CH_4 de 1/1 (Figura 8.21 (a)) e para a composição molar $H_2O/O_2/CH_4$ de 1/0.5/1 também constante, como função da temperatura inicial do sistema (Figura 8.21 (b)).



Figura 8.20. Efeito da adição de água a temperatura de equilíbrio determinada para a temperatura inicial de 1400 K como função da razão molar O_2/CH_4 na alimentação para a reação de reforma autotérmica realizada com ar.



Figura 8.21. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma autotérmica do metano com ar para temperatura inicial de 1400 K e razão molar H_2O/CH_4 de 1/1 (a) e para a composição molar $H_2O/O_2/CH_4$ de 1/0.5/1 (b).

Pela análise da Figura 8.21, assim como observado para reação de reforma autotérmica utilizando ar como agente oxidante, pode-se verificar que a elevação da pressão aumenta a temperatura de equilíbrio do sistema. Esse comportamento é similar ao verificado para a reação de reforma oxidativa avaliados nos Capítulo 7, na qual o uso do ar como agente oxidante também foi avaliado. Os dados obtidos para todos esses sistemas podem ser visualizados no Apêndice 5.

8.8.3. Comparação de resultados

A Figura 8.22 traz uma comparação entre as reações de reforma autotérmica do metano realizadas utilizando ar e com oxigênio como agentes oxidantes. As curvas

apresentadas foram calculadas para a pressão de 1 atm para todas as razões molares avaliadas. Os dados são apresentados como função da razão molar de O_2 na alimentação e da temperatura inicial do sistema.

Analisando a Figura 8.22 pode-se verificar que a utilização de O₂ puro acarreta em temperaturas de equilíbrio mais elevadas que as temperaturas de equilíbrio determinadas para as simulações realizadas considerando ar como agente oxidante, sendo essa diferença mais representativa para razões molares de O₂ superiores a 0.5.

Para as razões molares O_2/CH_4 de 0.1/1 e de 0.25/1, as temperaturas de equilíbrio determinadas para os sistemas simulados considerando ar como agente oxidante são menores do que as determinadas para os sistemas simulados considerando O_2 como agente oxidante para temperaturas iniciais de até 1000 K, após essa temperatura, as temperaturas de equilíbrio para os sistemas com ar se tornam mais elevadas que as dos sistemas simulados com O_2 .



Figura 8.22. Comparação entre os resultados obtidos para as simulações realizadas utilizando ar e oxigênio como agentes oxidantes na reação de reforma autotérmica para a pressão de 1 atm.

A diminuição da temperatura de equilíbrio para as simulações realizadas com ar esta associada com a presença do nitrogênio no sistema reacional. Percebe-se que a medida que se eleva a concentração de N_2 se eleva a diferença entre as temperaturas de equilíbrio determinadas para as reações de oxidação com O_2 e com ar.

Por exemplo, para o sistema simulado com uma razão molar O_2/CH_4 de 1/1, com uma temperatura inicial de 1600 K e a pressão de 1 atm, a temperatura de equilíbrio atingida para o sistema simulado com O_2 foi de 3027.43 K, já para o sistema simulado com ar, essa temperatura foi de 2451.41 K, uma redução de 576 K na temperatura final do sistema.

Esse comportamento foi muito parecido com o observado para as reações de oxidação parcial do metano, realizadas com O_2 e com ar, apresentadas no Capítulo 7.

8.8.4. Comparação com dados experimentais para temperaturas de equilíbrio da reação

Dados experimentais referentes a temperatura de equilíbrio foram obtidos em Hoang *et al.* (2006) e em Simeone *et al.* (2008). No trabalho de Simeone *et al.* (2008) a reação de reforma autotérmica do metano é avaliada com uma alimentação composta de CH₄, O₂, N₂ e água, com uma razão molar N₂/O₂ de 4, simulado assim o ar. A reação foi realizada em um reator tubular de quartzo onde um catalisador comercial de níquel suportado em alumina foi utilizado.

A Figura 8.23 traz o resultado da imagem termográfica obtida por Simeone *et al.* (2008), e a curva de temperatura de equilíbrio obtida como função do comprimento do reator. A linha pontilhada traz os resultados obtidos através da análise utilizando a imagem termográfica, a linha com bolas pretas traz os resultados obtidos por meio de termopares acoplados ao reator.



Figura 8.23. Imagem termográfica (IR) obtida no trabalho de Simeone *et al.* (2008) para a reação de reforma autotérmica do metano a pressão de 1.25 atm, para uma razão molar $Ar/H_2O/CH_4$ de 2.78/1.20/1.00. Símbolos: (--) imagem IR, (-•-) medida por termopar.

Pela análise do gráfico de temperaturas, podemos determinar que a temperatura máxima determinada para a reação de reforma autotérmica do metano medida por IR foi de 708°C, já para a medição através do termopar, o valor máximo foi de 696°C. Ambas as medições levaram a temperaturas máximas próximas ao comprimento de 5.0 mm após a alimentação no reator.

O valor calculado, através da metodologia de maximização da entropia, considerando as condições de reação anteriormente citadas, foi de 698.57 °C. O que leva a um desvio de 0.37% em relação ao valor medido através do termopar no trabalho de Simeone *et al.* (2003).

Dados experimentais também foram obtidos em Hoang *et al.* (2006), para diferentes concentrações de ar na corrente de alimentação. Os dados experimentais de Hoang *et al.* (2006), bem como os dados determinados pelo presente trabalho, podem ser melhor visualizados na Tabela 8.11. As condições experimentais utilizadas por Hoang *et al.* (2006) foram: temperatura inicial de reação de 673 K para um catalisador de níquel suportado em alumina em um reator operando a pressão atmosférica. Os dados experimentais apresentados na Tabela 8.11 também são referentes a uma distancia de 5 mm da alimentação.

Tabela 8.4. Comparação das temperaturas de equilíbrio calculadas pela metodologia de maximização da entropia para as reações de reforma autotérmica com ar com os dados experimentais de Hoang *et al.* (2006).

Razão molar	T (K)	$T^{exp}(\mathbf{K})$	T calc (K)	D ocyria $(0/)^*$
Ar/CH ₄	$I_i(\mathbf{K})$	$f_f(\mathbf{x})$	$I_f(\mathbf{K})$	Desvio (70)
3.0/1.0	673	1033	1039.62	0.65
3.5/1.0	673	1163	1188.39	2.19
4.0/1.0	673	1293	1322.65	2.29

Legenda: T_i temperatura inicial de reação; T_f^{exp} temperatura final experimental determinada por Hoang *et al.* (2006); T_f^{calc} temperatura final calculada pela metodologia de maximização da entropia; **Desvio* (%) = $\frac{(T_f^{calc} - T_f^{exp})}{T_e^{exp}}$. 100%.

Pela análise dos dados da Tabela 8.11 e dos dados obtidos no trabalho de Simeone *et al.* (2003) e de Hoang *et al.* (2006) verifica-se que o método de maximização da entropia apresentou uma excelente previsibilidade na determinação das temperaturas de equilíbrio do sistema para diferentes razões molares de ar na alimentação, com um desvio médio observado de 1.37% em relação aos dados experimentais de Hoang *et al.* (2006) e Simeone *et al.* (2008).

8.9. CONCLUSÕES

Por meio das simulações realizadas pela metodologia de minimização da energia de Gibbs, pode-se verificar que a reação de reforma autotérmica do metano é hábil para a produção de hidrogênio e de gás de síntese uma vez que a razão molar H_2/CO do produto se mostrou sensível a mudanças nas razões molares de O_2 e de H_2O na alimentação.

As melhores condições obtidas para a produção de hidrogênio foram: temperaturas elevadas, baixas razões molares O_2/CH_4 , razões molares H_2O/CH_4 elevadas e baixas pressões. Nessas condições a produção de hidrogênio foi elevada e a eliminação da formação de coque foi conseguida.

Já para produção de gás de síntese, as melhores condições observadas foram: temperaturas elevadas, razões molares O₂/CH₄ intermediárias, razões molares H₂O/CH₄ também intermediárias e baixas pressões, nessas condições a razão molar H_2/CO do produto foi igual a 2,0 e a produção de coque foi eliminada.

A comparação com os dados experimentais possibilitou verificar que os dados simulados para a reação de reforma autotérmica do metano estão em adequação com dados experimentais obtidos na literatura. A comparação com dados simulados permitiu verificar a boa adequação da metodologia de minimização da energia de Gibbs com dados simulados por trabalhos obtidos na literatura, que fizeram uso dessa mesma metodologia.

As simulações realizadas utilizando a metodologia de maximização da entropia permitiram verificar que a reação de reforma autotérmica do metano pode ser realizada utilizando O₂ ou ar como agentes oxidantes. A reação demonstrou ser autotérmica para razões molares de O₂ superiores a 0.5 na alimentação. A adição de água e o uso de ar como agente oxidante mostraram ser responsáveis por diminuir as temperaturas de equilíbrio do sistema.

A comparação com dados experimentais para temperaturas de equilíbrio da reação demonstraram a boa capacidade preditiva da metodologia de maximização da entropia para a previsão do comportamento térmico desse tipo de sistema.

As metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia, aplicadas ao cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para a reação de reforma autotérmica do metano se mostraram de fácil aplicação no software GAMS®23.1 na forma de programações não lineares. Além disso, o método mostrou ser bastante robusto e rápido, com tempos computacionais inferiores a 1 s, em todos os casos analisados.

8.10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aasberg-Petersen, K.; Christensen, T. S.; Nielsen, C. S.; Dybkjaer, I. Recent developments in autothermal reforming and pre-reforming for synthesis gas production in GTL applications. *Fuel Processing Technology*, 83 (2003) 253-261.

- Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y., Eguchi, K. Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 241 (2003) 261-269.
- Ávila-Neto, C. N.; Dantas, S. C.; Silva, F. A.; Franco, T. V.; Romanielo, L. L.; Hori, C. E.; Assis, A. J. Hydrogen production form methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1 (2009) 205-215.
- Behroozsarand, A.; Ebrahimi, H.; Zamaniyam, A. Multiobjective optimization of industrial autothermal reformer for syngas production using nonsorting genetic algorithm II. *Ind. Eng. Res.*, 48 (2009) 7529-7539.
- Cai, X.; Dong, X.; Lin, W. Effect of CeO₂ on the catalytic performance of Ni/Al₂O₃ for autothermal reforming of methane. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 17 (2008) 98-102.
- Chang, H. F.; Pai, W.J.; Chen, Y. J.; Lin, W.H. Autothermal reforming of methane for producing high purity hydrogen in a Pd/Ag membrane reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12986-12992.
- Chen, Z.; Grace, J. R.; Lim, C. J.; Li, A. Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 2359-2366.
- Chen, W. H.; Lin, M. R.; Lu, J. J.; Chao, Y.; Leu, T. S. Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 11787-11797.
- Christensen, T. S.; Primdahl, I. I. Improving syngas production using autothermal reforming. *Hydrocarbon Processing*, 73 (1994) 39-46.
- Choudhary, V. R.; Mondal, K. C.; Mamman, A. S. High temperature stable and highly active/selective supported NiCOMgCeO_x catalystsuitable for autothermal reforming of methane to syngas. *Journal of Catalysis*, 233 (2005) 36-40.
- De Groote, A. M.; Froment, G. F. Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas. *Applied Catalysis A: General*, 138 (1996) 245-264.

- Dias, J. A. C., Assaf, J. M. Autothermal reforming of methane over Ni/Υ-Al₂O₃ catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals. *Journal of Power Sources*, 130 (2004) 106-110.
- Gao, J.; Guo, J.; Liang, D.; Hou, Z.; Fei, J.; Zheng, X. Production of syngas via autothermal reforming of methane in a fluidized bed reactor over the combined CeO₂-ZrO₂/SiO₂ supported Ni catalysts.*International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 5493-5500.
- Halabi, M. H.; de Croon, M. H. J. M.; van der Schaaf, J.; Cobden, P. D.; Schouten, J. C. Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer. *Chemical Engineering Journal*, 137 (2008) 568-578.
- Hoang, D. L.; Chan, S. H.; Ding, O. L. Hydrogen production for fuel cells by autothermal reforming of methane over sulfide nickel catalyst on a gamma alumina support. *Journal* of Power Sources, 159 (2006) 1248-1257.
- Li, B.; Maruyama, K.; Nurunnabi,M.; Kunimori, K.; Tomishige, K. Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane. *Applied Catalysis A: General*, 275 (2004) 157-172.
- Li, Y.; Wang, Y.; Zhang, X.; Mi, Z. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2507-2514.
- Peña, M. A.; Gómez, J. P.; Fierro, J. L. G. New catalytic routes for syngas and hydrogen production. *Applied Catalysis A: General*, 44 (1996) 7-57.
- Rabenstein, G.; Hacker, V. Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam reforming, partial oxidation and combined autothermal reforming: A thermodynamic analysis. *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1293-1304.
- Ruiz, J. A. C.; Passos, F. B.; Bueno, J. M. C.; Souza-Aguiar, E. F.; Mattos, L. V.; Noronha, F. B. Syngas production by autothermal reforming of methane on supported platinum catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 334 (2008) 259-267.
- Seo, Y.-S., Shirley, S.T., Kolaczkowski, S.T. Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. J. Power Sources, 108 (2002), 213–225.

- Simeone, M.; Salemme, L.; Scognamiglio, D.; Allouis, C.; Volpicelli, G. Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming with Ni catalyst. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 1252-1261.
- Souza, M. M. V. M.; Schmal, M. Autothermal reforming of methane over Pt/ZrO₂/Al₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 281 (2005) 19-24.
- Wang, H.; Wang, X.; Li, M.; Li, S.; Wang, S.; Ma, X. Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol Autothermal reforming. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 5683-5690.
- Zahedi nezhad, M.; Rowshanzamir, S.; Eikani, M. H. Autothermal reforming of methane to synthesis gas: modeling and simulation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1292-1300.

9. ANÁLISE TERMODINÂMICA DA PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E HIDROGÊNIO ATRAVÉS DAS REAÇÕES DE REFORMA COM CO₂ DO METANO

9.1. RESUMO

Nesse capítulo é apresentada uma breve revisão bibliográfica das reações de reforma utilizando CO2 do metano. Foram avaliadas as reações de reforma seca, reforma seca combinada com reforma a vapor e reforma seca autotérmica. O equilíbrio químico e de fases combinados para as reações de reforma com CO₂ foram calculados utilizando a metodologia descrita no Capítulo 5. A análise dos resultados obtidos, através da metodologia de minimização da energia de Gibbs, permitiu verificar que a reação de reforma seca e a reação de reforma seca autotérmica não são muito apropriadas para a produção de H₂, uma vez que a razão molar H_2/CO do produto é muito baixa. A reação de reforma seca combinada com reforma a vapor apresentou boas produtividades tanto quando aplicada para a produção de H_2 quanto para a produção de gás de síntese, sendo essa produção maleável de acordo com a variação da razão molar de H₂O na alimentação. A reação de reforma seca mostrou alta susceptibilidade à formação de coque, sendo tanto a adição de água como a de O₂ capaz de reduzir a formação desse composto efetivamente. A comparação com dados experimentais e com dados simulados por trabalhos da literatura que utilizaram a mesma metodologia, permitiram verificar a boa capacidade descritiva e a adequação da metodologia utilizada. Os resultados obtidos pela metodologia de maximização da entropia permitiram verificar que a reação de reforma seca do metano apresenta uma característica altamente endotérmica, a adição de água aumentou ainda mais essa endotermicidade, já a adição de O2 ou de ar tornaram a reação exotérmica, para razões molares de O2 maiores que 0.5 na alimentação. As metodologias empregadas, bem como o solver CONOPT2 aplicado no software GAMS® 23.1 se mostraram rápidos e eficazes para a solução dos problemas propostos, com tempos computacionais inferiores a 1 s em todos os casos analisados.

Palavras Chave: Reforma autotérmica, Minimização da energia de Gibbs, Maximização da entropia, GAMS.

9.2. REAÇÕES DE REFORMA COM CO₂

9.2.1. Reação de reforma seca

A reação de reforma seca do metano é uma das reações que recentemente vem ganhando bastante destaque. O principal atrativo dessa reação é a utilização do CO_2 como um dos reagentes, uma vez que o CO_2 e o CH_4 são dois dos principais gases causadores do efeito estufa. Em geral a reforma seca (Eq. 9.1) é acompanhada da reação de deslocamento de água no sentido reverso (Eq. 9.2) (Gadalla e Bower, 1988 e Ruckenstein e Wang, 2002).

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$$

$$(9.1)$$

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$$
 (9.2)

A razão molar H_2/CO do gás de síntese produzido pela reação de reforma seca do metano é geralmente menor que 1 (Montoya *et al.,* 2000). A baixa razão molar H_2/CO é mais adequada para obter combustíveis líquidos e oxigenados de elevado valor agregado através do processo FT (Wang *et al.,* 1996).

Sodesawa e colaboradores no ano de 1979 (Sodesawa *et al.*, 1979) estudaram diferentes catalisadores para a reação de reforma seca do metano, os autores verificaram uma grande desativação da maior parte dos catalisadores testados devido basicamente a deposição do coque formado na superfície do catalisador.

Laosiripojana *et al.* (2005) estudaram catalisadores de níquel suportados em Céria visando inibir a formação de coque no sistema, os autores enfatizam que as reações que podem acarretar na formação de coque para esse tipo de sistema são:

$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C_{(s)} \tag{9.3}$$

$$CH_4 \leftrightarrow 2H_2 + C_{(s)} \tag{9.4}$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C_{(s)} \tag{9.5}$$

$$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow 2H_2O + C_{(s)}$$

$$(9.6)$$

Laosiripojana *et al.* (2005) evidenciaram ainda a inibição das reações que acarretam na formação de coque, principalmente a reação de decomposição do metano (9.4) e a reação

de Boudard (9.3), reações essas que são mais favorecidas que as reações (9.5) e (9.6) para temperaturas próximas das temperaturas de operação.

Segundo Montoya *et al.* (2000), a reação de reforma seca do metano é endotérmica, e devido a isso, o seu maior inconveniente é a necessidade de elevadas temperaturas para obter elevadas taxas de conversão e seletividades dos produtos de interesse.

Muitos dos artigos publicados sobre a reforma seca do metano relatam a desativação do catalisador devido à deposição de coque sobre o mesmo. As elevadas taxas de deposição de coque durante a reação estão associadas com o maior conteúdo de carbono na corrente de alimentação comparado as reações de reforma a vapor e de reforma oxidativa (Edwards e Maitra, 1995; O' Connor e Ross, 1998; Li *et al.*, 2008; Choudhary e Mondal, 2006 e Choudhary e Rajput, 1996).

Uma das soluções encontradas na literatura para evitar esse problema seria a adição de água ou oxigênio (ou ar) na alimentação, dando origem as reações de reforma seca combinada com reforma a vapor e reforma seca autotérmica respectivamente. Nos tópicos a seguir essas reações serão brevemente apresentadas.

9.2.2. Reação de reforma seca combinada com reforma a vapor

Com o intuito de evitar a deposição de $C_{(s)}$ durante a reação de reforma seca do metano, o uso de vapor d'água vem sendo testado por alguns trabalhos encontrados na literatura (Choudhary e Mondal, 2006 e Choudhary e Rajput, 1996). As vantagens observadas para esse processo frente à reação de reforma seca são:

- \checkmark O controle da razão molar H₂/CO no produto se torna mais simples;
- ✓ O uso direto das reservas de gás natural se torna mais simples em relação ao processo de reforma a vapor, uma vez que essas possuem uma elevada quantidade de CO₂ em sua composição;

Uma desvantagem frente ao processo de reforma seca autotérmica (utilizando O₂ ou ar) é que a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor ainda necessita de aporte energético para ocorrer.

9.2.3. Reação de reforma seca autotérmica

Assim como a reação de reforma a vapor do metano, a reação de reforma seca é altamente endotérmica, requerendo um grande aporte energético. Com o intuito de obter um processo com menor necessidade de aporte energético, Ashcroft *et al.* (1991) sugeriram a combinação da reação de oxidação parcial catalítica com a reação de reforma seca do metano. As reações, quando realizadas de forma combinada possuem uma série de vantagens, dentre as quais podemos citar (Ruckenstein e Wang, 2001):

- A reação pode ser operada de forma mais segura que a reação de oxidação parcial, e com um menor requerimento energético que a reação de reforma seca;
- \checkmark O controle da razão molar H₂/CO no produto se torna mais simples;
- ✓ O uso direto das reservas de gás natural se torna mais simples que para o processo de oxidação parcial, uma vez que essas possuem uma elevada quantidade de CO₂ em sua composição;

Essa reação vem sendo bastante estudada (O' Connor e Ross, 1998; Tomishige *et al.*, 2002a, 2002b; Ruckstein e Hu, 1998 e Ruckstein e Wang, 2001, Jing *et al.*, 2004), basicamente, pela possibilidade de combinar a reação de reforma seca do metano, que utiliza os gases causadores do efeito estufa como reagentes, com a reação de reforma oxidativa, que apresenta características energéticas interessantes.

9.2.4. Catalisadores e meios de suporte para a reação de reforma com CO₂ do metano

Catalisadores baseados em níquel vêm mostrando comportamentos catalíticos similares aos de catalisadores baseados em metais nobres para essa reação, isso foi observado por Rostrup-Nielsen (1993), Wang *et al.* (1996), Osaki *et al.* (1998) e Hegarty *et al.* (1998).

Devido a essa característica, a maioria dos estudos para a reação de reforma seca do metano está relacionada com melhorias, nos catalisadores de níquel usuais, tais como elevação da resistência ao coque, inibição da formação de coque e melhorias de seletividade dos produtos de interesse. Mais recentemente Reddy e colaboradores (Reddy *et al.,* 2010) estudaram catalisadores de Platina suportada em ZrO_2/SiO_2 e encontraram elevadas atividades catalíticas para condições severas (elevadas temperaturas e velocidades espaciais).

Ferreira-Aparicio *et al.* (1998) estudaram diferentes catalisadores (Co, Ni, Ru, Rh, Ir e Pt) suportados em Sílica e em γ -alumina, em um intervalo de temperatura variando entre 673 e 1023 K. Os autores verificaram que o suporte exerce uma grande influência sobre a atividade catalítica, sendo os catalisadores de níquel, cobalto e ródio suportados em alumina os mais ativos.

A Figura 9.1 apresenta os resultados comparando os diferentes catalisadores e os diferentes suportes catalíticos testados por Ferreira-Aparicio *et al.* (1998). Analisando esta figura pode-se verificar que os catalisadores suportados em alumina são mais ativos que os suportados em sílica. Além disso, pode-se observar que os catalisadores de Rh, Ni e Pt são os mais ativos dentre os suportados em Al₂O₃.



Figura 9.1. Conversão de metano para diferentes catalisadores metálicos suportados em SiO₂ e Al_2O_3 a 723 K e CH₄/CO₂ – 1:1 (Fonte: Ferreira-Aparicio *et al.*, 1998).

Laosiripojana e Assabumrungrat (2005) estudaram a utilização de CeO₂ com elevada área superficial (HSA, do inglês *High Surface Area*) e obtiveram excelentes resultados no que se refere a melhorias da atividade catalítica e elevação da resistência a formação de coque, quando comparadas ao do catalisador de níquel suportado em Al₂O₃, convencionalmente utilizados. Em outro estudo, no mesmo ano, Laosiripojana *et al.* (2005) estudaram a adição de CeO_2 ao catalisador de Ni/Al₂O₃, obtendo resultados similares aos do trabalho anteriormente citado.

Nas Tabelas 9.1, 9.2 e 9.3 são apresentados alguns dos catalisadores utilizados, suas características e faixas operacionais utilizadas, para as reações de reforma seca, reforma seca autotérmica e reforma seca combinada com reforma a vapor do metano, respectivamente.

9.2.5. Uso da minimização da energia de Gibbs para análise termodinâmica de reações de reforma com CO₂

Li *et al.* (2008) realizaram a análise termodinâmica das reações de reforma autotérmica e de reforma seca autotérmica do metano, esses autores utilizaram a metodologia de minimização da energia de Gibbs através do software CHEMCAD versão 5 utilizando um reator de Gibbs. Para a reação de reforma seca autotérmica, eles observaram um aumento na formação de coque com a elevação da pressão e diminuição com elevação da temperatura, a melhor razão molar CH₄:CO₂:O₂ determinada foi: 1:0.8-1.0:0.1-0.2.

Wang *et al.* (2009) realizaram a análise termodinâmica da produção de hidrogênio e gás de síntese a partir da reforma seca do glicerol. Para os cálculos, Wang e seus colaboradores utilizaram o método dos multiplicadores de Lagrange através do software MATLAB, e determinaram que as melhores condições para a produção de H₂ foram: 975 K e para razões molares de CO₂ entre 0 e 1, a pressão atmosférica. Os autores ainda verificaram efeito negativo para a elevação da pressão tanto na produção de H₂ quanto de gás de síntese, e que a elevação da razão molar de CO₂ na alimentação desfavorece a produção de H₂.

Amin e Yaw (2007) utilizaram a metodologia de minimização da energia de Gibbs por meio do método do multiplicador indeterminado de Lagrange, para determinação do efeito da razão molar $CH_4/CO_2/O_2$ na alimentação e das temperaturas iniciais sobre as composições finais, para a reação de reforma seca autotérmica do metano. Os autores determinaram que a razão molar $CH_4/CO_2/O_2$ ótima na alimentação, foi 1/0.8-1/0.2, com uma temperatura mínima para a reação de 1000 K.

Catalisador/ Suporte	Razão molar (CO2:CH4)	Faixa de Temperatura	Faixa de Pressão	Reações favorecidas	Reações desfavorecidas	Fonte
Ni/MgAl ₂ O ₄	1:1	750 °C	1 atm	-	Formação de coque	Guo et al. (2004)
Ni/CeO ₂ (HSA*)	0.3:1-3:1	900°C	-		Formação de coque	Laosiripojana e Assabumrungrat (2005)
Ni/Al ₂ O ₃	0.3:1-3:1	900°C	-	-	-	Laosiripojana e Assabumrungrat (2005)
Ni Mg/Al	1:1	700-800°C	1 atm	Elevadas seletividades de H2 e de CO, elevadas conversões de CH4	Formação de coque	Djaidja <i>et al.,</i> (2006)
Ni/MgO	1:1	700-800 °C	1 atm	Elevadas seletividades de H2 e de CO, elevadas conversões de CH4	Formação de coque	Djaidja <i>et al.,</i> (2006)
Ni/Al ₂ O ₃ /8%- CeO ₂	0.3:1-3:1	800-900°C	-	-	Formação de coque	Laosiripojana <i>et al.</i> (2005)
Ni/La/a- Al ₂ O ₃	1:1	700-900°C	1 atm	Elevadas conversões de CH4 e de CO2	Formação de coque	Olsbye <i>et al</i> . (1997)

Tabela 9.1. Catalisadores e condições operacionais para a reação de reforma seca do metano.

**High Sufarce Area* (área superficial elevada).

Catalisador/ Suporte	Razão molar (O2/CO2/CH4)	Faixa de Temperatura	Faixa de Pressão	Reações favorecidas	Reações desfavorecidas	Fonte
Ni-MgO	CH ₄ /(CO ₂ +2O ₂)= 1	650-790°C	1 atm	Elevadas conversões de metano e elevadas seletividades de H ₂ e CO	Formação de coque por decomposição do CO	Ruckenstein e Hu (1998)
Co/MgO	1/2/4	600-900 °C	1 atm	Elevadas seletividades de CO, e elevadas conversões de metano.	-	Ruckenstein e Wang (2001)

Tabela 9.2. Catalisadores e condições operacionais para a reação de reforma seca autotérmica do metano.

Tabela 9.3. Catalisadores e condições operacionais para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano.

Catalisador/ Suporte	Razão molar (H2O/CO2/CH4)	Faixa de Temperatura	Faixa de Pressão	Reações favorecidas	Reações desfavorecidas	Fonte
NdCoO ₃	(H ₂ O+CO ₂)/CH ₄ =1.0 6	800-900°C	1 atm	Elevadas conversões de metano, razões molares H2/CO baixas	-	Choudhary e Mondal (2006)
NiO-CaO	(H ₂ O+CO ₂)/CH ₄ =1.1 -1.7	700-850°C		Elevadas conversões de CH4 e elevadas seletividades de CO e de H2, razões molares H2/CO baixas	-	Choudhary e Rajput (1996)

Não foram encontrados resultados utilizando a metodologia de maximização da entropia para realização da análise termodinâmica de nenhuma das reformas com CO₂ avaliadas pelo presente trabalho.

9.3. METODOLOGIA

A análise termodinâmica baseada na minimização da energia de Gibbs e na maximização da entropia foi aplicada para as reações de reforma seca, reforma seca autotérmica e de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 5.

As simulações realizadas através da metodologia de minimização da energia de Gibbs foram comparadas com dados experimentais na seção 9.6 para a conversão percentual de CH₄, para a razão molar H₂/CO no produto. Os dados experimentais utilizados são provenientes dos trabalhos de Donazzi *et al.* (2008), O` Connor e Rossi (1998), Khalesi *et al.* (2008) e Jing *et al.* (2004).

Dados simulados utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs foram obtidos nos trabalhos de Aydinoglu *et al.* (2010), Ávila-Neto *et al.* (2009), Akpan *et al.* (2007) e Amin e Yaw (2007) e a comparação da metodologia desenvolvida com metodologias similares obtidas na literatura é apresentada na seção 9.7.

9.4. RESULTADOS OBTIDOS PARA A MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

9.4.1. Composições de equilíbrio

A Figura 9.2 apresenta os resultados obtidos para a reação de reforma seca do metano para os processos simulados a pressão de 1 atm, considerando a possibilidade de formação de coque.

Na Figura 9.2 (a) são apresentados os resultados obtidos para a produção de H_2 , analisando essa figura podemos visualizar que o número de mols de H_2 produzidos

apresenta pouca dependência com a razão molar CO_2/CH_4 utilizada na alimentação, esse comportamento está associado com a elevada formação de coque que ocorre nesta reação, sendo essa produção associada principalmente a reação de decomposição do CH_4 .



Figura 9.2. (a) Número de mols de H₂; **(b)** número de mols de CO; **(c)** número de mols de C_(s); **(d)** Conversão percentual de CH₄; **(e)** conversão percentual de CO₂ no processo de reforma seca do metano, a pressão de 1 atm.

A Figura 9.2 (b) apresenta os resultados para o número de mols de CO produzidos através da reação de reforma seca do metano. Podemos verificar que a elevação da razão molar CO₂/CH₄, como era de se esperar, apresentou influência direta sobre o número de

mols de CO produzidos, sendo a produção maior quanto maior a razão molar CO_2/CH_4 utilizada na alimentação.

Os resultados obtidos no que se refere ao número de mols de C_(s) produzidos para a pressão de 1 atm, podem ser visualizados na Figura 9.2 (c). Pela análise desta figura pode-se verificar que a inibição total da formação de coque é alcançada apenas para a razão molar CO_2/CH_4 de 1/1 e para temperaturas superiores a 1200 K. Pode-se ainda verificar que a adição de CO₂ ao sistema acarretou na diminuição da formação de coque para temperaturas mais elevadas, para temperaturas mais baixas (600 e 800 K), foi verificada menor formação de coque para os sistemas com menor concentração de CO₂ na alimentação.

Conforme descrito por Choudhary e Rajput (1996), O' Connor e Ross (1998), Choudhary e Mondal (2006) e Li *et al.*, (2008), verificou-se que a formação de coque na reação de reforma seca do metano é elevada basicamente devido a elevada razão de carbono na corrente de alimentação quando comparado com as reações de reforma a vapor e de reforma oxidativa, por exemplo.

A conversão de CH₄ foi calculada através da mesma relação apresentada no Capítulo 6 (Eq. (6.12)), sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 9.2 (d). Analisando essa figura pode-se verificar que a conversão de CH₄ foi maior para as condições de maiores razões molares CO_2/CH_4 e de temperaturas mais elevadas, esse comportamento também foi observado no trabalho de Wang *et al.* (2009).

A conversão de CO_2 foi calculada através da Equação 9.7. A Figura 9.2 (e) apresenta os resultados obtidos para as simulações realizadas.

$$Conv.CO_{2}(\%) = \frac{\left(n_{CO_{2}}^{0} - n_{CO_{2}}^{f}\right)}{n_{CO_{2}}^{0}}.100\%$$
(9.7)

Pela análise da Figura 9.2 (e) pode-se verificar que as maiores conversões de CO_2 foram obtidas para as condições de temperaturas mais elevadas e de razões molares CO_2/CH_4 mais baixas, de forma similar ao observado para a conversão de CH_4 .

9.4.2. Efeito da formação de C_(s)

A Figura 9.3 (a) apresenta uma comparação entre os dados simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque, no que se refere ao número de mols de H_2 produzidos, a uma pressão de 1 atm e com uma razão molar CO_2/CH_4 de 1/1.



Figura 9.3. (a) Número de mols de H₂; **(b)** número de mols de CO; **(c)** conversão percentual de CH₄; **(d)** conversão percentual de CO₂; para os processos simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque a pressão de 1 atm, com razão molar CO_2/CH_4 de 1/1.

Pela análise da Figura 9.3 (a) podemos verificar que diferenças para a razão molar CO_2/CH_4 de 1/1, foram perceptíveis para as menores temperaturas de reação. Para temperaturas elevadas (superiores a 1400 K) o comportamento dos sistemas foi igual. No Tópico 9.4.1 onde foram apresentados os resultados obtidos para o número de mols de $C_{(s)}$ produzidos, visualizamos que essa foi a única região, dentre as faixas analisadas nas simulações, onde a produção de $C_{(s)}$ foi evitada por meio de manipulação das composições de alimentação e da temperatura, logo era de se esperar que nessa região o comportamento dos dois sistemas se igualasse.
A Figura 9.3 (b) apresenta uma comparação entre os dados simulados possibilitando e impossibilitando a formação de C_(s), para o número de mols de CO produzidos. Pela análise dessa figura podemos observar que as maiores diferenças foram observadas para temperaturas mais baixas, sendo que para temperaturas mais elevadas, o comportamento dos dois sistemas simulados foi bastante similar. O sistema simulado impossibilitando a formação de C_(s) apresentou maior produção de CO nessas condições, esse comportamento foi similar ao observado para as demais reações de reforma analisadas.

Pela análise da Figura 9.3 (c) pode-se verificar que a conversão de CH_4 foi maior para o sistema simulado possibilitando a formação de $C_{(s)}$, esse comportamento era esperado devido à ocorrência da reação de decomposição do metano.

A Figura 9.4 (d) apresenta uma comparação para a conversão percentual de CO₂. Pela análise dessa figura pode-se verificar que o comportamento dos sistemas é muito similar, apresentando maiores diferenças nas regiões de baixa temperatura.

9.4.3. Efeito da pressão

A Figura 9.4 apresenta o efeito da pressão sobre diferentes fatores avaliados para a reação de reforma seca do metano, foram avaliadas as pressões de 1, 5 e 10 atm, sendo a razão molar CO_2/CH_4 mantida constante em 1/1.

A Figura 9.4 (a) apresenta o efeito da elevação da pressão do sistema sobre a produção de H₂ para a reação de reforma seca do metano. Analisando a Figura 9.4 (a) podese verificar, que assim como observado para as reações de reforma a vapor, oxidativa e autotérmica estudadas nos Capítulos 6, 7 e 8, a elevação da pressão do sistema acarreta na diminuição da produção de H₂. A diminuição do número de mols de H₂ produzido com a elevação da pressão, foi observado por Wang et al. (2009) para a reação de reforma seca do glicerol.

Na Figura 9.4 (b) pode-se verificar o efeito da elevação da pressão sobre a formação de CO no sistema. Pela análise desta figura, pode-se verificar que o número de mols de CO tende a diminuir com a elevação da pressão do sistema.



Figura 9.4. Efeito da pressão sobre (a) o número de mols de H₂, (b) o número de mols de CO, (c) o número de mols de C_(s), (d) a conversão percentual de CH₄, (e) a conversão percentual de CO₂ para a reação de reforma seca do metano, com uma razão molar CO_2/CH_4 de 1/1.

A Figura 9.4 (c) apresenta o efeito da elevação da pressão sobre a formação de $C_{(s)}$ para a reação de reforma seca do metano. Podemos verificar que a elevação da pressão do sistema, para temperaturas de até 800 K, diminui a formação de coque, para temperaturas superiores a 800 K, esse comportamento se inverte, ou seja, a elevação da pressão aumenta a

formação de coque, sendo a inibição total alcançada, para as três pressões analisadas, em temperaturas superiores a 1200 K.

A Figura 9.4 (d) apresenta o efeito da pressão sobre a conversão percentual de CH₄. De acordo com a análise dessa figura podemos verificar que a elevação da pressão acarreta na diminuição da conversão de metano, e esse efeito é mais expressivo para as temperaturas mais baixas. O efeito da diminuição da conversão de CH₄ com a elevação da pressão foi verificado também por Wang *et al.* (1996) para a reação de reforma seca do metano.

Na Figura 9.4 (e) pode-se visualizar o efeito da elevação da pressão sobre a conversão de CO₂. De forma similar ao verificado para a conversão de metano, a conversão de CO₂ tende a diminuir com a elevação da pressão do sistema.

9.4.4. Efeito da adição de H₂O e de O₂

O efeito da substituição de CO_2 por H_2O e por O_2 para assim originar as reações de reforma seca combinada com reforma a vapor e seca autotérmica também foi estudado e os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 9.5.

Os resultados foram obtidos para a reação de reforma seca com razão molar CO_2/CH_4 de 1/1, para a reação de reforma seca combinada com a vapor, com uma razão molar $CO_2/H_2O/CH_4$ de 0.5/0.5/1 e para a reação de reforma seca autotérmica com uma razão molar $CO_2/O_2/CH_4$ de 0.5/0.5/1, todas essas reações foram simuladas a pressão de 1 atm.

Pela análise da Figura 9.5 (a) pode-se verificar que a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor acarretou na elevação da produção de H_2 no sistema, já a reação de reforma seca autotérmica acarretou na diminuição da produção de H_2 quando comparados com a reação de reforma seca.

A Figura 9.5 (b) mostra a comparação entre as reações de reforma seca, seca combinada com a vapor e seca autotérmica no que se refere a produção de CO. Nesta figura pode-se verificar que o número de mols de CO tende a ser maior para a reação de reforma

seca do metano, esse comportamento era esperado, pois a razão de carbono na corrente de alimentação é maior para esse sistema.

Na Figura 9.5 (c) pode-se visualizar a comparação para a formação de $C_{(s)}$, o gráfico foi apresentado para temperaturas entre 600 e 1200 K, pois para temperaturas superiores a 1200 K não foi observada formação de $C_{(s)}$ em nenhuma das três reações avaliadas, para as razões molares apresentadas.

Pela análise da Figura 9.5 (c) pode-se verificar que o número de mols de $C_{(s)}$ formado foi maior para a reação de reforma seca do metano, conforme era de se esperar, uma vez que essa é a reação que apresenta maior teor de carbono na alimentação. Os comportamentos observados para as reações de reforma seca combinada com reforma a vapor e de reforma seca autotérmica, foram similares embora a formação de coque tenha sido menor para a reação de reforma seca autotérmica.

Os trabalhos de Vernon *et al.* (1992) e O'Connor e Ross (1998) evidenciam que a adição de H₂O e de O₂ é realizada com o intuito de evitar a formação de C_(s) no sistema, sendo que ambas apresentam resultados efetivos. Assabumrungrat *et al.* (2006) enfatizam que a água é mais efetiva que o CO₂ para reduzir à formação de coque no sistema, por diminuir a razão molar de carbono na alimentação.

O efeito da adição de H_2O e de O_2 sobre a conversão de CH_4 pode ser observado na Figura 9.5 (d). Pode-se verificar, através dessa figura que a adição de oxigênio eleva a conversão de metano, enquanto a adição de H_2O diminui a conversão de metano, em relação a reação de reforma seca.

Resultados similares foram obtidos experimentalmente por Choudary e Mondal (2006), os autores observaram elevação da conversão de CH_4 com a inserção de O_2 no sistema, além de verificar elevação da conversão com a elevação da razão molar CO_2/H_2O .

O efeito da adição de H₂O e de O₂ sobre a conversão de CO₂ pode ser visualizado na Figura 9.5 (e). Por essa figura verifica-se que a adição de oxigênio diminui a conversão de CO₂, chegando em situações de temperaturas baixas, de até 800 K, a favorecer a formação deste. A adição de H₂O também diminuiu a conversão de CO₂, embora o seu efeito seja bem menos significativo que a adição de O₂.



Figura 9.5. Comparação entre as reações de reforma seca, seca combinada com a vapor e seca autotérmica do metano sobre (a) o número de mols de H₂; (b) o número de mols de CO; (c) o número de mols de C_(s); (d) a conversão percentual de CH₄ e (e) a conversão percentual de CO₂.

9.5. EFEITO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO MOLAR CO₂/CH₄ NA ALIMENTAÇÃO E DA TEMPERATURA SOBRE A RAZÃO MOLAR H₂/CO DO GÁS DE SÍNTESE PRODUZIDO

Conforme discutido na seção 6.5 do Capítulo 6, a relação H_2/CO é uma das características mais importantes do gás de síntese produzido. Devido a isso, nessa parte do capítulo foram avaliados os efeitos da razão molar CO_2/CH_4 na alimentação e da temperatura, de forma isolada, sobre a razão molar H_2/CO no produto para a reação de reforma seca do metano. O efeito da pressão não será apresentado, pois nestes sistemas não foram observadas diferenças significativas dentro da faixa avaliada.

9.5.1. Efeito da razão molar CO₂/CH₄ na alimentação

A Figura 9.6 apresenta a razão molar H_2/CO do produto obtido como função da razão molar CO_2/CH_4 na alimentação, os dados foram simulados a pressão de 1 atm e a temperatura de 1400 K.



Figura 9.6. Razão molar H_2/CO do produto formado como função da razão molar CO_2/CH_4 na alimentação a temperatura de 1400 K e pressão de 1 atm.

Analisando a Figura 9.6 pode-se verificar que a razão molar H_2/CO do produto para o sistema simulado possibilitando a formação de coque foi maior para quase toda a faixa de composição avaliada, apenas para a razão molar CO_2/CH_4 de 1/1 os valores se igualaram.

9.5.2. Efeito da variação da temperatura

A Figura 9.7 mostra a razão molar H_2/CO do produto como função da temperatura com uma razão molar CO_2/CH_4 constante de 1/1 e para uma pressão também constante de 1 atm. Pela análise da Figura 9.7, pode-se verificar que a elevação da temperatura resulta em

uma redução significativa da razão molar H_2/CO do produto formado para o sistema simulado possibilitando a formação de coque. Para o sistema simulado impossibilitando a formação de coque é possível verificar que a razão molar se mantém baixa para toda a faixa de temperatura analisada.



Figura 9.7. Razão molar H_2/CO do produto formado como função da temperatura a uma razão molar CO_2/CH_4 na alimentação constante em 1:1 e pressão de 1 atm.

Cabe ressaltar que para temperaturas superiores a 1200 K, a razão molar H_2/CO para os dois sistemas simulados foram iguais.

9.6. COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Nessa seção os resultados obtidos pelo presente trabalho utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs, para a reação de reforma seca e reforma seca autotérmica foram comparados com dados experimentais referentes à conversão de CH₄ e para a razão molar H₂/CO no produto para a reforma seca, e para a conversão de CH₄ para a reforma seca autotérmica. Dados experimentais para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor não foram encontrados na literatura e por isso a comparação para esse sistema não foi possível.

A Figura 9.8 apresenta a comparação entre os dados experimentais de Akpan *et al.* (2007), Donazzi *et al.* (2008), O'Connor e Rossi (1998) e Khalesi *et al.* (2008), referentes a conversão percentual de CH₄, com os dados calculados pelo presente trabalho possibilitando e impossibilitando a formação de coque para a reação de reforma seca do metano.

Os dados experimentais de Donazzi *et al.* (2008) foram obtidos utilizando um catalisador de Rh/ α -Al₂O₃ com uma razão molar CO₂/CH₄ de 1/1 e a pressão atmosférica. Os experimentos de O^CConnor e Rossi (1998) foram realizados a pressão de 1 atm e com razão molar CO₂/CH₄ constante em 1/1. Os experimentos de Khalesi *et al.* (2008) também foram realizados a pressão atmosférica e com uma razão molar CO₂/CH₄ de 1/1.

Através da Figura 9.8 podemos verificar que a curva simulada impossibilitando a formação de coque se mostrou mais próxima da maior parte dos dados experimentais, é interessante ressaltar que esse comportamento era esperado, pois os catalisadores desenvolvidos para essa reação apresentam a característica de inibir a formação de coque ao longo da reação. Verificou-se também que tanto os dados experimentais quanto os dados simulados apresentam o comportamento de elevação da conversão com a elevação da temperatura da reação.



Figura 9.8. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de CH₄ com dados experimentais como função da temperatura para a reação de reforma seca do metano. Símbolos: dados simulados possibilitando a formação de coque (..); dados simulados impossibilitando a formação de coque (..); dados simulados impossibilitando a formação de coque (..); dados experimentais: (\blacktriangle) Donazzi *et al.* (2008), (\bullet) O`Connor e Rossi – Pt-Al₂O₃ (1998) e (\diamond) Khalesi *et al.* (2008).

A Figura 9.9 mostra uma comparação, entre os dados experimentais obtidos em Khalesi *et al.* (2008) e os dados calculados pelo presente trabalho possibilitando e impossibilitando a formação de coque, para a razão molar H_2/CO obtida no produto formado.

Analisando a Figura 9.9 pode-se verificar que as simulações realizadas possibilitando a formação de coque foram muito superiores aos dados experimentais e as simulações realizadas impossibilitando a formação de coque foram inferiores aos dados experimentais, para os dois catalisadores avaliados no trabalho de Khalesi e colaboradores para temperaturas entre 800 e 1000 K. Para temperaturas superiores a 1000 K os dados simulados se aproximaram mais dos dados experimentais em ambos os casos.



Figura 9.9.Comparação dos dados simulados para a razão molar H_2/CO com dados experimentais como função da temperatura para a reação de reforma seca do metano. Símbolos: dados simulados possibilitando a formação de coque (..); dados simulados impossibilitando a formação de coque (..); dados simulados possibilitando a formação de coque (..); dados simulados possibilitando a formação de coque (..); dados experimentais: (Δ) Khalesi *et al.* (2008) Sr0.8; (\blacktriangle)Khalesi *et al.* (2008) Ca0.2.

Mais uma vez, a maior proximidade dos dados experimentais com os dados simulados em condições de temperaturas mais elevadas pode estar associada com as maiores atividades dos catalisadores nessas condições.

A Figura 9.10 apresenta os dados experimentais de Jing *et al.* (2004) e os calculados pelo presente trabalho, para a conversão percentual de metano, na reação de reforma seca autotérmica. Os dados experimentais foram obtidos a pressão atmosférica com uma razão molar $CH_4/CO_2/O_2 - 1/0.4/0.3$, sendo as simulações realizadas nas mesmas condições.

Pela análise da Figura 9.10 podemos verificar que o comportamento dos dados experimentais esteve em uma região entre os dados simulados possibilitando e impossibilitando a formação de coque. Para temperaturas mais baixas podemos visualizar que os dados experimentais se aproximam mais dos dados simulados impossibilitando a formação de coque, à medida que a temperatura se eleva, podemos perceber que os dados tendem a se aproximar dos dados simulados possibilitando a formação de coque.



Figura 9.10. Comparação dos dados simulados para conversão percentual de CH₄ com dados experimentais como função da temperatura para a reação de reforma seca autotérmica do metano. Símbolos: dados simulados possibilitando a formação de coque (...); dados simulados impossibilitando a formação de coque (...); (\Box) Jing *et al.* (2004).

De uma forma geral, a comparação com dados experimentais permitiu verificar a boa concordância dos dados calculados pelo presente trabalho para a reação de reforma seca e reforma seca autotérmica do metano.

9.7. COMPARAÇÃO COM DADOS SIMULADOS

Com o intuito de validar a metodologia de cálculo desenvolvida pelo presente trabalho, para as reações de reforma com CO₂ do metano, os dados calculados através da minimização da energia de Gibbs foram comparados com dados calculados por trabalhos já publicados na literatura que utilizaram metodologias similares.

9.7.1. Reação de reforma seca do metano

Dados obtidos através da metodologia de minimização da energia de Gibbs para a reação de reforma seca do metano foram obtidos nos trabalhos de Ávila Neto *et al.* (2009) e de Akpan *et al.* (2002), os dados foram avaliados como função da temperatura para a conversão percentual de metano, com uma razão molar $CH_4/CO_2/N_2$ de 2/2/1 e pressão de 1 atm. A comparação entre os dados obtidos na literatura e os dados calculados utilizando a minimização da energia de Gibbs podem ser visualizados na Tabela 9.4 e na Figura 9.11.

Pela análise da Figura 9.11 e da Tabela 9.4 podemos evidenciar que os dados simulados impossibilitando a formação de $C_{(s)}$ apresentaram uma boa adequação com os dados obtidos por Ávila Neto *et al.* (2009) e por Akpan *et al.* (2007), esse comportamento era esperado uma vez que nenhum dos dois trabalhos utilizados como referência consideraram a formação de coque em suas simulações.

Tabela 9.4. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Akpan *et al.* (2007) e Ávila – Neto *et al.* (2009) para a conversão percentual de metano.

Conv.	nv. 673 K			773 K		873 K		973 K		1073 K					
(%)	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.	Lit. 1	Lit.2	Calc.
CH ₄	3.96	3.38	4.06	16.02	15.80	16.36	43.01	45.10	43.67	74.43	77.80	74.98	91.24	93.20	91.47

Legenda: Lit. 1. Dados determinados por Ávila – Neto *et al.* (2009); Lit.2. Dados determinados por Akpan *et al.* (2007); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho possibilitando a formação de coque.



Figura 9.11. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho e os obtidos por Ávila Neto *et al.* (2009) e por Akpan *et al.* (2007) para a conversão percentual de CH₄.

9.7.2. Reação de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano

Na Figura 9.12 podemos verificar os dados calculados por Aydinoglu *et al.* (2010), para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor, para a conversão percentual de CH₄ (Figura 9.12 (a)), para a conversão percentual de CO₂ (Figura 9.12 (b)), para a conversão percentual de H₂O (Figura 9.12 (c)) e para a razão molar H₂/CO (Figura 9.12 (d)) do produto obtido.

Os dados são apresentados como função da temperatura e da razão molar $CH_4/CO_2/H_2O$, a temperatura variou entre 473.15 e 1473.15 K. A razão molar CH_4/CO_2 foi mantida constante em 1/1, já a razão molar CH_4/H_2O variou entre 0 e 3/1, todas as reações foram simuladas impossibilitando a formação de coque no sistema uma vez que o trabalho de Aydinoglu *et al.* (2010) não levou em consideração a formação desse composto.

Pela análise da Figura 9.12 pode-se verificar que os dados calculados pelo presente trabalho apresentaram boa concordância com os dados determinados por Aydinoglu *et al.* (2010). Os dados numéricos apresentados na Figura 9.28 (a), (b), (c) e (d) podem ser visualizados nas Tabelas 9.5 – 9.8, respectivamente.



Figura 9.12.Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho e os obtidos por Aydinoglu *et al.* (2010)para a conversão percentual de CH₄, de CO₂ e de H₂O e para a razão molar H₂/CO do produto formado. Símbolos - (\blacktriangle) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/0, (\diamond) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/2, (\bullet) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/2 e (\Box) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/3 para as Figuras (a), (b) e (c), para a Figura (d) .(\bigstar) CH₄/CO₂/H₂O - 1/1/0, (\diamond) CH₄/CO₂/H₂O - 1/0.67/0.33, (\bullet) CH₄/CO₂/H₂O - 1/0.5/0.5 e (\Box) CH₄/CO₂/H₂O - 1/0.33/0.67.

	Conversão de CH4 (%)									
т (К)	CH₄/H	₂ O - 1/3	CH4/H	₂ O - 1/2	CH4/H	₂ O - 1/1	CH4/H2O - 1/0			
I (K)	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.		
473.15	0.5	0.54	0.40	0.39	0.00	0.24	0.00	0.04		
673.15	16.0	14.60	11.00	10.97	7.00	7.10	4.00	3.69		
873.15	78.0	77.99	69.00	68.30	56.00	55.53	40.00	41.06		
1073.15	100.0	99.84	99.00	99.68	98.00	99.12	89.00	90.54		
1273.15	100.0	100.00	100.00	100.00	99.00	99.99	98.00	98.70		
1473.15	100.0	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	99.00	99.71		

Tabela 9.5. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Aydinoglu *et al.* (2010) para a conversão percentual de CH₄.

Legenda: Lit. Dados determinados por Aydinoglu *et al.* (2010); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque.

Tabela 9.6. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Aydinoglu *et al.* (2010) para a conversão percentual de CO₂.

	Conversão de CO ₂ (%)									
T (V)	CH4/H2	O - 1/3	CH4/H2	O - 1/2	CH4/H	₂ O - 1/1	CH4/H2O - 1/0			
I (K) –	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.		
473.15	-0.4	-0.54	-0.40	-0.39	0.00	-0.33	0.00	0.10		
673.15	-11.0	-12.53	-8.00	-8.74	-4.00	-4.40	7.00	6.93		
873.15	-19.0	-18.41	-1.90	-2.10	20.00	19.53	55.00	54.40		
1073.15	15.0	14.13	34.00	33.12	58.00	59.55	94.00	95.14		
1273.15	33.0	33.92	49.00	49.72	70.00	70.55	99.60	99.53		
1473.15	45.0	46.43	60.00	59.91	78.00	76.99	100.00	99.92		

Legenda: Lit. Dados determinados por Aydinoglu *et al.* (2010); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque.

Tabela 9.7. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Aydinoglu *et al.* (2010) para a conversão percentual de H₂O.

	Conversão de H ₂ O (%)								
т (к)	CH4/H	I ₂ O - 1/3	CH4/H	₂ O - 1/2	CH4/H	CH4/H2O - 1/1			
I (K)	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.			
473.15	0.0	0.36	0.00	0.39	0.00	0.48			
673.15	9.0	9.04	10.00	9.85	11.00	11.51			
873.15	31.0	32.13	34.50	35.20	37.00	36.00			
1073.15	29.0	28.57	33.00	33.28	40.00	39.57			
1273.15	22.0	22.03	26.00	25.14	30.00	29.43			
1473.15	18.0	17.86	20.00	20.05	24.00	23.01			

Legenda: Lit. Dados determinados por Aydinoglu *et al.* (2010); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque.

	Razão molar H ₂ /CO									
T (K)	CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O - 1/0.33/0.67		CH4/CO2/H2O - 1/0.5/0.5		CH4/C 1/0.6	O ₂ /H ₂ O - 57/0.33	CH4/CO2/H2O - 1/1/0			
	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.		
873.15	2.7	2.63	1.93	1.87	1.39	1.35	0.73	0.72		
1073.15	2.0	2.01	1.64	1.64	1.36	1.36	0.95	0.95		
1273.15	2.0	2.00	1.66	1.66	1.40	1.39	0.99	0.99		
1473.15	2.0	2.01	1.66	1.66	1.40	1.39	1.00	1.00		

Tabela 9.8. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Aydinoglu *et al.* (2010) para a razão molar H_2/CO .

Legenda: Lit. Dados determinados por Aydinoglu *et al.* (2010); Calc. Dados calculados pelo presente trabalho impossibilitando a formação de coque.

9.7.3. Reforma seca autotérmica do metano

Para a reação de reforma seca autotérmica do metano, os dados determinados usando a minimização da energia de Gibbs foram comparados com os dados determinados por Amin e Yaw (2007), para a conversão percentual de metano e para a razão molar H₂/CO no produto. A comparação de resultados pode ser graficamente visualizada através da Figura 9.13.

Os dados foram comparados para quatro razões molares $CH_4/CO_2/O_2$ distintas, sendo elas: $CH_4/CO_2/O_2 - 1/0.8/0.1$ (Figura 9.13 (a)), $CH_4/CO_2/O_2 - 1/0.8/0.2$ (Figura 9.13 (b)), $CH_4/CO_2/O_2 - 1/1/0.1$ (Figura 9.13 (c)), $CH_4/CO_2/O_2 - 1/1/0.2$ (Figura 9.13 (d)).

Os cálculos foram realizados impossibilitando a formação de coque, pois o trabalho de Amin e Yaw (2007) não levou em consideração a formação desse composto. Os dados da Figura 9.13 (a), (b), (c) e (d), podem ser numericamente visualizados na Tabela 9.9.

Pela análise da Figura 9.13 e da Tabela 9.9 podemos verificar que os dados calculados através da metodologia de minimização da energia de Gibbs para a reação de reforma seca autotérmica do metano, estão de acordo com os valores obtidos no trabalho de Amin e Yaw (2007), tanto para a conversão percentual de metano quanto para a razão molar H_2/CO obtida no produto.



1.0 lar H

0.9

0.8

0.7 8

0.6 (c)

0.5

1200

50

40

30

20

10

0

800

900

1000

Temperatura (K)

1100

50

40

30

20

10

0

800

900

Figura 9.13. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho e os obtidos por Amin e Yaw (2007)para a conversão percentual de CH₄ e para a razão molar H₂/CO do produto formado. Símbolos - (Δ) Conversão percentual de CH₄ determinada por Amin e Yaw (2007) e (•) razão molar H₂/CO do produto determinada por Amin e Yaw (2007). (a) razão molar: $CH_4/CO_2/O_2 - 1/0.8/0.1$, (b) razão molar: $CH_4/CO_2/O_2 - 1/0.8/0.2$, (c) razão molar: $CH_4/CO_2/O_2 - 1/1/0.1 e (d)$ razão molar: $CH_4/CO_2/O_2 - 1/1/0.2$.

A comparação com dados simulados obtidos em trabalhos da literatura, permitiu verificar que os dados simulados através da metodologia de minimização da energia de Gibbs, para as reações de reforma com CO₂ do metano apresentaram boa adequação com dados de outros trabalhos obtidos na literatura que utilizaram a metodologias equivalentes.

1.0

0.9

0.8

0.7 8

0.6

0.5

1200

(d)

1100

1000

Temperatura (K)

		Conv. CH ₄ (%)		H_2	/CO
Razão molar CH ₄ /CO ₂ /O ₂	Т (К)	Lit.	Calc.	Lit.	Calc.
	800	23.46	23.65	0.86	0.83
	900	51.81	51.84	0.92	0.91
1.0/0.8/0.1	1000	79.96	79.89	1.02	1.02
	1100	93.04	93.11	1.08	1.07
	1200	97.49	97.51	1.10	1.10
	800	29.19	29.27	1.08	1.04
	900	58.41	58.62	1.02	1.01
1.0/0.8/0.2	1000	86.90	87.06	1.08	1.07
	1100	97.93	97.95	1.10	1.10
	1200	99.73	99.74	1.09	1.09
	800	25.65	25.70	0.79	0.77
	900	56.48	56.68	0.87	0.85
1.0/1.0/0.1	1000	86.21	86.42	0.96	0.95
	1100	97.81	97.84	0.99	0.98
	1200	99.72	99.72	0.98	0.98
	800	31.07	31.12	0.98	0.94
	900	62.58	62.80	0.95	0.93
1.0/1.0/0.2	1000	91.21	91.11	1.00	0.99
	1100	99.01	99.02	0.99	0.99
	1200	99.89	99.89	0.97	0.96

Tabela 9.9. Comparação entre os dados calculados pelo presente trabalho, os dados calculados por Amin e Yaw (2007) para a razão molar a conversão percentual de metano e para a razão molar H_2/CO do produto.

9.8. RESULTADOS OBTIDOS PARA A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

9.8.1. Temperatura final

Nessa seção serão apresentados os dados obtidos através da metodologia de maximização da entropia para as reações de reforma seca, reforma seca autotérmica, sendo que para essa reação foi analisado o uso de oxigênio e de ar como agentes oxidantes, e para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano.

9.8.2. Reação de reforma seca

A Figura 9.14 apresenta os resultados obtidos para a reação de reforma seca a uma pressão constante de 1 atm. Analisando a Figura 9.14, pode-se verificar que a temperatura final do sistema diminui de forma significativa, para todos os casos analisados, verifica-se ainda que as temperaturas finais são muito próximas quando temperaturas iniciais elevadas são utilizadas, indicando que a influência da concentração de CO₂ na alimentação é menos significativa que a variação da temperatura inicial.



Figura 9.14. Temperaturas finais determinadas para a reação de reforma secado metano a pressão de 1 atm.

O efeito da elevação da pressão pode ser visualizado na Figura 9.15, para diferentes razões molares CO_2/CH_4 na alimentação (Figura 9.15 (a)) a uma temperatura constante de 1400 K e para diferentes temperaturas iniciais (Figura 9.15 (b)) com a razão molar CO_2/CH_4 mantida constante em 1/1.

Pela análise da Figura 9.15 pode-se verificar que a elevação da pressão acarretou na elevação da temperatura de equilíbrio do sistema. Pode-se verificar também que a adição de CO₂ acarretou na diminuição das temperaturas de equilíbrio e que a elevação da temperatura inicial da reação acarreta na elevação das temperaturas de equilíbrio. O comportamento observado para a reação de reforma seca foi similar ao observado para a reação de reforma seca foi similar ao observado para a reação endotérmica.



Figura 9.15. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma seca do metano para temperatura inicial de 1400 K e razão molar CO_2/CH_4 de 1/1 (a) e para a composição molar CO_2/CH_4 de 1/1 (b).

9.8.3. Reação de reforma seca combinada com reforma a vapor

A Figura 9.16 mostra as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano, a uma pressão constante de 1 atm com uma razão molar H_2O/CH_4 constante em 2/1.

Pela análise da Figura 9.16 pode-se verificar que a temperatura final de reação para esse tipo de sistema apresenta uma diminuição significativa quando comparada com a temperatura inicial, indicando que esse processo, assim como a reação de reforma seca é altamente endotérmico.

O efeito da elevação da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio do sistema pode ser visualizado na Figura 9.17. Analisando essa figura pode-se verificar que a elevação da pressão do sistema acarreta na elevação da temperatura final de reação. Além disso, pode-se perceber que a adição de CO_2 ao sistema apresenta como efeito uma leve elevação da temperatura final.

A elevação da temperatura inicial também ocasionou elevação da temperatura final, esse comportamento pode ser verificado na Figura 9.17 (b), sendo essa elevação mais significativa, quanto maior a pressão do sistema.



Figura 9.16. Temperaturas finais determinadas para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano a pressão de 1 atm e com uma razão molar H_2O/CH_4 de 2/1.



Figura 9.17. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano para temperatura inicial de 1400 K (a) e para a composição molar $H_2O/CO_2/CH_4$ de 1/0.5/1 (b).

Na Figura 9.18 pode-se verificar o efeito da adição de água sobre a temperatura final de reação. Analisando essa figura verifica-se que a adição de água ocasionou uma leve diminuição das temperaturas de equilíbrio do sistema.



Figura 9.18. Efeito da adição de água sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano, com uma razão molar CO_2/CH_4 de 0.5/1.

9.8.4. Reação de reforma seca autotérmica

9.8.4.1. Resultados com O₂

Na Figura 9.19 pode-se visualizar o comportamento gráfico das temperaturas de equilíbrio determinadas pela metodologia de maximização da entropia, para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 1 atm com uma razão molar CO_2/CH_4 constante de 1/1.



Figura 9.19. Temperaturas finais determinadas para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 1 atm utilizando O_2 como agente oxidante.

Pela análise da Figura 9.19 pode-se verificar que a elevação da temperatura inicial bem como a elevação da razão molar de O₂ na alimentação ocasionou uma elevação das temperaturas de equilíbrio. Esse comportamento era esperado devido a presença de O₂ no sistema.

Na Figura 9.20 é apresentado o efeito da elevação da razão molar de CO₂ na alimentação, pela análise dessa figura verifica-se que a elevação da concentração de CO₂ na alimentação acarreta na diminuição das temperaturas de equilíbrio do sistema.



Figura 9.20. Efeito da elevação da concentração de CO_2 para a reação de reforma seca autotérmica utilizando O_2 como agente oxidante.

Na Figura 9.21 (a) é apresentado o efeito da elevação da pressão, combinado com a variação da concentração de O_2 na alimentação para uma razão molar CO_2/CH_4 constante de 0.5/1. Já na Figura 9.21 (b) podemos visualizar o efeito da elevação da temperatura inicial de reação com uma razão molar $O_2/CO_2/CH_4$ constante de 0.5/0.5/1.

Pela análise da Figura 9.21 podemos verificar que a elevação da razão molar de O₂, a elevação da temperatura inicial, bem como a elevação da temperatura inicial, acarretam na elevação da temperatura final da reação.

Os resultados obtidos pelo presente trabalho foram similares aos observados por Choudhary e Mondal (2006) que avaliaram a reação de reforma seca autotérmica do metano e observaram a diminuição da endotermicidade da reação à medida que mais oxigênio foi adicionado ao sistema.



Figura 9.21. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma seca autotérmica do metano para temperatura inicial de 1400 Ke razão molar CO_2/CH_4 de 0.5/1 (a) e para a composição molar $O_2/CO_2/CH_4$ de 0.5/0.5/1 (b), utilizando O_2 como agente oxidante.

9.8.4.2. Resultados com ar

A Figura 9.22 traz os resultados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 1 atm com a utilização de ar como agente oxidante. Analisando esta figura, podemos verificar que a elevação da temperatura inicial e a elevação da razão molar de ar na alimentação ocasionaram temperaturas de equilíbrio mais elevadas.



Figura 9.22. Temperaturas finais determinadas para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 1 atm utilizando ar como agente oxidante.

A Figura 9.23 traz o efeito da elevação da pressão sobre a temperatura de equilíbrio para a reação de reforma seca autotérmica do metano utilizando ar como agente oxidante. Na Figura 9.23 (a) pode-se visualizar o efeito da elevação da pressão como função da quantidade de O₂ na alimentação e na Figura 9.23 (b) pode-se verificar o efeito da elevação da pressão como função da variação da temperatura inicial.

Pela análise da Figura 9.23 pode-se verificar que a elevação da pressão, assim como observado quando O_2 foi utilizado como agente oxidante, acarretou na elevação da temperatura final do sistema.



Figura 9.23. Efeito da pressão sobre as temperaturas de equilíbrio determinadas para a reação de reforma seca autotérmica do metano para temperatura inicial de 1400 K e razão molar CO_2/CH_4 constante de 0.5/1 (a) e para a composição molar $O_2/CO_2/CH_4$ de 0.5/0.5/1; (b) utilizando ar como agente oxidante.

O efeito da adição de CO₂ ao sistema sobre as temperaturas finais determinadas pode ser visualizado na Figura 9.24, analisando essa figura, pode-se verificar, que assim como observado para a reação de reforma seca autotérmica realizada utilizando O₂ como agente oxidante, a adição de CO₂ acarretou na diminuição das temperaturas de equilíbrio determinadas, mas a elevação da temperatura foi menos pronunciada.



Figura 9.24. Efeito da elevação da concentração de CO_2 para a reação de reforma seca autotérmica utilizando ar como agente oxidante

9.8.4.3. Comparação dos resultados para uso de ar e O₂ como agentes oxidantes na reação de reforma seca autotérmica

A Figura 9.25 apresenta uma comparação entre os dados simulados utilizando O_2 e ar como agentes oxidantes na reação de reforma seca autotérmica do metano para as razões molares $CO_2/O_2/CH_4$ de 0.5/0.5/1, 0.5/0.75/1 e 0.5/1/1.



Figura 9.25. Comparação entre os resultados obtidos para as simulações realizadas utilizando ar e oxigênio como agentes oxidantes na reação de reforma seca autotérmica para a pressão de 1 atm.

Pela análise da Figura 9.25 pode-se visualizar que o comportamento da temperatura para a reação de reforma seca autotérmica é similar ao observado para as reações de reforma oxidativa e autotérmica do metano. Ou seja, a reação de oxidação com ar apresentou menores temperaturas de equilíbrio do que a reação realizada utilizando ar como agente oxidante, esse comportamento está associado com a presença de grande quantidade de N₂ presente no ar utilizado.

Pode-se também verificar que ocorre elevação da temperatura final com a elevação da razão molar de O_2 ou de ar na alimentação e da temperatura inicial de reação. Mais uma vez o uso de ar provou ser eficiente quando é de interesse evitar picos de temperatura no reator.

9.8.5. Comparação de resultados

A Figura 9.26 mostra uma comparação entre os resultados obtidos pelas reações de reforma seca, seca autotérmica (com O_2 e com ar) e seca combinada com reforma a vapor do metano. A pressão foi de 1 atm para todas as simulações realizadas e as seguintes razões molares:

✓ Reforma seca: $CO_2/CH_4 - 1/1$;

- ✓ Reforma seca autotérmica: $CO_2/O_2/CH_4$ 0.5/0.5/1;
- ✓ Reforma seca combinada com reforma a vapor: $H_2O/O_2/CH_4 0.5/0.5/1$;

Essas razões molares foram selecionadas com o intuito de representar a substituição de 0.5 mols de CO₂ na alimentação para a reação de reforma seca, por 0.5 mols de H₂O e de O₂ para as reações de reforma seca combinada com reforma a vapor e reforma seca autotérmica respectivamente. Na reação de reforma seca autotérmica com ar, a substituição foi inserida de forma a manter a razão molar O₂/CH₄ constante em 0.5/1.

Analisando a Figura 9.26 pode-se verificar que a substituição de CO_2 por O_2 tornou a reação exotérmica, sendo este comportamento observado tanto para o uso de O_2 como para o uso de ar como agentes oxidantes. Conforme discutido no tópico 9.8.4.3, a reação simulada com ar apresenta menores temperaturas finais.



Figura 9.26. Comparação entre os processos de reforma seca, reforma seca autotérmica e reforma seca combinada a vapor do metano, a pressão atmosférica.

Pode-se ainda verificar que as reações de reforma seca e de reforma seca combinada com reforma a vapor são endotérmicas para toda faixa de temperatura inicial avaliada, e ainda, que a substituição de CO₂ por H₂O acarreta no aumento da endotermicidade do sistema, ou seja, as temperaturas finais observadas para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor são mais baixas que as temperaturas observadas para a reação de reforma seca.

9.9. CONCLUSÕES

Por meio das simulações realizadas pela metodologia de minimização da energia de Gibbs, pode-se verificar que as reações de reforma com CO_2 do metano apresentaram capacidade de ser utilizadas tanto para a produção de gás de síntese quanto para a produção de hidrogênio.

A reação de reforma seca apresentou elevada susceptibilidade a formação de coque e elevada endotermicidade, entretanto, a reação apresentou boa produtividade de H₂ e de CO. A adição de água ao sistema (reação de reforma seca combinada com reforma a vapor) acarretou em uma redução significativa na produção de C_(s), e elevou a produtividade de H₂ mas, aumentou ainda mais a endotermicidade do sistema.

As melhores condições para produção de hidrogênio foram obtidas na reação de reforma seca combinada com reforma a vapor em condições de elevadas temperaturas, com elevadas razões molares H₂O/CH₄ e em pressões baixas.

A produção de gás de síntese se mostrou viável para os três processos de reforma com CO_2 analisados, sendo que baixas razões molares H_2/CO foram obtidas em todos os processos em condições de temperaturas elevadas, com razões molares CO_2/CH_4 elevadas e em baixas pressões.

O uso de O_2 ou de ar como agentes oxidantes ocasionou a diminuição da endotermicidade do sistema, sendo que para razões molares superiores a 0.5 o processo se tornou exotérmico. O uso de ar mais uma vez resultou em menores temperaturas de equilíbrio para os sistemas simulados, quando comparados com os sistemas simulados com O_2 puro.

A comparação com os dados experimentais permitiu verificar que os dados simulados para as reações de reforma com CO₂ do metano estão em adequação com experimentos obtidos na literatura, comprovando assim a viabilidade do uso dessa metodologia para previsão da composição desse tipo de sistema. A comparação com dados simulados utilizando a metodologias similares, obtidos em outros trabalhos da literatura,

permitiu verificar que a metodologia utilizada está em adequação com os dados obtidos para as três reações analisadas.

As metodologias de minimização da energia de Gibbs e de maximização da entropia, aplicadas ao cálculo do equilíbrio químico e de fases combinados para as reações de reforma com CO₂ do metano se mostraram de fácil aplicação no software GAMS®23.1 na forma de programações não lineares. Além disso, o método mostrou ser bastante robusto e rápido, apresentando tempos computacionais inferiores a 1 s, em todos os casos analisados.

9.10. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akpan, E., Sun, Y., Kumar, P., Ibrahim, H., Aboudheir, A., Idem, R. Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni/CeO₂-ZrO₂ catalyst in a packed bed tubular reactor. *Chemical Engineering Science*, 62 (2007) 4012-4024.
- Amin, N. A. S.; Yaw, T. C. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with partial oxidation of methane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 1789-1798.
- Ashcroft, A. T.; Cheetham, A. K.; Green, M. L. H.; Vernon, P. D. F. Partial oxidation of methane to synthesis gas using carbon dioxide. *Nature*, 352 (1991) 225-226.
- Assabumrungrat, S.; Laosiripojana, N.; Piroonlerkgul, P. Determination of the boundary of carbon formation for dry reforming of methane in a solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, 159 (2006) 1274-1282.
- Ávila-Neto, C. N.; Dantas, S. C.; Silva, F. A.; Franco, T. V.; Romanielo, L. L.; Hori, C. E.; Assis, A. J. Hydrogen production form methane reforming: Thermodynamic assessment and autothermal reactor design. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 1 (2009) 205-215.

- Aydinoglu, S., O. Thermodynamic equilibrium analysis of combined carbon dioxide reforming with steam reforming of methane to synthesis gas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 12821-12828.
- Choudhary, V. R.; Mondal, K. C. 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 (2006) 1024-1032.
- Choudhary, V. R.; Rajput, A. M. Simultaneous carbon-dioxide and steam reforming of methane to syngas over a NiO-CaO catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (1996) 3934-3939.
- Djaidja, A., Libs, S., Kienneman, A., Barama, A. Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and NI/MgO catalysts. *Catalysis Today*, 113 (2006) 194-200.
- Donazzi, A., Beretta, A., Groppi, G., Forzatti, P. Catalytic partial oxidation of methane over a 4% Rh/*a*-Al₂O₃ catalyst Part II: role of CO₂ reforming. *Journal of Catalysis*, 255 (2008) 259-268.
- Edwards, J. H.; Maitra, A. M. The chemistry of methane reforming with carbon dioxide and its current and potential applications. *FuelProcess. Technol.*, 42 (1995) 269-289.
- Ferreira-Aparicio, P., Guerrero-Ruiz, A., Rodríguez-Ramos, I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 170 (1998) 177-187.
- Gadalla, A. M.; Bower, B. The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. *Chemical Engineering Science*, 43 (1988) 3049-3062.
- Guo, J., Lou, H., Zhao, H., Chai, D., Zheng, X. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported in magnesium aluminate spinels. *Applied Catalysis A: General*, 273 (2004) 75-82.
- Hegarty, M. E. S., O'Connor, A. M. Ross, J. R. H. Syngas production from natural gas using ZrO₂-supported metals. *Catalysis Today*, 42 (1998) 225-232.

- Jing, Q.; Lou, H.; Mo, L.; Fei, J.; Zheng, X. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over Ni/BaO-SiO₂ catalysts to produce low H₂/CO ratio syngas using a fluidized bed reactor. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 212 (2004) 211-217.
- Khalesi, A., Arandiyan, H. R., Parvari, M. Effects of Lanthanum substitution by strontium and calcium in La-Ni-Al perovskite oxides in dry reforming of methane. *Chinese Journal of Catalysis*, 29 (2008) 960-968.
- Laosiripojana, N., Assabumrungrat, S. Catalytic dry reforming of methane over high surface area ceria. *Applied Catalysis B: Environmental*, 60 (2005) 107-116.
- Laosiripojana, N., Sutthisripok, W., Assabumrungrat, 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.
- Li, Y.; Wang, Y.; Zhang, X.; Mi, Z. Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2507-2514.
- Montoya, J. A., Romero-Pascual, E., Gimon, C.,Del Angel, P., Monzón, A. Methane reforming with CO₂ over NiZrO₂-CeO₂catalyst prepared by sol-gel. *Catalysis Today*, 63 (2000) 71-85.
- O'Connor, A. M.; Ross, J. R. H. The effect of O₂ addition on the carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 46 (1998) 203-210.
- Olsbye, U., Wurzel, T., Mleczko, L. Kinetic and reaction engineering studies of dry reforming of methane over a Ni/La/Al₂O₃ catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 5180-5188.
- Osaki, T., Tatsuro, H., Toyohiko, S., Kenzi., Toshiaki, M. Catalysis of NiO-Al₂O₃ aerogels for the CO₂ reforming of CH₄. *Catalysis Letters*, 52 (1998) 171-180.
- Reddy, G. K., Loridant, S., Takahashi, A., Delichère, P., Reddy, B. M. Reforming of methane with carbon dioxide over Pt/ZrO₂/SiO₂ catalysts-Effect of zirconia to silica ratio. *Applied Catalysis A: General*, 389 (2010) 92-100.

Rostrup-Nielsen, J. R. Production of synthesis gas. Catalysis Today, 18 (1993) 305-324.

- Ruckenstein, E.; Hu, Y. H. Combination of CO₂ reforming and partial oxidation of methane over NiO/MgO solid solution catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37 (1998) 1744-1747.
- Ruckenstein, E.; Wang, H. Y. Carbon deposition and catalytic deactivation during CO₂ reforming of CH₄ over Co/γ-Al₂O₃ catalysts. *Journal of catalysis*, 205 (2002) 289-293.
- Ruckenstein, E.; Wang, H. Y. Combined catalytic partial oxidation and CO₂ reforming of methane over supported cobalt catalysts. *Catalysis Letters*, 73 (2001) 2- 4.
- Sodesawa, T.; Dobashi, A.; Nozaki. F. Catalytic reaction of methane with carbon dioxide. React. Kinet.*Catalysis Letters*, 12 (1979) 107-111.
- Tomishige, K.; Kanazawa, S.; Suzuki, K.; Asadullah, M.; Sato, M.; Ikushima, K. Kunimori, K. Effective heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO₂ and O₂: comparison between Ni and Pt catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 233 (2002b) 35-44.
- Tomishige, K.; Matsuo, Y.; Yoshinaga, Y.; Sekine, Y.; Asadullah, M.; Fujimoto, K. Comparative study between fluidized bed and fixed bed in methane reforming combined with methane combustion for the internal heat supply under pressurized condition. *Applied Catalysis A: General*, 223 (2002a) 225-238.
- Vernon, P. D. F.; Green, M. L. H.; Cheetham, A. K.; Ashcroft, A. T. Partial oxidation of methane to synthesis gas, and carbon dioxide as an oxidizing agent for methane conversion. *Catalysis Today*, 13 (1992) 417-426.
- Wang, S., Lu, G.Q., Millar, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal supported catalysts: state of the art. *Energy & Fuels*, 10 (1996) 896-904.
- Wang, X.; Li, M.; Wang, M.; Wang, H.; Li, S.; Wang, S.; Ma, X. Thermodynamic analysis of glycerol dry reforming for hydrogen and synthesis gas production. *Fuel*, 88 (2009) 2148-2153.

10. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH: APLICAÇÕES DO GÁS DE SÍNTESE

10.1. RESUMO

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos para as reações de síntese de metanol, etanol e hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese. A metodologia e as faixas operacionais utilizadas para a determinação do equilíbrio químico e de fases desses sistemas foram descritas no Capítulo 5. A análise dos resultados obtidos através da metodologia de minimização da energia de Gibbs permitiu verificar que todas as reações avaliadas são dependentes do efeito catalítico para promover a formação dos produtos de interesse, esse efeito foi comprovado através da comparação com dados experimentais obtidos na literatura para a reação de síntese de metanol. De uma forma geral, os efeitos termodinâmicos se mostraram capazes de elevar a seletividade para todos os produtos de interesse analisados através da elevação da pressão e da diminuição da temperatura de reação. Pelos resultados obtidos através da metodologia de maximização da entropia podemos verificar que todas as reações apresentaram comportamento exotérmico, mas nas condições avaliadas todas podem ser consideradas seguras. As metodologias empregadas, bem como o solver CONOPT2 aplicado no software GAMS® 23.1 se mostraram rápidos e eficazes para a solução dos problemas propostos, apresentando baixos tempos computacionais.

Palavras chave: reações de síntese de Fischer-Tropsch, Minimização da energia de Gibbs, Maximização da entropia, GAMS.

10.2. SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH

A reação de síntese de Fischer-Tropsch é definida por Anderson (1983) como a reação de hidrogenação de óxidos de carbono (gás de síntese) produzindo hidrocarbonetos ou alcoóis com cadeias carbônicas de tamanho variado, principalmente na faixa de 4 a 10 carbonos. Essa reação é o principal processo químico que transforma gás natural em combustíveis líquidos.

O processo é comumente dividido em três partes, a primeira que consiste na geração do gás de síntese, normalmente por meio de reações de reforma do metano, uma segunda etapa que consiste na transformação do gás de síntese em cadeias de hidrocarbonetos e uma terceira de hidro-processamento e acabamento do produto. O processo simplificado, aplicado na *British Petroleoum*[®], pode ser visualizado na Figura 10.1. Cabe ressaltar que nesse capítulo as simulações realizadas são os cálculos termodinâmicos para as condições de equilíbrio referentes ao reator de Fischer-Tropsch da Figura 10.1.



Figura 10.1. Processo Fischer-Tropsch da *British Petroleoum* (Fonte: BP, 2004 adaptado de Callari, 2007).

As duas principais características da reação de síntese FT são a possibilidade de produção de uma vasta gama de cadeias de hidrocarbonetos, sejam parafinas, olefinas, alcoóis ou ácidos carboxílicos, e a energia liberada ao longo da reação, devido à característica exotérmica desse processo (Henrici-Olivé e Olivé, 1976 e Schulz e Claeys, 1999). Essa energia pode ser reaproveitada para diminuir o aporte energético necessário para promover os processos de reforma anteriores.

Vessia (2005) enfatiza que a reação de síntese FT é um processo onde as cadeias carbônicas são construídas por meio da anexação de grupos monoméricos (- CH_2 -) a uma cadeia carbônica já existente.

Diferentes produtos com interesse e aplicabilidade industrial podem ser produzidos utilizando reações de síntese a partir do gás de síntese, dentre esses compostos o metanol, o

etanol e hidrocarbonetos lineares de cadeia curta apresentam papel de destaque, nas seções a seguir, uma análise sintetizada acerca de cada um desses processos foi realizada.

10.2.1. Metanol

O metanol é uma importante matéria prima para a produção de muitos compostos químicos, e apresenta ainda a característica de ser um potencial combustível limpo para o futuro (Fujita *et al.*, 2001). O metanol é bastante utilizado nas indústrias química, petroquímicas, farmacêuticas e de polímeros, como matéria prima para diferentes reações de síntese ou mesmo como solvente para outros produtos químicos. Outra aplicação com grande potencial de desenvolvimento é o uso do metanol como meio de armazenamento de hidrogênio (Wu *et al.*, 2000 e Toyir *et al.*, 2001).

A demanda de mercado e o interesse na produção de metanol se encontram atreladas com políticas globais e questões contemporâneas. Esse comportamento está associado com a elevação dos preços do petróleo, pois uma vez que este se mantiver elevado, o interesse pela produção de metanol, também se elevará.

10.2.1.1. Síntese de metanol a partir do gás de síntese

A síntese catalítica de metanol a partir do gás de síntese está disponível a nível comercial desde 1923, quando a primeira planta comercial foi construída pela BASF. O gás de síntese, composto majoritariamente por H₂, CO e CO₂, é levado a reagir na superfície de um catalisador, para assim originar o metanol, as principais reações envolvidas nesse processo, são:

$$CO_2 + 3H_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$$
 (10.1)

$$CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$$
 (10.2)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
 (10.3)

O metanol hoje é produzido utilizando catalisadores baseados em óxidos de cobre e zinco em pressões entre 50 e 100 bar e temperaturas entre 473-523 K (Fang *et al.,* 2005). Um

catalisador bastante utilizado para promover essa reação é o de Cu/ZnO/Al₂O₃, isso se deve a sua elevada atividade catalítica, longo tempo de vida e a baixa desativação devido a presença de compostos tóxicos no gás de síntese (Li e Inui, 1996 e Chen *et al.*, 1998).

10.2.2. Etanol

O etanol surge como produto atrativo para ser produzido a partir do gás de síntese devido à possibilidade de utilizá-lo como combustível ou como um aditivo para estes e pela possibilidade de utilizá-lo como matéria prima para a produção de uma variedade de químicos e polímeros (Spivey e Egbebi, 2007 e Subramani e Gangwal, 2008).

Como um combustível, o etanol apresenta uma série de propriedades interessantes, tais como: não toxicidade, facilidade de armazenar e transportar, pode ser produzido a partir de fontes renováveis, além de possuir uma elevada densidade energética (Wang e Liu, 2008 e Kowal *et al.*, 2009).

Atualmente o etanol é produzido principalmente a partir de dois processos, que são: a fermentação de açúcares derivados da cana de açúcar ou do milho, e a partir da hidratação do etileno (derivado do petróleo). Um esquema dos possíveis sistemas para serem utilizados na produção de etanol pode ser visualizado na Figura 10.2.



Figura 10.2. Sistemas utilizados para a produção de etanol a partir de diferentes matérias primas.

10.2.2.1. Síntese de etanol a partir do gás de síntese

A produção de etanol a partir do gás de síntese permanece como uma área repleta de desafios, e devido a isso, ainda não existem processos comerciais em operação (Subramani e Gangwal, 2008), entretanto, esse processo tem levantando um grande interesse no meio acadêmico e vêm sendo alvo de diferentes trabalhos (Egbebi e Spivey, 2008; Liu *et al.*, 2011; Chen *et al.*, 2011).

A produção de etanol a partir do gás de síntese ocorre majoritariamente por meio das reações de hidrogenação do CO (Eq. 10.4) e do CO₂ (Eq. 10.5).

$$2CO + 4H_2 \rightarrow C_2H_5OH + H2O \tag{10.4}$$

$$2CO_2 + 6H_2 \rightarrow C_2H_5OH + 3H_2O \tag{10.5}$$

Ambas reações são exotérmicas e favoráveis. A reação de *water-gas-shift* (Equação 10.3) ocorre paralelamente.

10.2.3. Hidrocarbonetos lineares

A transformação do gás de síntese em hidrocarbonetos vêm sendo utilizada como uma rota alternativa para exploração do gás natural, do carvão e da biomassa visando principalmente a produção de combustíveis.

A síntese de hidrocarbonetos lineares por meio da reação de hidrogenação do CO é, talvez, a fonte mais promissora de químicos e combustíveis não baseados no petróleo. O desenvolvimento da tecnologia de síntese de Fischer-Tropsch sempre esteve atrelado com a elevação dos preços do barril de petróleo, sendo maior quanto mais elevado for o preço do barril de petróleo.

Com relação aos catalisadores, a maior parte dos estudos avalia a reação baseada em metais de transição tais como o ferro e o cobalto. Os catalisadores de cobalto são conhecidos nos sistemas de síntese de Fischer-Tropsch devido a suas elevadas atividades e seletividades (den Breejen *et al.*, 2009).

10.2.3.1. Síntese de hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese

De acordo com o trabalho de Vessia (2005) a síntese FT produz cadeias de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos e o crescimento dessas cadeias é modelado a partir da reação de monóxido de carbono com o hidrogênio (Reação 10.6). Essa reação normalmente ocorre na superfície de um catalisador metálico, seja de ferro ou de cobalto.

 $nCO + (n+m/2)H_2 \rightarrow C_nH_m + nH_2O \tag{10.6}$

10.3. METODOLOGIA

A análise termodinâmica baseada na minimização da energia de Gibbs e na maximização da entropia foi realizada para as reações de síntese avaliadas, segundo a metodologia descrita no Capítulo 5.

Na seção 10.4.1 são apresentados os resultados para a reação síntese de metanol, na seção 10.4.2 são apresentados os dados para a reação de síntese de etanol e na seção 10.4.3 são apresentados os resultados para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares.

Na seção 10.5 é realizada uma comparação com dados experimentais para a reação de síntese de metanol, os dados experimentais para essa reação foram obtidos no trabalho de Tan et al. (2005). Comparações com dados experimentais não puderam ser realizadas, para as demais reações de síntese avaliadas, devido à falta de dados experimentais de perfis de composição e de perfis de temperatura para esses sistemas.

Para todas as reações de síntese avaliadas as reações de metanação foram impedidas de ocorrer, pois se estas forem possibilitadas o metano será o produto mais termodinamicamente significante (Mawson *et al.*, 1993 e Egbebi e Spivey, 2008). Isso demonstra que a formação de metano é termodinamicamente favorecida, e para evitar essa formação, precisa-se do efeito cinético.

10.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

10.4.1. Produção de metanol

A Figura 10.3 (a) apresenta a fração molar de metanol produzido como função da temperatura de reação, para as cinco pressões e cinco temperaturas avaliadas. Pela análise


dos resultados, podemos verificar que, de forma geral, a produção de metanol é favorecida pela elevação da pressão e pela diminuição da temperatura.

Figura 10.3. (a) Fração molar do metanol produzido; **(b)** Conversão percentual de H_2 ; **(c)** Conversão percentual de CO e **(d)** Temperaturas de equilíbrio, para a reação de síntese de metanol.

A seletividade de metanol foi de 100% para todos os casos (único composto formado), seletividades elevadas (próximas de 100%) já são obtidas experimentalmente para essa reação em diferentes condições operacionais, exemplos são encontrados nos trabalhos de Meshkini *et al.* (2010) (513 K, 50 bar e CO/CO₂/H₂ de 1/1/14.5) e Tan *et al.* (2005) (513.15 K, 100 bar e H₂/CO de 2/1).

O comportamento de favorecer a produção de metanol em condições de pressões elevadas é enfatizado no trabalho de Lee (2007). Esse trabalho enfatiza que o processo de síntese de metanol necessita de um controle rigoroso da relação pressão/temperatura, uma vez que em temperaturas elevadas ocorre inibição da formação de metanol, todavia em temperaturas mais baixas o catalisador não apresenta os efeitos cinéticos, nem as taxas de reação desejados. Para compensar este efeito, geralmente realiza-se a elevação da pressão do sistema, essas elevações de pressão são realizadas de forma controlada, pois podem acarretar em condições drásticas de operação que combinadas com a exotermicidade da reação, podem levar a riscos operacionais.

Nas Figuras 10.3 (b) e 10.3 (c) pode-se visualizar as conversões de H_2 e de CO para as diferentes temperaturas e pressões avaliadas. Como era de se esperar, as conversões diminuíram com a elevação da temperatura e aumentaram com a elevação da pressão do sistema, de forma similar ao observado para a produção de metanol.

A Figura 10.3 (d) traz o perfil de temperaturas de equilíbrio calculado através da metodologia de maximização da entropia para as 5 pressões analisadas. Podemos notar que as elevações da pressão e das temperaturas iniciais acarretam na elevação das temperaturas de equilíbrio do sistema. Todas as condições analisadas evidenciaram a característica exotérmica dessa reação de síntese. Para as condições reacionais analisadas a reação de síntese de metanol a partir do gás de síntese pode ser considerada segura.

É interessante notar que para alguns dos sistemas simulados (altas pressões e baixas temperaturas), a reação ocorreu na fase líquida, os dados numéricos bem como as fases formadas podem ser visualizados no Apêndice 9, para todas as pressões e temperaturas analisadas. De forma geral, observou-se que quando a reação ocorre na fase líquida se observam maiores rendimentos em metanol.

10.4.2. Produção de etanol

A Figura 10.4 traz os resultados obtidos para a reação de síntese de etanol. Na Figura 10.4 (a) são apresentados os resultados para a fração molar de etanol produzida, na Figura 10.4 (b) pode-se verificar a conversão percentual de H₂ e na Figura 10.4 (c) podem ser visualizados os resultados obtidos para a conversão percentual de CO. A Figura 10.4 (d) apresenta os resultados para as temperaturas de equilíbrio calculadas através da metodologia de maximização da entropia. Podemos verificar que a reação de síntese de etanol apresentou comportamento bastante similar ao da reação de síntese de metanol, ocorreu elevação da produção do produto de interesse (etanol) e elevação da conversão dos reagentes, a medida que se elevou a pressão e se diminuiu a temperatura do sistema. A reação apresentou um comportamento exotérmico levemente mais acentuado que a reação de síntese de metanol. As temperaturas de equilíbrio se elevaram com a elevação da pressão e com a elevação da temperatura inicial do sistema, mas nas condições analisadas os sistemas podem ser considerados seguros.



Figura 10.4. (a) Fração molar de etanol produzido; **(b)** Conversão percentual de H_2 ; **(c)** Conversão percentual de CO; e **(d)** Temperaturas de equilíbrio para a reação de síntese de etanol.

Também foi verificado que para as reações que ocorreram na fase líquida, ocorreu uma elevação da produtividade de etanol. Foi possibilitada a formação de metanol como produto competitivo, mas a produção desse composto não foi significativa em nenhuma das condições testadas. Nos trabalhos de Liu *et al.* (2011) e Egbebi e Spivey (2008) a formação de metanol foi verificada, entretanto, com base nos resultados anteriormente apresentados, pode-se dizer que a formação de metanol no sistema está associada com efeitos cinéticos ocasionados pela presença do catalisador no sistema reacional, sendo o etanol o produto termodinamicamente favorecido.

A elevação da seletividade de etanol com a elevação da pressão também foi visualizada no trabalho de Spivey e Egbebi (2007), os autores ressaltam que a produção de etanol é favorecida pela elevação da pressão. Chuang *et al.* (1985), comprovaram esse efeito experimentalmente, trabalhando com um catalisador de rutênio a temperatura de 300 °C, Chuang e colaboradores elevaram a pressão de 1 para 10 atm, e perceberam uma elevação na produção de etanol e de propanol.

Mais uma vez, para uma boa parte dos sistemas simulados, a reação ocorreu na fase líquida, para alguns casos ainda foram observadas condições de equilíbrio líquido-vapor, os dados calculados para todas as pressões e temperaturas analisadas podem ser visualizados no Apêndice 10.

10.4.3. Produção de hidrocarbonetos lineares

A Figura 10.5 traz os resultados obtidos para a reação de produção de hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese. Na Figura 10.5 (a) podemos visualizar a fração molar total dos hidrocarbonetos produzidos, conforme apresentado no capítulo 5, foram considerados hidrocarbonetos lineares com cadeia carbônica entre 5 e 12 carbonos (faixa equivalente a gasolina).

Pode-se visualizar que, de forma geral, a fração molar total de hidrocarbonetos não apresentou grande dependência com a temperatura nem com a pressão do sistema, embora, de forma similar ao que ocorreu com as reações de síntese de metanol e de etanol, essa produção tenha sido desfavorecida pela elevação da temperatura e pela diminuição da pressão do sistema. O comportamento para a conversão de H_2 e de CO apresentados na Figura 10.5 (b) e (c), respectivamente, também demonstram similaridade com os apresentados anteriormente para as demais reações de síntese analisadas. É interessante verificar que para a pressão de 10 atm e 25 atm, menores pressões analisadas, a conversão de H_2 não atingiu 100% para nenhuma das temperaturas avaliadas.

Esse comportamento não foi observado para as demais reações de síntese e pode estar associado com o fato de que a reação de síntese realizada nessas pressões, não resulta na formação de fase liquida no sistema. Para as demais reações de síntese analisadas verificamos que a formação da fase liquida favorecia a formação dos produtos de interesse e nesta reação esse comportamento foi similar.



Figura 10.5. (a) Fração molar dos hidrocarbonetos produzidos; **(b)** Conversão de H₂; **(c)** Conversão de CO e **(d)** Temperaturas de equilíbrio, para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares.

Cabe ainda ressaltar que para essa reação foram observadas as formações de fase vapor, líquida e condições de equilíbrio líquido-vapor, esses dados são apresentadas no Apêndice 11.

A Figura 10.5 (d) apresenta as temperaturas de equilíbrio calculadas, para a reação de síntese de hidrocarbonetos, por meio da metodologia de maximização da entropia. Podemos verificar que assim como as demais reações de síntese analisadas, a reação de síntese de hidrocarbonetos apresentou comportamento exotérmico, sendo inclusive, a reação que apresentou maior exotermicidade entre as reações de síntese analisadas.

A Figura 10.6 (a) demonstra o perfil das cadeias de hidrocarbonetos formadas nas simulações realizadas, para todas as pressões analisadas, para os sistemas simulados com uma temperatura constante de 490 K. Os resultados apresentados são um somatório do número de mols das fases liquida e vapor quando estas coexistiram. A Figura 10.6 (b) apresenta o perfil da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos, só que desta vez para a reação simulada com uma temperatura de 610 K.

Pela Figura 10.6 podemos visualizar que de forma geral os hidrocarbonetos de cadeias curtas são favorecidos. Sendo o rendimento desses diminuído com a elevação da pressão do sistema.



Figura 10.6. (a) Perfil de tamanho da cadeia carbônica obtida para a reação simulada com uma temperatura constante de **(a)** 490 K; **(b)** 610 K.

O efeito da elevação da temperatura pode ser visualizado ao compararmos as Figuras 10.6 (a) e (b), comparando essas figuras podemos verificar que a elevação da temperatura diminui a produção dos hidrocarbonetos de maior cadeia carbônica. Esse comportamento foi verificado para todas as pressões avaliadas.

De forma geral pode-se verificar que a manipulação das variáveis temperatura e pressão não apresentaram modificações significativas nas composições e no tamanho das cadeias carbônicas dos hidrocarbonetos produzidas pela reação de síntese visando a formação de hidrocarbonetos para a faixa de 5 a 12 carbonos.

10.5. COMPARAÇÃO COM DADOS EXPERIMENTAIS

Na Figura 10.7, pode-se visualizar uma comparação entre os dados simulados pelo presente trabalho e os dados experimentais obtidos no trabalho de Tan *et al.* (2005), para a conversão percentual de CO e para a seletividade percentual de metanol. As condições de reação utilizadas por Tan e seus colaboradores foram: temperatura de 240°C (513.15 K), pressão de 100 bar e razão molar H_2/CO de 2/1.



Figura 10.7. Comparação entre os dados simulados pelo presente trabalho e os dados experimentais obtidos do trabalho de Tan *et al.* (2005), para a conversão de CO e a seletividade de metanol na reação de síntese de metanol a partir do gás de síntese.

As simulações foram realizadas utilizando a metodologia de minimização da energia de Gibbs, nas mesmas condições utilizadas pelo trabalho de Tan *et al.* (2005). Na Figura 10.7 são apresentados dados experimentais para três catalisadores diferentes testados no trabalho de Tan *et al.* (2005), sendo eles: CuZnAlMn, CuZnAl e Mn/CuZnAl.

Pode-se verificar que a conversão de CO foi próxima das obtidas através dos cálculos de equilíbrio, apenas para o catalisador CuZnAlMn. Já para a seletividade de metanol, verificou-se que os resultados obtidos para os catalisadores CuZnAlMn e Mn/CuZnAl apresentaram maior semelhança com os dados de equilíbrio calculados.

O comportamento de maior seletividade para os catalisadores que sofreram a adição de Mn era esperado por Tan e seus colaboradores, eles enfatizam ainda que a queda de conversão do catalisador Mn/CuZnAl pode estar relacionada com características da estrutura cristalina do Cu nessa molécula.

Pode-se verificar que os dados apresentam variação significativa a depender do catalisador utilizado, evidenciando assim a grande dependência desse tipo de sistema com os efeitos cinéticos.

10.6. CONCLUSÃO

Por meio das simulações realizadas pela metodologia de minimização da energia de Gibbs, podemos verificar que as reações de síntese de metanol, de etanol e de hidrocarbonetos lineares, a partir do gás de síntese, se mostraram viáveis para os casos analisados.

A comparação com dados experimentais foi possível apenas para a reação de síntese de metanol, e possibilitou verificar a boa capacidade descritiva da metodologia frente a dados experimentais, bem como verificar a elevada dependência do efeito cinético para esse tipo de sistema.

Através das simulações realizadas pela maximização da entropia pode-se verificar que as reações avaliadas apresentaram comportamento exotérmico, sendo a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares a que apresentou maiores temperaturas de equilíbrio.

As metodologias utilizadas e implementadas no software GAMS 23.1, se mostraram rápidas e eficazes para a determinação do equilíbrio químico e de fases combinados para esse tipo de sistema, apresentando baixos tempos computacionais mesmo para os casos em que a possibilidade de formação de muitos compostos foi considerada.

10.7. REFERÊNCIAS

Anderson, R. B. The Fischer-Tropsch synthesis. Academic Press, Inc., Londres, 1983.

- Callari, R. Produção de óleo diesel limpo a partir do gás natural: estudo da viabilidade técnico-econômica para instalação de uma planta GTL (gas-to-liquid) no Brasil. Dissertação de mestrado, Programa Inter-unidades de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo, USP, 2007.
- Chen HY, Lin J, Tan KL, Li J. Comparative studies of manganese-doped copper based catalysts: the promoter effect of Mn on methanol synthesis. *Appl. Surf. Sci.*, 126 (1998) 323–331.
- Chen, G.; Guo, C.Y.; Zhang, X.; Huang, Z.; Yuan, G. Direct conversion of syngas to ethanol over Rh/Mn supported on modified SBA-15 molecular sieves: Effect of supports. *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 456-461.
- Chuang, S. C.; Goodwin, J. G. Wender, I. The effect of alkali promotion on CO hydrogenation over Rh/TiO₂. *J. Catal.* 95 (1985) 435–446.
- den Breejen, J. P.; Radstake, P. B.; Bezemer, G. L.; Bitter, J. H.; Froseth, V.; Holmen, A.; de Jong K. P. On the origin of the cobalt particle size effects in Fischer-Tropsch catalysis. *J. Am. Chem. Soc.*, 131 (2009) 7197-7203.
- Egbebi, A.; Spivey, J. J. Effect of H₂/CO ratio and temperature on methane selectivity in the synthesis of ethanol on Rh-based catalysts. *Catalysis Communications* 9 (2008) 2308-2311.
- Fang D, Liu Z, Meng S, Wang L, Xu L, Wang H. Influence of aging time on theproperties of precursors of CuO/ZnO catalysts for methanol synthesis. J. Nat. Gas Chem., 14 (2005) 107–114.
- Fujita S, Moribe S, Kanamori Y, Kakudate M, Takezawa N. Preparation of aco-precipitated Cu/ZnO catalyst for the methanol synthesis from CO₂-effects of the calcination and reduction conditions on the catalytic performance. *Appl. Catal. A.*, 207 (2001)121–128.

- Henrici-Olivé, G.; Olivé, S. The Fischer-Tropsch synthesis: molecular weight distribution of primary products and reaction mechanism. *Angen. Chem Int. Ed. Engl.*,15(3) (1976) 136-141.
- Kowal, A.; Li, M.; Shao, M.; Sasaki, K.; Vukmirovic, M. B.; Zhang, J.; Marinkovic, N. S.; Liu, P.; Frenkel, A. I.; Adzic, R. R. Ternary Pt/Rh/SnO₂ electrocatalysts for oxidizing ethanol to CO₂. *Nat. Mater.*,8 (2009) 325–330.
- Lee, S. Methanol synthesis from syngas. Taylor & Francis Group, LLC, 2007.
- Li JL, Inui T. Characterization of precursors of methanol synthesis catalysts, copper/zinc/aluminium oxides, precipitated at different pHs and temperatures. *Appl. Catal. A.*, 137 (1996) 105–117.
- Liu, Y.; Murata, K.; Inaba, M.; Takahara, I.; Okabe, K. Synthesis of ethanol from syngas over Rh/Ce_{1-x}Zr_xO₂ catalysts. *Catalysis Today*, 164 (2011) 308-314.
- Mawson, S.; Mccutchen, M. S.; Lim, P. K.; Roberts, G. W. Thermodynamics of higher alcohol synthesis. *Energy Fuels*, 7 (1993) 257–267.
- Meshikini, F.; Taghizadeh, M.; Bahmani, M. Investigating the effect of metal oxides additives on the properties of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalysts in methanol synthesis from syngas using factorial experimental design. *Fuel*, 89 (2010) 170-175.
- Schulz, H.; Claeys, M. Kinetic modeling of Fischer-Tropsch product distributions *Appl. Catal. A.*, 186 (1999) 91-107.
- Spivey, J.J.; Egbebi, A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass derived syngas. *Chem. Soc. Rev.*, 36 (2007) 1514–1528.
- Subramani, S.K. Gangwal. A review of recent literature to search for an efficient catalytic process for the conversion of syngas to ethanol. *Energy Fuels*, 22 (2008) 814–839.
- Tan, Y.; Xie, H.; Cui, H.; Han, Y.; Zhong, B. Modification of Cu-based methanol synthesis catalyst for dimethyl ether synthesis from syngas in slurry phase. *Catalysis Today*, 104 (2005) 25-29.

- Toyir J, Piscina PR, Fierro JLG, Homs N. Highly effective conversion of CO₂ tomethanol over supported and promoted copper-based catalysts: influence of support and promoter. *Appl. Catal. B.*, 29 (2001) 207–215.
- Vessia, O. Biofuels from lignocellulosic materials In the Norwegian context 2010 Tecnology, potential and costs. Norwegian University of Science and Technology – NTNU, Trondheim, Norway, 2005. P. 101.
- Wang, H.-F.; Liu, Z.-P. Comprehensive mechanism and structure-sensitivity of ethanol oxidation on platinum: New transition-state searching method for resolving the complex reaction network. J. Am. Chem. Soc., 130 (2008) 10996–11004.
- Wu J, Saito M, Mabuse H. Activity and stability of Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst promoted with B₂O₃ for methanol synthesis. *Catal. Lett.*, 68 (2000) 55–58.

11. CONCLUSÃO GERAL E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

11.1. CONCLUSÃO

Pelo uso da metodologia de minimização da energia de Gibbs em condições de pressão e temperatura constantes, foi possível verificar que todos os processos de reforma avaliados apresentaram capacidade de aplicação para a produção de gás de síntese e de hidrogênio, sendo alguns mais indicados para a produção de hidrogênio, devido a maior razão molar H₂/CO do produto, tal como a reação de reforma a vapor, e outros devido a razão molar H₂/CO próxima de 2, apresentaram maior aplicabilidade para a produção de gás de síntese, tal como o processo de reforma oxidativa.

Os processos de reforma combinada, tais como a reforma autotérmica, a reforma seca combinada com reforma a vapor, e a reforma seca autotérmica, apresentaram boa aplicabilidade tanto para a produção de hidrogênio quanto para a produção de gás de síntese, devido à elevada maleabilidade da composição do produto final pela modificação da composição dos reagentes na alimentação.

As simulações realizadas impossibilitando a formação de coque, através da metodologia de minimização da energia de Gibbs, demonstraram que o desenvolvimento de catalisadores que promovam esse tipo de efeito seria interessante, pois na maioria dos casos a termodinâmica prevê a promoção da seletividade dos compostos de interesse, tal como a elevação da produção do número de mols de CO além, claro, de evitar a formação de coque, que é extremamente indesejável para o processo.

A comparação com dados experimentais obtidos na literatura, para reatores isotérmicos, permitiu verificar a boa capacidade preditiva dos dados simulados pela metodologia de minimização da energia de Gibbs. Muitos dos dados experimentais se apresentaram abaixo da curva de equilíbrio calculada, indicando que esses sistemas ainda não haviam atingido seu estado de equilíbrio. A comparação com dados simulados por outros trabalhos obtidos na literatura que utilizaram metodologia de minimização da energia de Gibbs, permitiu verificar a boa adequação da metodologia desenvolvida pelo presente trabalho, com metodologias similares obtidas na literatura.

A metodologia de maximização da entropia para sistemas com pressão e entalpia constantes, permitiu verificar que os processos de reforma oxidativa, reforma autotérmica e reforma seca autotérmica apresentaram comportamento exotérmico para determinadas condições de composição de reagentes na alimentação, os demais processos apresentam características endotérmicas para a faixa de operação que levava a produtividades significativas dos produtos de interesse.

Os resultados obtidos para as simulações em que ar foi utilizado como agente oxidante permitiram verificar que o ar possui capacidade de diminuir a temperatura final de reação, esse comportamento está associado coma presença de N_2 no ar. Isto pode ser utilizado para realizar o controle da temperatura de reação e evitar pontos quentes no reator.

A comparação com dados de perfil térmico de reatores, para as reações de reforma oxidativa e reforma autotérmica, únicas obtidas na literatura, demonstraram a boa capacidade de predição da metodologia de maximização da entropia para determinação das temperaturas finais de reação.

Para as reações de síntese analisadas, foi possível verificar que, de forma geral as reações de sínteses de metanol, de etanol e de hidrocarbonetos lineares, a partir do gás de síntese, se mostraram viáveis nas condições analisadas. Os resultados evidenciaram ainda que, a formação de fase liquida no sistema está associada com a elevação da produtividade dos produtos de interesse. Todas as reações de síntese analisadas apresentaram comportamento exotérmico.

As metodologias empregadas, bem como o solver CONOPT2 aplicado no software GAMS[®] 23.1 se mostraram rápidos e eficazes para a solução dos problemas propostos, apresentando baixos tempos computacionais para todos os casos analisados.

11.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se o aprimoramento das metodologias utilizadas, bem como a aplicação das técnicas desenvolvidas a diferentes sistemas, conforme descrito nos tópicos a seguir:

- Avaliar os processos de reforma para diferentes substratos, tais como etanol, glicerol e diferentes fontes de biomassa;
- ✓ Realizar as simulações para os processos de reforma considerando a alimentação com uma composição equivalente a encontrada no gás natural, considerando a presença de compostos como etano, propano, N₂ e CO₂;
- Verificar se as condições de altas conversões e seletividades determinadas, através da análise termodinâmica realizada, equivalem às condições ótimas experimentais para diferentes catalisadores nos diferentes processos de reforma do metano avaliados;
- Utilizar equações de estado para representar a não idealidade da fase vapor nas reações de reforma, verificando o efeito dessa modificação sobre a representatividade dos dados experimentais;
- ✓ Verificar o efeito do uso de modelos de energia de Gibbs em excesso para representação da não idealidade da fase liquida para as reações de síntese;
- Verificar se as condições determinadas para favorecer a produção dos produtos de interesse nas reações de síntese equivalem às condições determinadas experimentalmente para as diferentes reações analisadas;
- ✓ Estudar de forma mais detalhada o equilíbrio da fase sólida formada, verificando a possibilidade de formação de diferentes estruturas cristalinas do carbono, e incluir nas simulações os efeitos de adsorção da fase sólida e do catalisador.

ANEXOS

ANEXO 1. DADOS TERMODINÂMICOS DOS COMPOSTOS

Tabela A.1. Dados de Cp e de energia de Gibbs de formação e entalpia de formação (cal/mol) utilizados para as reações de reforma.

Composto	Cpa*	Cpb*	Cpc*	Cpd*	$\mathbf{H}_{\mathbf{i}}$	G_i
CH ₄	6.895	2.88E-03	0.00E+00	2.40E+04	-17890.0	-12150.0
O_2	6.456	8.39E-04	0.00E+00	1.65E+04	0.0	0.0
N_2	6.517	1.18E-03	0.00E+00	7.95E+03	0.0	0.0
CO_2	3.382	1.80E-02	-4.29E-06	0.00E+00	-94050.0	-94260.0
СО	10.843	2.09E-03	0.00E+00	-2.29E+05	-26420.0	-32810.0
H ₂ O	6.708	1.11E-03	0.00E+00	-6.16E+03	-57800.0	-54640.0
H_2	7.231	1.01E-03	0.00E+00	-4.51E+04	0.0	0.0

 $Cp = Cpa + Cpb.T + Cpc.T^2 + Cpd.T^{-2}$; *Os dados aqui apresentados já se encontram multiplicados pela constante *R*=1,987 *cal/mol.K*(Fonte: Smith *et al.*, 2007).

Composto	Cpa*	Cpb*	Cpc*	Cpd*	H_{i}	Gi
H ₂ O	7.701	4.595x10-02	2.521 x10-06	-0.859 x10-09	-57839	-54684
H_2	6.483	2.215 x10-02	-3.298 x10-06	1.826 x10-09	0	0
CH ₄	4.598	1.245 x10-02	2.860 x10-06	-2.703 x10-09	-17901	-12158
CO ₂	4.728	1.754 x10-02	-1.358 x10 ⁻⁰⁵	4.090 x10-09	-94120	-94311
СО	7.373	-0.307 x10-02	6.662 x10-06	-3.037 x10-09	-26434	-32839
O ₂	6.713	-0.879 x10-02	4.171 x10-06	-2.544 x10-09	0	0
Metanol	5.052	1.694 x10-02	6.179 x10-06	-6.811 x10-09	-48080	-38840
Etanol	2.153	5.119 x10-02	-2.004 x10-05	0.320 x10-09	-56120	-40220
Etano	1.292	4.254 x10-02	-1.657 x10-05	2.061 x10-09	-20240	-7870
Propano	-1.009	7.315 x10-02	-3.789 x10-05	7.678 x10-09	-24820	-5610
n-butano	2.266	7.915 x10-02	-2.647 x10-05	-0.674 x10-08	-30150	-4100
n-pentano	-0.866	1.164 x10-02	-6.163 x10-05	1.267 x10-08	-35000	-2000
n-hexano	-1.054	1.390 x10-02	-7.449 x10 ⁻⁰⁵	1.551 x10-08	-39960	-60
n-heptano	-1.229	1.615 x10-02	-8.720 x10-05	1.829 x10-08	-44880	1910
n-octano	-1.456	1.842 x10-02	-1.002 x10-04	2.115 x10-08	-49820	3920
n-nonano	0.751	1.618 x10-02	-4.606 x10-05	-7.121 x10-08	-54740	5930
n-decano	-1.890	2.295 x10-02	-1.263 x10-04	2.701 x10-08	-59670	7940
n-undecano	-2.005	2.517 x10-02	-1.385 x10-04	2.954 x10-08	-64600	9940
n-dodecano	-2.228	2.744 x10-02	-1.516 x10-04	3.248 x10-08	-69520	11960

Tabela A.2. Dados de Cp e de energia de Gibbs de formação e entalpia de formação (cal/mol) utilizados para as reações de síntese FT.

 $Cp = Cpa + Cpb.T + Cpc.T^2 + Cpd.T^3$; *Os dados aqui apresentados já se encontram multiplicados pela constante *R*=1,987 *cal/mol.K*(Fonte: Reid *et al.*, 1988).

Composto	a _i	b_i	Ci
H ₂ O	18.3036	3816.44	-46.13
H_2	13.6333	164.90	3.19
CH ₄	15.2243	597.84	-7.16
CO ₂	22.5898	3103.39	-0.16
СО	14.3686	530.22	-13.15
O ₂	15.4075	734.55	-6.45
Metanol	18.5875	3626.55	-34.29
Etanol	18.9119	3803.98	-41.68
Etano	15.6637	1511.42	-17.16
Propano	15.7260	1872.46	-25.16
n-butano	15.6782	2154.90	-34.42
n-pentano	15.8393	2477.07	-39.94
n-hexano	15.8366	2697.55	-48.78
n-heptano	15.8737	2911.32	-56.51
n-octano	15.9426	3120.29	-63.63
n-nonano	15.9671	3291.45	-71.33
n-decano	16.0114	3456.80	-78.67
n-undecano	16.0541	3614.07	-85.45
n-dodecano	16.1134	3774.56	-91.31

Tabela A.3. Dados para a equação de Antoine.

Equação de Antoine na forma $\left(\ln P_i^{sat} (mmHg^-) = a_i - \frac{b_i}{c_i + T(K)}\right)$, Fonte: Reid *et al.* (1998).

REFERËNCIA

- Smith, J. M.; Van Ness, H. C.; Abbott, M. M., Introdução à termodinâmica da engenharia química, 5a ed., Livros Técnicos e Científicos, Editora S. A., Rio de Janeiro, RJ, (2007).
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B. E. The Properties of Gases & Liquids. Fourth Edition, McGraw-Hill, 1988;

APÊNDICES

APÊNDICE 1. DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO DAS RELAÇÕES TERMODINÂMICAS UTILIZADAS NA MINIMIZAÇÃO DA ENERGIA DE GIBBS

A Equação de *Cp* selecionada é dada por:

$$Cp_{i} = Cpa_{i} + Cpb_{i}.T + Cpc_{i}.T^{2} + \frac{Cpd_{i}}{T^{2}}$$

Sabe-se que:

$$\left(\frac{\partial \overline{H}_i}{\partial T}\right)_P = Cp_i$$

Dessa expressão, pode-se escrever:

$$H_i = H_i^0 + \int_{T_0}^T Cp_i dT$$

Onde H_i^0 é a entalpia padrão de formação do componente *i* no estado de referência.

Resolvendo a integral da equação acima, utilizando a equação de *Cp* anteriormente apresentada, obtêm-se:

$$H_{i} = H_{i}^{0} + Cpa_{i}(T - T_{0}) + \frac{Cpb_{i}}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{Cpc_{i}}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}) - Cpd_{i}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right)$$

Sabe-se também que:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{RT} \right)_P = -\frac{\overline{H}_i}{RT^2}$$

Reorganizando e simplificando obtemos:

$$\frac{\mu_i(P,T)}{T} = \frac{\mu_i(P_0,T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{\overline{H}_i(P_0,T)}{T^2} dT$$

A partir da identidade, $\mu_i = G_i$, pode-se escrever:

$$\frac{G_i(P,T)}{T} = \frac{G_i(P_0,T_0)}{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{H_i(P_0,T)}{T^2} dT$$

Substituindo a integral calculada anteriormente para o H_i , obtêm-se:

$$G_{i}(P,T) = \left(\frac{T}{T_{0}}\right)G_{i}(P_{0},T_{0})$$

+ $T.\int_{T_{0}}^{T} \frac{H_{i}^{0} + Cpa_{i}(T-T_{0}) + \frac{Cpb_{i}}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{Cpc_{i}}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}) - Cpd_{i}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right)}{T^{2}}dT$

Resolvendo a integral acima, e adotando: $G_i(P_0, T_0) = \Delta G_{fi}^0$ e $H_i(P_0, T_0) = \Delta H_{fi}^0$, chegase a:

$$G_{i}(P,T) = \left(\frac{T}{T_{0}}\right) \Delta G_{fi}^{0} + \left(1 - \frac{T}{T_{0}}\right) \Delta H_{fi}^{0} - Cpa_{i} \left(T \cdot \ln\left(\frac{T}{T_{0}}\right) - T + T_{0}\right) - \frac{Cpb_{i}}{2} \left(T^{2} - 2T_{0}T + T_{0}^{2}\right) - \frac{Cpc_{i}}{3} \left(T^{3} - 3T_{0}^{2}T + 2T_{0}^{3}\right) + Cpd_{i} \left[-\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{T^{2}} - \frac{1}{T_{0}^{2}}\right) + \frac{1}{T_{0}} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right)\right]$$

Os valores das constantes utilizadas podem ser visualizados no Anexo 1.

APÊNDICE 2.DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO DAS RELAÇÕES TERMODINÂMICAS UTILIZADAS NA MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA

DESENVOLVIMENTO PARA O BALANÇO DE ENTALPIA:

A Equação de *Cp* selecionada é dada por:

$$Cp_i = Cpa_i + Cpb_i T + Cpc_i T^2 + \frac{Cpd_i}{T^2}$$

Sabe-se que:

$$\left(\frac{\partial \overline{H}_i}{\partial T}\right)_P = Cp_i$$

Dessa expressão, pode-se escrever:

$$H_i = H_i^0 + \int_{T_0}^T Cp_i dT$$

Onde H_i^0 é a entalpia padrão de formação do componente *i* no estado de referência.

Resolvendo a integral da equação acima, utilizando a equação de *Cp* anteriormente apresentada, obtêm-se:

$$H_{i} = H_{i}^{0} + Cpa_{i}(T - T_{0}) + \frac{Cpb_{i}}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) + \frac{Cpc_{i}}{3}(T^{3} - T_{0}^{3}) - Cpd_{i}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{0}}\right)$$

DESENVOLVIMENTO PARA A MAXIMIZAÇÃO DA ENTROPIA:

Sabe-se também que:

$$\overline{S}_i = -\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T}\right)_{P,n_i}$$

E que:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right)_P = -\frac{\overline{H}_i}{T^2}$$
$$\overline{S}_i = \overline{S}_i^0 + \int_{T_0}^T \frac{Cp_i}{T} dT$$

Resolvendo a integral acima, com a expressão de *Cp* anteriormente demonstrada obtemos:

$$\int_{T_0}^{T} \frac{Cp_i}{T} dT = Cpa_i \ln\left(\frac{T}{T_0}\right) + Cpb_i (T - T_0) + \frac{Cpc_i}{2} (T^2 - T_0^2) - \frac{Cpd_i}{2} \left(\frac{1}{T^2} - \frac{1}{T_0^2}\right)$$

Sabe-se que:

$$\overline{S}_i^0 = \frac{\left(\overline{H}_i^0 - \overline{G}_i^0\right)}{T_0} - R \ln P - R \ln y_i$$

Reorganizando as equações, obtemos:

$$S_{i} = \frac{\left(\overline{H}_{i}^{0} - \overline{G}_{i}^{0}\right)}{T_{0}} - R \ln P - R \ln y_{i} + Cpa_{i} \ln\left(\frac{T}{T_{0}}\right) + Cpb_{i}(T - T_{0}) + \frac{Cpc_{i}}{2}(T^{2} - T_{0}^{2}) - \frac{Cpd_{i}}{2}\left(\frac{1}{T^{2}} - \frac{1}{T_{0}^{2}}\right)$$

APÊNDICE 3.DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO METANO

Tabela A.3.1. Resultados obtidos para o número de mols de H_2 produzidos pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

		1 atm				
Temperatura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄					
	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	
600	0.11826	0.17712	0.27585	0.44457	0.59406	
800	0.85840	1.01623	1.52136	2.32472	2.88804	
1000	2.00843	2.42481	3.11167	3.46755	3.61028	
1200	2.39444	2.92052	3.15209	3.34846	3.46892	
1400	2.46743	2.98412	3.10934	3.26437	3.37067	
1600	2.48630	2.99533	3.08441	3.21231	3.30603	

		5 atm			
Tomnoratura (K)		Razão	molar H ₂	O/CH ₄	
тетрегисити (К)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00
600	0.06332	0.09430	0.14661	0.23679	0.31750
800	0.41305	0.55253	0.86138	1.36318	1.77847
1000	1.29589	1.63692	2.37611	3.14820	3.47725
1200	2.07607	2.65912	3.11745	3.34271	3.46699
1400	2.34912	2.92315	3.10799	3.26415	3.37059
1600	2.43374	2.97690	3.08430	3.21229	3.30602

10 atm								
Tomnoratura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄							
Temperatara (K)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00			
600	0.04822	0.07172	0.11145	0.18010	0.24169			
800	0.29586	0.42666	0.66479	1.05924	1.39494			
1000	0.98676	1.29920	1.93490	2.75641	3.22486			
1200	1.81365	2.41830	3.02734	3.32529	3.46102			
1400	2.22320	2.85216	3.10380	3.26345	3.37035			
1600	2.37267	2.95434	3.08394	3.21223	3.30600			

		1 atm			
Temperatura (K)		Razão	molar H ₂	O/CH ₄	
1 cmperatara (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00
600	0.11826	0.17712	0.27585	0.44457	0.59406
800	0.63085	0.97782	1.52136	2.32472	2.88804
1000	1.43316	2.42481	3.11167	3.46755	3.61028
1200	1.49922	2.92052	3.15209	3.34846	3.46892
1400	1.49997	2.98412	3.10934	3.26437	3.37067
1600	1.50000	2.99533	3.08441	3.21231	3.30603

Tabela A.3.2. Resultados obtidos para o número de mols de H_2 produzidos pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

_			5 atm				
	Tomnoratura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄					
_	тетрегисити (К)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	
-	600	0.06332	0.09430	0.14661	0.23679	0.31750	
	800	0.36307	0.55253	0.86138	1.36318	1.77847	
	1000	1.06892	1.63692	2.37611	3.14820	3.47725	
	1200	1.48149	2.65912	3.11745	3.34271	3.46699	
	1400	1.49929	2.92315	3.10799	3.26415	3.37059	
	1600	1.49994	2.97690	3.08430	3.21229	3.30602	

10 atm								
Temneratura (K)		Razão	molar H ₂	O/CH ₄				
Temperatura (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00			
600	0.04822	0.07172	0.11145	0.18010	0.24169			
800	0.28208	0.42666	0.66479	1.05924	1.39494			
1000	0.86053	1.29920	1.93490	2.75641	3.22486			
1200	1.43567	2.41830	3.02734	3.32529	3.46102			
1400	1.49717	2.85216	3.10380	3.26345	3.37035			
1600	1.49976	2.95434	3.08394	3.21223	3.30600			

		1 atm			
Tomporatura (K)		Razão	molar H ₂	O/CH ₄	
Temperatara (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00
600	0.00030	0.00033	0.00039	0.00050	0.00060
800	0.03952	0.07540	0.09412	0.10401	0.10374
1000	0.37787	0.72772	0.71246	0.50534	0.38171
1200	0.49155	0.96663	0.84581	0.65123	0.53098
1400	0.49900	0.99379	0.89058	0.73562	0.62933
1600	0.49980	0.99824	0.91558	0.78769	0.69397

Tabela A.3.3. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

		5 atm				
Tomnoratura (K)		Razão molar H ₂ O/CH ₄				
Temperatara (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	
600	0.00008	0.00009	0.00011	0.00014	0.00017	
800	0.01588	0.02329	0.02725	0.03318	0.03713	
1000	0.22606	0.38794	0.44692	0.42240	0.35530	
1200	0.46267	0.85753	0.83263	0.64944	0.53048	
1400	0.49514	0.96994	0.89008	0.73555	0.62930	
1600	0.49902	0.99131	0.91554	0.78768	0.69397	

10 atm								
Temperatura (K)		Razão molar H ₂ O/CH ₄						
	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00			
600	0.00005	0.00005	0.00006	0.00008	0.0001			
800	0.01091	0.01335	0.01574	0.01956	0.02239			
1000	0.16718	0.26147	0.30901	0.32916	0.30753			
1200	0.43427	0.75808	0.79851	0.64404	0.52893			
1400	0.49060	0.94221	0.88853	0.73532	0.62923			
1600	0.49807	0.98282	0.91541	0.78766	0.69396			

		1 atm			
Tomnoratura (K)		Razão	molar H ₂	O/CH ₄	
	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00
600	0.00030	0.00033	0.00039	0.00050	0.00060
800	0.07445	0.08289	0.09412	0.10401	0.10374
1000	0.46772	0.72772	0.71246	0.50534	0.38171
1200	0.49967	0.96663	0.84581	0.65123	0.53098
1400	0.49999	0.99379	0.89058	0.73562	0.62933
1600	0.50000	0.99824	0.91558	0.78769	0.69397

Tabela A.3.4. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

		5 atm					
Tomnoratura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄						
тетрегисити (К)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00		
600	0.00008	0.00009	0.00011	0.00014	0.00017		
800	0.02122	0.02329	0.02725	0.03318	0.03713		
1000	0.29920	0.38794	0.44692	0.42240	0.35530		
1200	0.49222	0.85753	0.83263	0.64944	0.53048		
1400	0.49972	0.96994	0.89008	0.73555	0.62930		
1600	0.49998	0.99131	0.91554	0.78768	0.69397		

		10 atm					
Tomnoratura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄						
	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00		
600	0.00005	0.00005	0.00006	0.00008	0.0001		
800	0.01219	0.01335	0.01574	0.01956	0.02239		
1000	0.21081	0.26147	0.30901	0.32916	0.30753		
1200	0.47301	0.75808	0.79851	0.64404	0.52893		
1400	0.49889	0.94221	0.88853	0.73532	0.62923		
1600	0.49991	0.98282	0.91541	0.78766	0.69396		

		1 atm			
Temneratura (K)		Razão	molar H ₂	O/CH ₄	
тетрегисити (К)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00
600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
800	0.24842	0.05652	0.00000	0.00000	0.00000
1000	0.39669	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1200	0.45806	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1400	0.48507	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1600	0.49342	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Tabela A.3.5. Resultados	obtidos para	o número	de mols	de C _(s)	produzidos.
--------------------------	--------------	----------	---------	---------------------	-------------

		5 atm					
Temperatura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄						
	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00		
600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
800	0.05576	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
1000	0.22207	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
1200	0.33539	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
1400	0.43111	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		
1600	0.46823	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000		

10 atm										
Tomnoratura (K)		Razão	molar H ₂	O/CH ₄						
Temperatura (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00					
600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000					
800	0.02252	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000					
1000	0.13926	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000					
1200	0.23934	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000					
1400	0.37420	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000					
1600	0.43901	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000					

		1 atm			
Temneratura (K)		Razão	o molar H	I ₂ O/CH ₄	
1 cmperatara (10)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00
600	2.964	4.436	6.906	11.127	14.866
800	34.869	30.117	40.387	60.718	74.794
1000	79.492	78.813	95.603	99.322	99.800
1200	95.053	97.179	99.947	99.992	99.997
1400	98.414	99.448	99.998	100.000	100.000
1600	99.324	99.839	100.000	100.000	100.000

Tabela A.3.6. Resultados obtidos para a conversão percentual de CH₄ calculada através dos dados simulados possibilitando a formação de coque.

5 atm								
Tomnoratura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄							
Temperatara (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00			
600	1.585	2.360	3.668	5.923	7.942			
800	14.282	14.396	22.216	34.909	45.390			
1000	49.152	50.621	70.576	89.265	95.814			
1200	80.238	87.916	98.752	99.804	99.937			
1400	92.662	97.327	99.952	99.992	99.997			
1600	96.730	99.205	99.996	99.999	100.000			

	10 atm									
Tomporatura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄									
Temperatara (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00					
600	1.207	1.794	2.788	4.505	6.045					
800	8.795	11.000	17.013	26.970	35.433					
1000	35.812	39.017	56.098	77.139	88.310					
1200	68.165	79.410	95.646	99.233	99.749					
1400	86.555	94.859	99.808	99.969	99.990					
1600	93.719	98.429	99.984	99.997	99.999					

		1 atm						
Temperatura (K)		Razão molar H ₂ O/CH ₄						
	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00			
600	2.964	4.436	6.906	11.127	14.866			
800	17.633	26.518	40.387	60.718	74.794			
1000	47.522	78.813	95.603	99.322	99.800			
1200	49.972	97.179	99.947	99.992	99.997			
1400	49.999	99.448	99.998	100.000	100.000			
1600	50.000	99.839	100.000	100.000	100.000			

Tabela A.3.7. Resultados obtidos para a conversão percentual de CH₄ calculada através dos dados simulados impossibilitando a formação de coque.

5 atm								
Tomnoratura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄							
Temperatura (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00			
600	1.585	2.360	3.668	5.923	7.942			
800	9.607	14.396	22.216	34.909	45.390			
1000	34.203	50.621	70.576	89.265	95.814			
1200	49.343	87.916	98.752	99.804	99.937			
1400	49.975	97.327	99.952	99.992	99.997			
1600	49.998	99.205	99.996	99.999	100.000			

	10 atm												
Tomporatura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄												
Temperatara (R)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00								
600	1.207	1.794	2.788	4.505	6.045								
800	7.357	11.000	17.013	26.970	35.433								
1000	26.784	39.017	56.098	77.139	88.310								
1200	47.717	79.410	95.646	99.233	99.749								
1400	49.902	94.859	99.808	99.969	99.990								
1600	49.992	98.429	99.984	99.997	99.999								

	1 atm												
Tomnoratura (K)	Razão molar H ₂ O/CH ₄												
тетрегисити (К)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00								
600	11.796	8.839	6.887	5.551	4.946								
800	32.204	41.390	35.681	27.759	23.203								
1000	83.718	84.854	59.980	37.028	26.905								
1200	98.676	97.695	57.657	33.716	24.483								
1400	99.830	99.517	55.469	31.609	22.845								
1600	99.964	99.855	54.221	30.308	21.767								

Tabela A.3.8. Resultados obtidos para a conversão percentual de H₂O calculada através dos dados simulados possibilitando a formação de coque.

	5 atm													
Tomnoratura (K)		Razão	molar H ₂	O/CH ₄										
Temperatura (K)	0.50 1.00 2.00 4.00 6													
600	6.324	4.710	3.663	2.958	2.645									
800	25.482	26.462	20.854	16.625	14.511									
1000	62.568	62.449	48.230	34.073	26.016									
1200	94.262	90.079	57.121	33.666	24.471									
1400	99.176	97.660	55.448	31.608	22.844									
1600	99.826	99.280	54.219	30.308	21.767									

	10 atm												
Tomnoratura (K)		Razão	molar H ₂	2O/CH4									
Temperatura (K)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00								
600	4.818	3.583	2.785	2.250	2.013								
800	23.992	20.666	16.227	12.996	11.438								
1000	54.106	51.886	40.647	30.341	24.311								
1200	90.070	83.011	55.721	33.516	24.434								
1400	98.420	95.497	55.382	31.602	22.843								
1600	99.658	98.576	54.213	30.307	21.767								

	1 atm												
Temneratura (K)]	Razão n	nolar H ₂	O/CH ₄									
iemperatura (it)	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00								
600	11.796	8.839	6.887	5.551	4.946								
800	55.640	44.747	35.681	27.759	23.203								
1000	96.544	84.854	59.980	37.028	26.905								
1200	99.954	97.695	57.657	33.716	24.483								
1400	99.998	99.517	55.469	31.609	22.845								
1600	100.000	99.855	54.221	30.308	21.767								

Tabela A.3.9. Resultados obtidos para a conversão percentual de H₂O calculada através dos dados simulados impossibilitando a formação de coque.

	5 atm												
Tomporatura (K)		Razão	molar H	2 0/CH 4									
	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00								
600	6.324	4.710	3.663	2.958	2.645								
800	34.186	26.462	20.854	16.625	14.511								
1000	76.972	62.449	48.230	34.073	26.016								
1200	98.926	90.079	57.121	33.666	24.471								
1400	99.956	97.660	55.448	31.608	22.844								
1600	99.996	99.280	54.219	30.308	21.767								

10 atm												
Temperatura (K)		Razão	nolar H	2 0/CH 4								
	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00							
600	4.818	3.583	2.785	2.250	2.013							
800	26.990	20.666	16.227	12.996	11.438							
1000	64.972	51.886	40.647	30.341	24.311							
1200	96.266	83.011	55.721	33.516	24.434							
1400	99.828	95.497	55.382	31.602	22.843							
1600	99.984	98.576	54.213	30.307	21.767							

	Pressão 1 atm												
	T _f (K) / H ₂ O/CH ₄												
T _i (K)	0.50	0.50 1.00 2.00 4.00 6.00											
600	556.32	551.55	548.71	548.12	548.73								
800	660.09	653.11	646.26	644.63	646.04								
1000	732.14	727.73	717.88	716.23	719.62								
1200	789.29	784.21	774.86	775.75	784.62								
1400	837.85	829.73	821.99	830.14	858.68								
1600	881.49	869.08	863.30	891.43	1013.75								

Tabela A.3.10. Temperaturas de equilíbrio determinadas para a pressão de 1 atm.

Tabela A.3.11. Temperaturas de equilíbrio determinadas para a pressão de 5 atm.

	Pressão 5 atm												
	T _f (K) / H ₂ O/CH ₄												
T _i (K)	0.50 1.00 2.00 4.00 6.00												
600	571.67	568.05	565.82	565.32	565.76								
800	699.43	689.23	682.89	681.17	682.26								
1000	789.92	779.40	769.82	767.80	770.49								
1200	859.45	848.42	838.20	838.34	845.21								
1400	916.47	902.77	893.93	900.02	918.37								
1600	966.55	948.51	942.09	961.61	1026.63								

Tabela A.3.12. Temperaturas de equilíbrio determinadas para a pressão de 10 atm.

	Pressão 10 atm													
	T _f (K) / H ₂ O/CH ₄													
T _i (K)	0.50 1.00 2.00 4.00 6.00													
600	576.97	573.85	571.90	571.45	571.83									
800	713.34	703.84	697.83	696.12	697.07									
1000	814.39	801.84	792.45	790.27	792.66									
1200	890.48	877.07	866.89	866.66	872.78									
1400	952.27	936.35	927.35	932.59	948.19									
1600	1006.26	986.22	979.37	996.21	1044.29									

APÊNDICE4. DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE OXIDAÇÃO PARCIAL DO METANO

Tabela A.4.1. Resultados obtidos para o número de mols de H₂ produzidos pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

	1 atm						5 atm					10 atm					
	O2/CH4 O2/CH4									O ₂ /CH ₄							
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.09477	0.09355	0.09119	0.08894	0.08699	600	0.04253	0.04210	0.04120	0.04028	0.03946	600	0.03009	0.02981	0.02920	0.02857	0.02800
800	0.69683	0.68282	0.66980	0.66252	0.66151	800	0.33246	0.32975	0.32803	0.32769	0.33292	800	0.23753	0.23645	0.23624	0.23673	0.24240
1000	1.60683	1.60687	1.60825	1.58414	1.34787	1000	1.03463	1.03808	1.04604	1.09948	1.08017	1000	0.78666	0.79111	0.80062	0.84907	0.86893
1200	1.91100	1.91756	1.94122	1.63092	1.27664	1200	1.64610	1.66744	1.74836	1.60216	1.27053	1200	1.43142	1.45968	1.57144	1.53242	1.25271
1400	1.97198	1.97481	1.98833	1.59747	1.21644	1400	1.87077	1.88306	1.94356	1.59638	1.21623	1400	1.76404	1.78501	1.89146	1.59303	1.21559
1600	1.98812	1.98944	1.99658	1.57692	1.17810	1600	1.94269	1.94888	1.98309	1.57683	1.17808	1600	1.89014	1.90167	1.96657	1.57655	1.17803

Tabela A.4.2. Resultados obtidos para o número de mols de H₂ produzidos pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

		1	atm			5 atm					10 atm						
	O2/CH4 O2/CH4									O ₂ /CH ₄							
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.03618	0.05052	0.06498	0.07486	0.08161	600	0.01733	0.02344	0.02974	0.03410	0.03710	600	0.01247	0.01672	0.02114	0.02422	0.02634
800	0.23394	0.37572	0.51974	0.61099	0.66151	800	0.13065	0.19620	0.26211	0.30548	0.33292	800	0.09925	0.14541	0.19165	0.22241	0.24240
1000	0.39862	0.96326	1.56963	1.58414	1.34787	1000	0.37324	0.71731	0.99364	1.09948	1.08017	1000	0.33200	0.56329	0.75531	0.84907	0.86893
1200	0.39999	0.99961	1.94122	1.63092	1.27664	1200	0.39969	0.99069	1.74836	1.60216	1.27053	1200	0.39875	0.96621	1.57144	1.53242	1.25271
1400	0.40000	0.99999	1.98833	1.59747	1.21644	1400	0.39999	0.99966	1.94356	1.59638	1.21623	1400	0.39996	0.99863	1.89146	1.59303	1.21559
1600	0.40000	1.00000	1.99658	1.57692	1.17810	1600	0.40000	0.99997	1.98309	1.57683	1.17808	1600	0.40000	0.99988	1.96657	1.57655	1.17803

Tabela A.4.3. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

1 atm							5 atm						10 atm					
	O2/CH4						O ₂ /CH ₄						O2/CH4					
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	
600	0.00012	0.00031	0.00065	0.00101	0.00137	600	0.00005	0.00014	0.00029	0.00044	0.00060	600	0.00004	0.00010	0.00020	0.00031	0.00043	
800	0.01661	0.03875	0.07231	0.10393	0.13115	800	0.00657	0.01567	0.02985	0.04347	0.05395	800	0.00450	0.01077	0.02064	0.03015	0.03698	
1000	0.15453	0.37439	0.72325	0.74928	0.60993	1000	0.09452	0.22211	0.41748	0.50171	0.47825	1000	0.07041	0.16386	0.30579	0.37765	0.37685	
1200	0.19671	0.49145	0.97318	0.86717	0.72297	1200	0.18556	0.46215	0.88495	0.85358	0.71993	1200	0.17468	0.43325	0.80362	0.82056	0.71106	
1400	0.19960	0.49900	0.99514	0.90247	0.78355	1400	0.19804	0.49515	0.97646	0.90199	0.78345	1400	0.19623	0.49062	0.95470	0.90051	0.78313	
1600	0.19992	0.49980	0.99865	0.92308	0.82190	1600	0.19960	0.49903	0.99330	0.92304	0.82190	1600	0.19921	0.49809	0.98676	0.92292	0.82187	

Tabela A.4.4. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

1 atm							5 atm						10 atm						
		O ₂ /CH ₄		O2/CH4							O ₂ /CH ₄								
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00		
600	0.00099	0.00118	0.00142	0.00159	0.00170	600	0.00039	0.00049	0.00061	0.00069	0.00074	600	0.00027	0.00034	0.00042	0.00048	0.00052		
800	0.08949	0.11116	0.12583	0.13188	0.13115	800	0.03571	0.04167	0.04792	0.05194	0.05395	800	0.02348	0.02752	0.03209	0.03519	0.03698		
1000	0.19926	0.48025	0.76965	0.74928	0.60993	1000	0.18563	0.34900	0.46723	0.50171	0.47825	1000	0.16356	0.26808	0.34569	0.37765	0.37685		
1200	0.19999	0.49982	0.97318	0.86717	0.72297	1200	0.19986	0.49576	0.88495	0.85358	0.71993	1200	0.19943	0.48458	0.80362	0.82056	0.71106		
1400	0.20000	0.49999	0.99514	0.90247	0.78355	1400	0.20000	0.49986	0.97646	0.90199	0.78345	1400	0.19998	0.49943	0.95470	0.90051	0.78313		
1600	0.20000	0.50000	0.99865	0.92308	0.82190	1600	0.20000	0.49999	0.99330	0.92304	0.82190	1600	0.20000	0.49995	0.98676	0.92292	0.82187		
	1 atm						5 atm						10 atm						
-------	--------	---	---------------------------------	--------	--------	------	---------	---------	---------------------------------	---------	---------	-------	---------	---------	---------------------------------	---------	---------		
			O ₂ /CH ₄						O ₂ /CH ₄						O ₂ /CH ₄				
T (K)	0.10	0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 1348 0.2225 0.2738 0.2380 0.1434					0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00		
600	0.1348	0.2225	0.2738	0.2380	0.1434	600	0.10917	0.19881	0.25489	0.22416	0.13416	600	0.10304	0.19313	0.25031	0.22077	0.13186		
800	0.3948	0.3919	0.3028	0.1578	0.0000	800	0.23057	0.26061	0.21696	0.10869	0.00000	800	0.18690	0.22398	0.19077	0.09135	0.00000		
1000	0.6623	0.4438	0.0685	0.0000	0.0000	1000	0.45492	0.33513	0.09694	0.00000	0.00000	1000	0.36281	0.28042	0.09190	0.00000	0.00000		
1200	0.7600	0.4694	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.64281	0.38018	0.00000	0.00000	0.00000	1200	0.55010	0.31084	0.00000	0.00000	0.00000		
1400	0.7865	0.4887	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.73816	0.44791	0.00000	0.00000	0.00000	1400	0.68735	0.40478	0.00000	0.00000	0.00000		
1600	0.7941	0.4949	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.77193	0.47576	0.00000	0.00000	0.00000	1600	0.74621	0.45343	0.00000	0.00000	0.00000		

Tabela A.4.5. Resultados obtidos para o número de mols de C_(s) produzidos.

Tabela A.4.6. Resultados obtidos para a conversão percentual de CH₄ calculada através dos dados simulados possibilitando a formação de coque.

	1 atm						5 atm						10 atm				
			O ₂ /CH	[4					O ₂ /CH ₄						O ₂ /CH ₄		
T (K)	0.10	0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 4.116 25.973 40.987 51.649 59.382				T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	14.116	25.973	40.987	51.649	59.382	600	11.523	23.497	38.782	49.726	57.710	600	10.905	22.904	38.251	49.261	57.303
800	42.576	50.136	58.694	64.553	69.817	800	25.004	34.166	44.795	52.213	59.672	800	20.396	29.880	40.960	48.740	56.985
1000	82.152	84.222	86.715	95.836	98.945	1000	55.975	60.761	66.435	77.530	88.961	1000	44.567	50.395	57.255	68.168	81.145
1200	95.694	96.196	97.860	99.952	99.990	1200	82.932	84.748	90.833	98.893	99.761	1200	72.657	75.365	84.377	96.325	99.094
1400	98.617	98.781	99.587	99.998	100.000	1400	93.629	94.351	98.000	99.959	99.992	1400	88.374	89.630	96.154	99.839	99.968
1600	99.410	99.480	99.881	100.000	100.000	1600	97.153	97.486	99.410	99.997	99.999	1600	94.544	95.166	98.833	99.987	99.997

Tabela A.4.7. Resultados obtidos para a conversão percentual de CH₄ calculada através dos dados simulados impossibilitando a formação de coque.

	1 atm						5 atm						10 atm						
			O ₂ /CH	[4					O ₂ /CH ₄						O ₂ /CH ₄				
T (K)	0.10	0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 T 5 929 13 793 26 660 39 411 52 083 6					0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00		
600	5.929	13.793	26.660	39.411	52.083	600	5.443	13.098	25.759	38.370	50.946	600	5.318	12.927	25.539	38.118	50.672		
800	13.086	24.672	41.139	56.072	69.817	800	9.159	18.447	32.751	46.436	59.672	800	8.068	16.823	30.593	43.940	56.985		
1000	19.947	48.588	83.482	95.836	98.945	1000	18.972	39.158	61.522	77.530	88.961	1000	17.389	33.284	52.525	68.168	81.145		
1200	20.000	49.986	97.860	99.952	99.990	1200	19.989	49.661	90.833	98.893	99.761	1200	19.955	48.770	84.377	96.325	99.094		
1400	20.000	50.000	99.587	99.998	100.000	1400	20.000	49.988	98.000	99.959	99.992	1400	19.998	49.951	96.154	99.839	99.968		
1600	20.000	50.000	99.881	100.000	100.000	1600	20.000	49.999	99.410	99.997	99.999	1600	20.000	49.996	98.833	99.987	99.997		

Tabela A.4.8. Resultados obtidos para a reação de oxidação parcial com O₂ a pressão de 1 atm.

	Pressão 1 atm												
			T _f (K)C	D ₂ /CH ₄									
T _i (K)	0.10 0.25 0.50 0.75 1.00												
600	791.78	928.84	1080.23	2049.30	2891.79								
800	831.37	957.08	1146.98	2189.51	3009.89								
1000	872.47	993.25	1263.34	2344.03	3132.31								
1200	916.31	1045.27	1431.46	2509.55	3253.02								
1400	967.29	1136.12	1625.16	2682.95	3368.19								
1600	1037.88	1300.49	1828.89	2861.16	3476.89								

	Pressão 5 atm													
			T _f (K)0	D ₂ /CH ₄										
T _i (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	865.65	1017.84	1176.51	2049.30	2896.81									
800	913.13	1049.7	1232.02	2189.51	3020.81									
1000	961.28	1089.72	1319.96	2344.04	3154.52									
1200	1011.76	1143.81	1456.06	2509.58	3293.35									
1400	1069.06	1225.15	1634.06	2683.11	3432.31									
1600	1142.33	1355.12	1832.39	2861.76	3567.09									

Tabela A.4.9. Resultados obtidos para a reação de oxidação parcial com O₂ a pressão de 5 atm.

Tabela A.4.10. Resultados obtidos para a reação de oxidação parcial com O₂ a pressão de 10 atm.

	Pressão = 10 atm													
			T₊ (K)(D₂/CH₄										
T _i (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	898.48	1060.36	1224.97	2049.31	2897.47									
800	950.32	1094.52	1277.80	2189.52	3022.33									
1000	1002.61	1137.12	1357.37	2344.04	3157.91									
1200	1057.22	1193.36	1478.47	2509.59	3300.43									
1400	1118.68	1273.69	1644.00	2683.13	3445.68									
1600	1194.96	1393.92	1836.60	2861.84	3589.37									

	Pressão 1 atm													
			T _f (K)0	D ₂ /CH ₄										
T _i (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	773.63	890.22	989.05	1381.21	1751.18									
800	819.59	928.50	1050.44	1544.70	1909.69									
1000	866.22	975.83	1165.97	1717.28	2075.31									
1200	915.92	1047.33	1338.44	1896.69	2246.37									
1400	975.92	1179.98	1533.50	2081.00	2421.36									
1600	1067.21	1377.51	1735.38	2268.48	2598.61									

Tabela A.4.10. Resultados obtidos para a reação de oxidação parcial com ar a pressão de 1 atm.

Tabela A.4.11. Resultados obtidos para a reação de oxidação parcial com ar a pressão de 5 atm.

	Pressão 5 atm													
			T _f (K)0	D ₂ /CH ₄										
T _i (K)	0.10 0.25 0.50 0.75 1.00													
600	841.17	967.02	1064.02	1381.35	1751.18									
800	896.17	1009.25	1123.21	1544.71	1909.69									
1000	950.31	1059.71	1214.41	1717.28	2075.31									
1200	1006.57	1128.40	1356.35	1896.68	2246.38									
1400	1071.67	1236.37	1538.92	2081.00	2421.46									
1600	1158.94	1401.59	1737.28	2268.48	2599.14									

	Pressão = 10 atm													
			T _f (K)0	D ₂ /CH ₄										
T _i (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	870.71	1002.92	1102.41	1381.79	1751.18									
800	930.66	1047.72	1161.07	1544.76	1909.69									
1000	989.20	1100.54	1245.36	1717.29	2075.31									
1200	1049.63	1169.97	1373.04	1896.70	2246.38									
1400	1118.45	1272.18	1545.14	2081.00	2421.47									
1600	1206.75	1423.34	1739.58	2268.48	2599.21									

Tabela A.4.12. Resultados obtidos para a reação de oxidação parcial com ar a pressão de 10 atm.

APÊNDICE 5. DADOS OBTIDOS PARA A REACÃO DE REFORMA AUTOTÉRMICA DO METANO

Tabela A.5.1. Resultados obtidos para o número de mols de H₂ produzidos pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

	1 atm						5 atm							10 atm				
		0.5	0 H ₂ O					0.50) H ₂ O					0.50) H ₂ O			
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	
600	0.11659	0.11517	0.11282	0.11066	0.11120	600	0.05250	0.05196	0.05103	0.05013	0.05069	600	0.03718	0.03682	0.03618	0.03556	0.03601	
800	0.85093	0.84253	0.83304	0.85103	0.85848	800	0.41177	0.41058	0.41637	0.43594	0.44446	800	0.29544	0.29524	0.30632	0.31946	0.32586	
1000	2.00872	2.00950	2.01355	1.77966	1.46425	1000	1.29870	1.30621	1.40237	1.39002	1.27273	1000	0.99024	1.01540	1.09541	1.11453	1.06825	
1200	2.39837	2.43038	2.10881	1.73052	1.36116	1200	2.08895	2.20157	2.06461	1.71903	1.35799	1200	1.83083	1.99109	1.96365	1.68652	1.34843	
1400	2.46912	2.48613	2.07967	1.67450	1.28764	1400	2.35649	2.43286	2.07792	1.67409	1.28753	1400	2.23582	2.37087	2.07253	1.67280	1.28719	
1600	2.48708	2.49593	2.06190	1.64005	1.23992	1600	2.43744	2.47984	2.06175	1.64001	1.23991	1600	2.37958	2.46016	2.06130	1.63991	1.23988	
		1.0	0 H ₂ O		<u> </u>			1.00) H ₂ O		<u> </u>			1.00) H ₂ O			
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 T (K					T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00		
600	0.15854	0.14839	0.14342	0.14180	0.13986	600	0.07678	0.06946	0.06606	0.06496	0.06395	600	0.05559	0.04971	0.04705	0.04620	0.04546	
800	1.01103	1.02619	1.05635	1.06069	1.02945	800	0.54848	0.54899	0.55422	0.55593	0.54818	800	0.41627	0.41070	0.41011	0.40991	0.40464	
1000	2.48239	2.44795	2.21896	1.90017	1.54498	1000	1.68209	1.71988	1.70881	1.60640	1.41104	1000	1.32940	1.36036	1.37334	1.33317	1.22838	
1200	2.82759	2.59249	2.19714	1.80802	1.42697	1200	2.67647	2.53150	2.17890	1.80199	1.42510	1200	2.46149	2.39923	2.12881	1.78410	1.41938	
1400	2.82540	2.56729	2.14579	1.73756	1.34532	1400	2.81688	2.56477	2.14511	1.73734	1.34526	1400	2.79257	2.55708	2.14300	1.73667	1.34506	
1600	2.81947	2.55173	2.11501	1.69333	1.29128	1600	2.81873	2.55152	2.11496	1.69332	1.29128	1600	2.81645	2.55086	2.11478	1.69326	1.29126	
		2.0	0 H ₂ O					2.00) H ₂ O					2.00) H ₂ O			
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	
600	0.25152	0.23189	0.21512	0.20471	0.19537	600	0.12397	0.11002	0.09998	0.09445	0.08992	600	0.09041	0.07908	0.07139	0.06731	0.06403	
800	1.51614	1.50494	1.47158	1.41024	1.30622	800	0.84524	0.82660	0.80121	0.77399	0.73718	800	0.64506	0.62404	0.59940	0.57756	0.55154	
1000	2.99222	2.79379	2.43166	2.04728	1.65024	1000	2.34874	2.28648	2.12454	1.88893	1.58446	1000	1.92126	1.88986	1.80309	1.66343	1.45774	
1200	2.98558	2.73708	2.32686	1.92217	1.52357	1200	2.96150	2.72286	2.32094	1.91984	1.52276	1200	2.89567	2.68207	2.30319	1.91271	1.52026	
1400	2.93467	2.67516	2.25010	1.83580	1.43415	1400	2.93374	2.67462	2.24988	1.83571	1.43413	1400	2.93087	2.67295	2.24919	1.83545	1.43404	
1600	2.90482	2.63817	2.20226	1.77934	1.37280	1600	2.90474	2.63813	2.20224	1.77934	1.37280	1600	2.90450	2.63799	2.20218	1.77932	1.37279	

Tabela A.5.2. Resultados obtidos para o número de mols de H₂ produzidos pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

		1	atm			5 atm								1	0 atm		
		0.50) H ₂ O					0 1	50 H-O					0.5	0 H-O		
T(K)	0 10	0.25	0.50	0.75	1.00	T(K)	0 10	0.25	0.50	0.75	1.00	T(K)	0 10	0.5	0.50	0.75	1.00
(00)	0.10	0.23	0.30	0.75	0.1110	<u> </u>	0.10	0.23	0.04944	0.73	0.050(0	<u> </u>	0.10	0.02417	0.02447	0.75	0.02(01
000	0.1056	0.1029	0.1056	0.1090	0.1112	000	0.0505	0.0476	0.04044	0.04961	0.03069	800	0.03040	0.03417	0.03447	0.03340	0.05601
800	0.6768	0.7355	0.8084	0.8510	0.8584	800	0.3717	0.3890	0.41637	0.43594	0.44446	800	0.28168	0.28969	0.30632	0.31946	0.32586
1000	1.7246	1.9937	2.0135	1.7796	1.4642	1000	1.1858	1.3062	1.40237	1.39002	1.27273	1000	0.93396	1.01540	1.09541	1.11453	1.06825
1200	1.8972	2.4304	2.1088	1.7305	1.3611	1200	1.8410	2.2015	2.06461	1.71903	1.35799	1200	1.72929	1.99109	1.96365	1.68652	1.34843
1400	1.8999	2.4861	2.0796	1.6745	1.2876	1400	1.8974	2.4328	2.07792	1.67409	1.28753	1400	1.89013	2.37087	2.07253	1.67280	1.28719
1600	1.8999	2.4959	2.0619	1.6400	1.2399	1600	1.8997	2.4798	2.06175	1.64001	1.23991	1600	1.89915	2.46016	2.06130	1.63991	1.23988
		1.00) H ₂ O					1.0	00 H2O					1.0	0 H2O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.1585	0.1484	0.1434	0.1418	0.1398	600	0.0767	0.0694	0.06606	0.06496	0.06395	600	0.05559	0.04971	0.04705	0.04620	0.04546
800	0.9988	1.026	1.0563	1.0606	1.0294	800	0.5484	0.5489	0.55422	0.55593	0.54818	800	0.41627	0.41070	0.41011	0.40991	0.40464
1000	2.4824	2.4479	2.2189	1.9001	1.5449	1000	1.6820	1.7198	1.70881	1.60640	1.41104	1000	1.32940	1.36036	1.37334	1.33317	1.22838
1200	2.8276	2.5924	2.1971	1.8080	1.4269	1200	2.6764	2.5315	2.17890	1.80199	1.42510	1200	2.46149	2.39923	2.12881	1.78410	1.41938
1400	2.8254	2.5672	2.1457	1.7375	1.3453	1400	2.8168	2.5647	2.14511	1.73734	1.34526	1400	2.79257	2.55708	2.14300	1.73667	1.34506
1600	2.8195	2.5517	2.1150	1.6933	1.2912	1600	2.8187	2.5515	2.11496	1.69332	1.29128	1600	2.81645	2.55086	2.11478	1.69326	1.29126
		2.00												0.0			
T(V)	0.10	0.25	0 E0	0.75	1.00	T(V)	0.10	0.25	0 F0	0.75	1.00	T(V)	0.10	0.25	0 H ₂ O	0.75	1.00
$\frac{I(\mathbf{K})}{(00)}$	0.10	0.25	0.30	0.75	0.1052	<u> </u>	0.10	0.25	0.50	0.75	0.02002	<u> </u>	0.10	0.23	0.07120	0.75	0.0(402
600	0.2515	0.2319	0.2151	0.2047	0.1953	600	0.1239	0.1100	0.09998	0.09445	0.08992	600	0.09041	0.07908	0.07139	0.06731	0.06403
800	1.5161	1.5049	1.4715	1.4102	1.3062	800	0.8452	0.8266	0.80121	0.77399	0.73718	800	0.64506	0.62404	0.59940	0.57756	0.55154
1000	2.9922	2.7938	2.4316	2.0472	1.6502	1000	2.3487	2.2864	2.12454	1.88893	1.58446	1000	1.92126	1.88986	1.80309	1.66343	1.45774
1200	2.9856	2.7371	2.3268	1.9221	1.5235	1200	2.9615	2.7228	2.32094	1.91984	1.52276	1200	2.89567	2.68207	2.30319	1.91271	1.52026
1400	2.9347	2.6752	2.2501	1.8358	1.4341	1400	2.9337	2.6746	2.24988	1.83571	1.43413	1400	2.93087	2.67295	2.24919	1.83545	1.43404
1600	2.9048	2.6382	2.2022	1.7793	1.3728	1600	2.9047	2.6381	2.20224	1.77934	1.37280	1600	2.90450	2.63799	2.20218	1.77932	1.37279

Tabela A.5.3. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

	1 atm						5 atm						10 atm				
		0.5	0 H ₂ O					0.5	0 H ₂ O					0.5	0 H ₂ O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00044	0.00064	0.00099	0.00135	0.00156	600	0.00019	0.00028	0.00044	0.00060	0.00068	600	0.00014	0.00020	0.00031	0.00042	0.00048
800	0.05368	0.07402	0.10639	0.12243	0.12153	800	0.02177	0.03034	0.04241	0.04756	0.05026	800	0.01498	0.02094	0.02794	0.03197	0.03435
1000	0.52148	0.73198	0.75692	0.64987	0.51526	1000	0.30801	0.42423	0.47696	0.47864	0.43539	1000	0.22695	0.29987	0.34708	0.36447	0.35325
1200	0.68795	0.96972	0.88826	0.76877	0.63865	1200	0.64660	0.87043	0.86893	0.76366	0.63720	1200	0.60578	0.77947	0.82481	0.74921	0.63283
1400	0.69861	0.99443	0.92022	0.82547	0.71236	1400	0.69323	0.97303	0.91950	0.82530	0.71231	1400	0.68688	0.94812	0.91728	0.82474	0.71215
1600	0.69973	0.99844	0.93809	0.85995	0.76008	1600	0.69866	0.99225	0.93803	0.85994	0.76008	1600	0.69735	0.98469	0.93785	0.85989	0.76007
		1.0	0 H ₂ O			1.00 H ₂ O								1.0	0 H ₂ O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T(K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00						T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00053	0.00079	0.00110	0.00133	0.00149	600	0.00019	0.00031	0.00046	0.00057	0.00065	600	0.00013	0.00021	0.00032	0.00040	0.00045
800	0.08882	0.10206	0.11325	0.11765	0.11505	800	0.02789	0.03368	0.04098	0.04583	0.04835	800	0.01681	0.02118	0.02677	0.03067	0.03303
1000	0.76317	0.75953	0.67799	0.56414	0.44382	1000	0.41992	0.45256	0.47173	0.45148	0.39560	1000	0.28770	0.31810	0.34790	0.35307	0.33226
1200	0.95861	0.90343	0.80175	0.69162	0.57292	1200	0.89560	0.87811	0.79421	0.68912	0.57213	1200	0.80663	0.82342	0.77352	0.68170	0.56973
1400	0.97410	0.93257	0.85417	0.76243	0.65467	1400	0.97076	0.93158	0.85390	0.76234	0.65465	1400	0.96124	0.92855	0.85305	0.76206	0.65456
1600	0.98049	0.94826	0.88498	0.80667	0.70872	1600	0.98021	0.94818	0.88496	0.80666	0.70871	1600	0.97935	0.94793	0.88489	0.80664	0.70871
		2.00	0 H2O					2.0	0 H2O					2.0	0 H2O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00055	0.00076	0.00105	0.00127	0.00142	600	0.00019	0.00029	0.00043	0.00054	0.00061	600	0.00012	0.00020	0.00030	0.00037	0.00043
800	0.09926	0.10532	0.11107	0.11113	0.10464	800	0.03058	0.03498	0.04076	0.04461	0.04634	800	0.01832	0.02178	0.02644	0.02979	0.03176
1000	0.68224	0.63059	0.53668	0.44040	0.34557	1000	0.45437	0.45650	0.43732	0.39251	0.32715	1000	0.32152	0.33463	0.34118	0.32767	0.29263
1200	0.81298	0.76209	0.67280	0.57770	0.47683	1200	0.80390	0.75679	0.67064	0.57686	0.47610	1200	0.77916	0.74163	0.66415	0.57428	0.47520
1400	0.86528	0.82481	0.74989	0.66420	0.56584	1400	0.86494	0.82461	0.74981	0.66416	0.56583	1400	0.86387	0.82399	0.74955	0.66406	0.56580
1600	0.89517	0.86182	0.79774	0.72065	0.62720	1600	0.89515	0.86181	0.79773	0.72065	0.62720	1600	0.89506	0.86176	0.79771	0.72064	0.62719

Tabela A.5.4. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

	1 atm					5 atm						10 atm					
		0.50	0 H ₂ O					0.5	0 H ₂ O					0.5	0 H ₂ O		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00057	0.00085	0.00118	0.00141	0.00156	600	0.00021	0.00035	0.00050	0.00061	0.00068	600	0.00014	0.00024	0.00035	0.00043	0.00048
800	0.08750	0.10156	0.11601	0.12243	0.12153	800	0.02734	0.03431	0.04241	0.04756	0.05026	800	0.01670	0.02187	0.02794	0.03197	0.03435
1000	0.61355	0.74708	0.75692	0.64987	0.51526	1000	0.36083	0.42423	0.47696	0.47864	0.43539	1000	0.25324	0.29987	0.34708	0.36447	0.35325
1200	0.69881	0.96972	0.88826	0.76877	0.63865	1200	0.67478	0.87043	0.86893	0.76366	0.63720	1200	0.62711	0.77947	0.82481	0.74921	0.63283
1400	0.69996	0.99443	0.92022	0.82547	0.71236	1400	0.69900	0.97303	0.91950	0.82530	0.71231	1400	0.69608	0.94812	0.91728	0.82474	0.71215
1600	0.70000	0.99844	0.93809	0.85995	0.76008	1600	0.69992	0.99225	0.93803	0.85994	0.76008	1600	0.69968	0.98469	0.93785	0.85989	0.76007
		1.00	$0 H_2O$					1.0	$0 H_2O$					1.0	0 H ₂ O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00053	0.00079	0.00110	0.00133	0.00149	600	0.00019	0.00031	0.00046	0.00057	0.00065	600	0.00013	0.00021	0.00032	0.00040	0.00045
800	0.09167	0.10206	0.11325	0.11765	0.11505	800	0.02789	0.03368	0.04098	0.04583	0.04835	800	0.01681	0.02118	0.02677	0.03067	0.03303
1000	0.76317	0.75953	0.67799	0.56414	0.44382	1000	0.41992	0.45256	0.47173	0.45148	0.39560	1000	0.28770	0.31810	0.34790	0.35307	0.33226
1200	0.95861	0.90343	0.80175	0.69162	0.57292	1200	0.89560	0.87811	0.79421	0.68912	0.57213	1200	0.80663	0.82342	0.77352	0.68170	0.56973
1400	0.97410	0.93257	0.85417	0.76243	0.65467	1400	0.97076	0.93158	0.85390	0.76234	0.65465	1400	0.96124	0.92855	0.85305	0.76206	0.65456
1600	0.98049	0.94826	0.88498	0.80667	0.70872	1600	0.98021	0.94818	0.88496	0.80666	0.70871	1600	0.97935	0.94793	0.88489	0.80664	0.70871
		2.00	$0 H_2O$					2.0	$0 H_2O$					2.0	0 H ₂ O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00055	0.00076	0.00105	0.00127	0.00142	600	0.00019	0.00029	0.00043	0.00054	0.00061	600	0.00012	0.00020	0.00030	0.00037	0.00043
800	0.09926	0.10532	0.11107	0.11113	0.10464	800	0.03058	0.03498	0.04076	0.04461	0.04634	800	0.01832	0.02178	0.02644	0.02979	0.03176
1000	0.68224	0.63059	0.53668	0.44040	0.34557	1000	0.45437	0.45650	0.43732	0.39251	0.32715	1000	0.32152	0.33463	0.34118	0.32767	0.29263
1200	0.81298	0.76209	0.67280	0.57770	0.47683	1200	0.80390	0.75679	0.67064	0.57686	0.47610	1200	0.77916	0.74163	0.66415	0.57428	0.47520
1400	0.86528	0.82481	0.74989	0.66420	0.56584	1400	0.86494	0.82461	0.74981	0.66416	0.56583	1400	0.86387	0.82399	0.74955	0.66406	0.56580
1600	0.89517	0.86182	0.79774	0.72065	0.62720	1600	0.89515	0.86181	0.79773	0.72065	0.62720	1600	0.89506	0.86176	0.79771	0.72064	0.62719

	1 atm						5 atm					10 atm					
		0 5	H2O					0.5	H2O					0	5 H2O		
T (K)	0 10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0 1 0	0.25	0.50	0 75	1.00	T (K)	0 10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.04306	0.25	0.08517	0.02883	0.00000	600	0.110	0.05589	0.06409	0.13	0.00000	600	0.10	0.04958	0.05896	0.00877	0.00000
800	0.04000	0.00207	0.06017	0.02000	0.00000	800	0.01405	0.05560	0.00402	0.01272	0.00000	800	0.02126	0.01708	0.00000	0.00077	0.00000
1000	0.23206	0.10410	0.00210	0.00000	0.00000	1000	0.07547	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1000	0.03136	0.01796	0.00000	0.00000	0.00000
1000	0.24925	0.02493	0.00000	0.00000	0.00000	1000	0.135/7	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1000	0.07562	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1200	0.26389	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1200	0.15882	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1200	0.07762	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1400	0.28638	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1400	0.23704	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1400	0.18485	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1600	0.29391	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1600	0.27053	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1600	0.24336	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
		1	H2O					1	H2O					1	H2O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
800	0.02101	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	800	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	800	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1200	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1200	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1200	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1400	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1400	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1400	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
		2.0	0 H ₂ O					2.0	$0 H_2O$					2.0	00 H ₂ O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
800	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	800	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	800	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1200	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1200	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1200	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1400	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1400	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1400	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000
1600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1600	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000

Tabela A.5.5. Resultados obtidos para o número de mols de $C_{(s)}$ produzidos.

	1 atm					5 atm					10 atm						
		0.50) H ₂ O					0.50) H ₂ O					0.5	50 H ₂ O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	10.08	19.50	32.10	41.74	52.82	600	7.02	16.60	29.49	39.40	51.28	600	6.29	15.90	28.86	38.84	50.91
800	39.22	44.62	51.59	61.84	74.50	800	19.61	26.31	36.47	49.59	62.37	800	14.33	21.30	33.36	46.29	59.01
1000	80.72	82.28	94.26	98.24	99.49	1000	51.96	55.76	71.98	84.22	92.70	1000	39.21	45.38	61.06	74.48	85.54
1200	95.35	97.50	99.93	99.98	100.00	1200	81.33	89.30	98.34	99.57	99.88	1200	69.80	81.76	94.71	98.39	99.53
1400	98.51	99.51	100.00	100.00	100.00	1400	93.10	97.65	99.94	99.99	100.00	1400	87.31	95.48	99.75	99.94	99.98
1600	99.37	99.86	100.00	100.00	100.00	1600	96.93	99.30	100.00	100.00	100.00	1600	94.09	98.62	99.98	100.00	100.00
		1.00) H ₂ O			1.00 H ₂ O								1.(00 H2O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	8.98	16.23	28.61	41.08	53.53	600	6.92	14.24	26.66	39.14	51.62	600	6.39	13.75	26.18	38.67	51.15
800	33.55	40.71	54.24	66.96	78.61	800	19.41	27.07	39.88	52.54	64.91	800	15.83	23.30	35.92	48.51	60.94
1000	86.14	92.69	97.42	99.11	99.72	1000	57.55	66.81	79.51	88.95	95.17	1000	45.43	54.46	68.03	79.66	89.02
1200	99.66	99.90	99.97	99.99	100.00	1200	94.30	97.74	99.33	99.78	99.93	1200	86.70	93.07	97.56	99.15	99.73
1400	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	1400	99.69	99.91	99.98	99.99	100.00	1400	98.85	99.64	99.90	99.97	99.99
1600	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	1600	99.97	99.99	100.00	100.00	100.00	1600	99.90	99.97	99.99	100.00	100.00
		2.00) H ₂ O					2.00) H ₂ O					2.0	00 H2O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	11.30	18.32	30.40	42.65	54.92	600	8.10	15.26	27.51	39.87	52.26	600	7.26	14.48	26.79	39.19	51.61
800	45.39	52.76	64.57	75.53	85.27	800	26.90	34.04	46.05	57.97	69.59	800	21.58	28.65	40.65	52.68	64.58
1000	96.86	98.11	99.21	99.69	99.90	1000	75.08	81.07	89.05	94.54	97.79	1000	61.07	68.11	78.61	87.28	93.76
1200	99.96	99.98	99.99	100.00	100.00	1200	99.14	99.49	99.79	99.92	99.97	1200	96.87	98.09	99.18	99.68	99.89
1400	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	1400	99.97	99.98	99.99	100.00	100.00	1400	99.87	99.92	99.97	99.99	100.00
1600	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	1600	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	1600	99.99	99.99	100.00	100.00	100.00

Tabela A.5.6. Resultados obtidos para conversão percentual de CH₄ calculada a partir dos dados simulados possibilitando a formação de coque.

	1 atm							5 atm				10 atm						
		0.50	H ₂ O					0.5	0 H ₂ O			-			0.5	50 H ₂ O		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	_	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	7.66	15.09	27.67	40.26	52.82	600	6.27	13.71	26.22	38.76	51.28		600	5.92	13.36	25.87	38.40	50.91
800	24.11	33.43	48.11	61.84	74.50	800	14.98	23.09	36.47	49.59	62.37		800	12.46	20.29	33.36	46.29	59.01
1000	63.46	81.02	94.26	98.24	99.49	1000	43.67	55.76	71.98	84.22	92.70		1000	34.68	45.38	61.06	74.48	85.54
1200	69.90	97.50	99.93	99.98	100.00	1200	67.90	89.30	98.34	99.57	99.88		1200	63.91	81.76	94.71	98.39	99.53
1400	70.00	99.51	100.00	100.00	100.00	1400	69.91	97.65	99.94	99.99	100.00		1400	69.66	95.48	99.75	99.94	99.98
1600	70.00	99.86	100.00	100.00	100.00	1600	69.99	99.30	100.00	100.00	100.00	-	1600	69.97	98.62	99.98	100.00	100.00
		1.00	H ₂ O				1.00 H ₂ O								1.(00 H ₂ O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	T (K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00						T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	8.98	16.23	28.61	41.08	53.53	600	6.92	14.24	26.66	39.14	51.62		600	6.39	13.75	26.18	38.67	51.15
800	32.26	40.71	54.24	66.96	78.61	800	19.41	27.07	39.88	52.54	64.91		800	15.83	23.30	35.92	48.51	60.94
1000	86.14	92.69	97.42	99.11	99.72	1000	57.55	66.81	79.51	88.95	95.17		1000	45.43	54.46	68.03	79.66	89.02
1200	99.66	99.90	99.97	99.99	100.00	1200	94.30	97.74	99.33	99.78	99.93		1200	86.70	93.07	97.56	99.15	99.73
1400	99.99	100.00	100.00	100.00	100.00	1400	99.69	99.91	99.98	99.99	100.00		1400	98.85	99.64	99.90	99.97	99.99
1600	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	1600	99.97	99.99	100.00	100.00	100.00	-	1600	99.90	99.97	99.99	100.00	100.00
		2.00	H ₂ O					2.0	0 H ₂ O		<u> </u>	-			2.0	00 H ₂ O		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	_	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	11.30	18.32	30.40	42.65	54.92	600	8.10	15.26	27.51	39.87	52.26		600	7.26	14.48	26.79	39.19	51.61
800	45.39	52.76	64.57	75.53	85.27	800	26.90	34.04	46.05	57.97	69.59		800	21.58	28.65	40.65	52.68	64.58
1000	96.86	98.11	99.21	99.69	99.90	1000	75.08	81.07	89.05	94.54	97.79		1000	61.07	68.11	78.61	87.28	93.76
1200	99.96	99.98	99.99	100.00	100.00	1200	99.14	99.49	99.79	99.92	99.97		1200	96.87	98.09	99.18	99.68	99.89
1400	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	1400	99.97	99.98	99.99	100.00	100.00		1400	99.87	99.92	99.97	99.99	100.00
1600	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	1600	100.00	####	100.00	100.00	100.00		1600	99.99	99.99	100.00	100.00	100.00

Tabela A.5.7. Resultados obtidos para conversão percentual de CH₄ calculada a partir dos dados simulados impossibilitando a formação de coque.

		1 atm												
	0.50 H ₂ O													
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	753.25	869.92	1005.55	1829.69	2567.07									
800	795.56	894.48	1075.93	1972.48	2694.88									
1000	834.74	920.41	1222.24	2128.20	2830.13									
1200	871.38	948.38	1402.70	2293.94	2966.40									
1400	906.73	980.32	1597.82	2466.95	3096.62									
1600	942.94	1020.76	1795.10	2644.52	3216.34									
		1.00 H ₂ O												
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	724.64	835.46	975.05	1675.74	2328.92									
800	772.66	862.77	1057.18	1820.62	2461.77									
1000	813.66	890.63	1208.93	1977.63	2603.59									
1200	850.08	920.34	1386.26	2144.04	2749.86									
1400	883.31	954.81	1575.60	2317.34	2893.71									
1600	915.54	1002.82	1772.25	2495.14	3027.43									
		• • • • • •												
		2.00 H ₂ O												
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	683.37	790.59	931.86	1471.64	2002.81									
800	739.77	827.07	1029.41	1619.82	2141.89									
1000	787.99	863.23	1185.74	1779.21	2290.02									
1200	830.27	902.75	1361.35	1947.30	2444.82									
1400	869.49	958.79	1548.06	2121.82	2602.66									
1600	910.15	1092.84	1741.79	2300.69	2756.97									

Tabela A.5.8. Resultados obtidos para a reação de reforma autotérmica com O_2 a pressão de 1 atm, para as três razoes molares H_2O/CH_4 avaliadas.

		5 atm			
	(0.50 H ₂ O			
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	813.92	946.94	1092.79	1829.69	2567.83
800	864.52	974.72	1141.68	1972.48	2697.17
1000	910.08	1004.28	1237.38	2128.21	2836.59
1200	951.94	1037.17	1403.79	2293.95	2982.61
1400	992.05	1074.58	1595.45	2467.02	3130.73
1600	1033.04	1119.93	1795.11	2644.91	3275.69
	1	1.00 H ₂ O			
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	775.98	908.60	1053.66	1675.74	2329.03
800	833.69	940.93	1107.16	1820.62	2462.22
1000	882.95	973.69	1216.18	1977.63	2605.31
1200	925.98	1007.96	1386.70	2144.04	2755.61
1400	965.38	1045.96	1575.64	2317.38	2909.76
1600	1003.62	1092.80	1772.26	2495.36	3063.09
	2	2.00 H ₂ O			
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	727.86	856.16	1000.09	1471.65	2002.81
800	796.09	898.75	1062.94	1619.83	2141.92
1000	853.60	939.96	1188.59	1779.21	2290.17
1200	903.27	982.65	1361.49	1947.30	2445.58
1400	948.48	1033.65	1548.07	2121.82	2606.03
1600	993.39	1119.36	1741.79	2300.76	2768.67

Tabela A.5.9. Resultados obtidos para a reação de reforma autotérmica com O_2 a pressão de 5 atm, para as três razoes molares H_2O/CH_4 avaliadas.

10 atm													
0.50 H ₂ O													
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00								
600	840.01	983.08	1137.11	1829.70	2567.92								
800	895.07	1013.73	1182.53	1972.48	2697.46								
1000	944.29	1046.42	1260.47	2128.21	2837.46								
1200	989.30	1081.87	1406.94	2293.96	2984.97								
1400	1032.38	1121.64	1595.76	2467.03	3136.52								
1600	1076.39	1168.72	1795.16	2644.96	3287.91								
1.00 H ₂ O													
<i>Temperatura</i> (K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00													
600	798.24	942.75	1094.09	1675.75	2330.34								
800	861.16	977.89	1142.71	1820.63	2462.28								
1000	914.85	1013.36	1230.64	1977.63	2605.53								
1200	961.74	1050.19	1388.04	2144.04	2756.37								
1400	1004.61	1090.37	1575.76	2317.38	2912.11								
1600	1046.02	1138.07	1772.27	2495.38	3069.31								
	2	2.00 H ₂ O											
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00								
600	746.67	886.05	1035.48	1471.69	2002.81								
800	821.01	932.06	1091.72	1619.83	2141.92								
1000	883.53	976.22	1195.67	1779.21	2290.18								
1200	937.29	1021.17	1361.97	1947.30	2445.68								
1400	985.92	1072.40	1548.11	2121.82	2606.47								
1600	1033.52	1147.26	1741.79	2300.77	2770.33								

Tabela A.5.10. Resultados obtidos para a reação de reforma autotérmica com O_2 a pressão de 10 atm, para as três razoes molares H_2O/CH_4 avaliadas.

		1 atm												
	0.50 H ₂ O													
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	741.09	843.34	938.94	1324.42	1671.72									
800	788.51	876.36	1003.33	1486.40	1830.19									
1000	831.48	909.68	1146.89	1657.75	1995.71									
1200	871.25	945.34	1332.09	1836.11	2166.66									
1400	909.77	987.97	1526.56	2019.46	2341.54									
1600	950.20	1051.11	1726.00	2206.09	2518.71									
		1.00 H ₂ O												
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	715.86	813.94	917.38	1276.69	1603.75									
800	767.97	848.52	992.54	1437.82	1762.40									
1000	811.91	882.58	1146.65	1608.45	1928.04									
1200	850.56	919.05	1329.11	1786.18	2099.07									
1400	885.79	964.59	1520.97	1968.97	2274.06									
1600	920.48	1048.50	1718.31	2155.12	2451.41									
		2 00 H ₂ O												
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	678.06	774.48	885.59	1199.93	1493.07									
800	737.59	817.55	978.86	1360.73	1652.46									
1000	787.95	859.40	1140.59	1530.97	1818.72									
1200	831.89	906.66	1321.02	1708.28	1990.29									
1400	872.99	988.51	1510.52	1890.67	2165.83									
1600	917.20	1166.94	1705.63	2076.47	2343.88									

Tabela A.5.11. Resultados obtidos para a reação de reforma autotérmica com ar a pressão de 1 atm, para as três razoes molares H_2O/CH_4 avaliadas.

		5 atm													
	0.50 H ₂ O														
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00										
600	797.75	912.61	1015.31	1324.56	1671.72										
800	854.50	949.78	1068.49	1486.42	1830.19										
1000	904.36	987.07	1163.26	1657.76	1995.71										
1200	949.59	1027.51	1332.92	1836.11	2166.67										
1400	993.02	1075.45	1526.61	2019.46	2341.63										
1600	1038.27	1137.91	1726.01	2206.10	2519.24										
	1														
1.00 H2O Temperatura (K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00															
600	764 11	879.91	988 59	1276.84	1603 75										
800	876.00	079.91 070.81	1045 56	1/37.83	1762.40										
1000	879 57	920.01	1154 22	1408.46	102.40										
1200	925.01	1001.80	1379 /3	1786.18	2009 08										
1200	966.65	1001.00	1520.40	1968.97	20774 12										
1400	1007 57	1040.70	1718 31	2155 12	2274.12										
1000	1007.07	1114.40	1710.01	2100.12	2401.07										
	2	2.00 H ₂ O													
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00										
600	720.52	834.55	949.29	1200.16	1493.07										
800	792.46	884.85	1015.55	1360.75	1652.46										
1000	852.44	932.21	1143.31	1530.97	1818.72										
1200	903.94	981.46	1321.13	1708.28	1990.30										
1400	951.02	1045.08	1510.53	1890.69	2165.86										
1600	998.74	1172.77	1705.63	2076.47	2344.18										

Tabela A.5.12. Resultados obtidos para a reação de reforma autotérmica com ar a pressão de 5 atm, para as três razoes molares H_2O/CH_4 avaliadas.

		10 atm												
	0.50 H ₂ O													
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	821.79	944.18	1052.34	1324.97	1671.72									
800	883.56	983.99	1104.43	1486.46	1830.19									
1000	937.36	1025.02	1185.24	1657.76	1995.71									
1200	985.91	1068.88	1335.34	1836.11	2166.67									
1400	1032.41	1118.92	1526.79	2019.46	2341.64									
1600	1080.73	1181.47	1726.03	2206.10	2519.31									
	1													
1.00 H ₂ O														
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	784.78	910.15	1023.35	1277.31	1603.76									
800	853.28	954.55	1078.05	1437.87	1762.40									
1000	910.57	997.49	1168.28	1608.46	1928.04									
1200	960.05	1041.46	1330.42	1786.19	2099.08									
1400	1005.28	1090.39	1521.06	1968.98	2274.13									
1600	1049.41	1153.36	1718.32	2155.12	2451.92									
		2.00 H2O												
Temperatura (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00									
600	738.28	861.50	980.58	1200.16	1493.07									
800	816.61	915.82	1042.80	1360.75	1652.46									
1000	881.77	966.44	1149.96	1530.97	1818.72									
1200	937.47	1017.79	1321.46	1708.28	1990.29									
1400	987.98	1079.26	1510.56	1890.69	2165.87									
1600	1038.21	1184.84	1705.63	2076.47	2344.21									

Tabela A.5.13. Resultados obtidos para a reação de reforma autotérmica com ar a pressão de 10 atm, para as três razoes molares H_2O/CH_4 avaliadas.

APÊNDICE6. DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO

Tabela A.6.1. Resultados obtidos para o número de mols de H₂ produzidos pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

	1 atm					5 atm						10 atm					
			T _f (K)						T _f (K)						T _f (K)		
			CO ₂ /CH ₄						CO ₂ /CH ₄						CO ₂ /CH ₄		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.09477	0.09355	0.09119	0.08894	0.08699	600	0.04253	0.04210	0.04120	0.04028	0.03946	600	0.03009	0.02981	0.02920	0.02857	0.02800
800	0.69683	0.68282	0.66980	0.66252	0.65795	800	0.33246	0.32975	0.32803	0.32769	0.32789	800	0.23753	0.23645	0.23624	0.23673	0.23744
1000	1.60683	1.60687	1.60825	1.61005	1.61184	1000	1.03463	1.03808	1.04604	1.05405	1.06134	1000	0.78666	0.79111	0.80062	0.80997	0.81844
1200	1.91100	1.91756	1.92565	1.93148	1.93589	1200	1.64610	1.66744	1.69436	1.71430	1.72972	1200	1.43142	1.45968	1.49604	1.52357	1.54526
1400	1.97198	1.97481	1.97828	1.98076	1.98717	1400	1.87077	1.88306	1.89828	1.90931	1.93795	1400	1.76404	1.78501	1.81125	1.83049	1.88078
1600	1.98812	1.98944	1.99105	1.99220	1.99628	1600	1.94269	1.94888	1.95650	1.96198	1.98158	1600	1.89014	1.90167	1.91592	1.92624	1.96360

Tabela A.6.2. Resultados obtidos para o número de mols de H₂ produzidos pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

	1 atm						5 atm					10 atm					
-			T _f (K)			-			T _f (K)						T _f (K)		
			CO ₂ /CH ₄						CO ₂ /CH ₄						CO ₂ /CH ₄		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00							0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00508	0.00601	0.00709	0.00801	0.00885	600	0.00192	0.00221	0.00256	0.00287	0.00316	600	0.00125	0.00142	0.00164	0.00184	0.00202
800	0.12535	0.18214	0.23384	0.27187	0.30403	800	0.05900	0.07516	0.09139	0.10423	0.11560	800	0.04052	0.04994	0.05981	0.06783	0.07502
1000	0.19977	0.49414	0.94223	1.28958	1.50127	1000	0.19462	0.41632	0.63207	0.76572	0.86051	1000	0.18259	0.33478	0.46393	0.54729	0.61090
1200	0.20000	0.49995	0.99942	1.49653	1.93412	1200	0.19995	0.49877	0.98608	1.43037	1.71891	1200	0.19981	0.49518	0.95099	1.31132	1.52302
1400	0.20000	0.50000	0.99998	1.49988	1.98717	1400	0.20000	0.49996	0.99950	1.49705	1.93795	1400	0.19999	0.49983	0.99803	1.48854	1.88078
1600	0.20000	0.50000	1.00000	1.49999	1.99628	1600	0.20000	0.50000	0.99996	1.49976	1.98158	1600	0.20000	0.49999	0.99984	1.49904	1.96360

		1	atm					5	atm					10	atm		
•			T _f (K)						T _f (K)						T _f (K)		
	0.10	0.05	CO ₂ /CH ₄	. ==	1.00	TT (T()	0.10	0.05	CO ₂ /CH ₄	. ==	1.00	T (I ()	0.10	0.05	<u>CO₂/CH₄</u>		1.00
Г (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00012	0.00031	0.00065	0.00101	0.00137	600	0.00005	0.00014	0.00029	0.00044	0.00060	600	0.00004	0.00010	0.00020	0.00031	0.00043
800	0.01661	0.03875	0.07231	0.10393	0.13459	800	0.00657	0.01567	0.02985	0.04347	0.05681	800	0.00450	0.01077	0.02064	0.03015	0.03951
1000	0.15453	0.37439	0.72325	1.06030	1.39078	1000	0.09452	0.22211	0.41748	0.60284	0.78318	1000	0.07041	0.16386	0.30579	0.44010	0.57076
1200	0.19671	0.49145	0.98210	1.47232	1.96228	1200	0.18556	0.46215	0.92031	1.37647	1.83145	1200	0.17468	0.43325	0.85896	1.28110	1.70127
1400	0.19960	0.49900	0.99804	1.49710	1.99382	1400	0.19804	0.49515	0.99044	1.48580	1.97000	1400	0.19623	0.49062	0.98140	1.47229	1.94214
1600	0.19992	0.49980	0.99963	1.49947	1.99833	1600	0.19960	0.49903	0.99817	1.49736	1.99174	1600	0.19921	0.49809	0.99637	1.49477	1.98367

Tabela A.6.3. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

Tabela A.6.4. Resultados obtidos para o número de mols de CO produzidos pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

		1	atm					5	atm					10	atm		
			T _f (K)						T _f (K)						T _f (K)		
			CO ₂ /CH ₄						CO ₂ /CH ₄						CO ₂ /CH ₄		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 T (T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.00913	0.01400	0.02025	0.02566	0.03067	600	0.00487	0.00766	0.01124	0.01433	0.01719	600	0.00376	0.00596	0.00878	0.01122	0.01348
800	0.13284	0.23145	0.34069	0.43176	0.51395	800	0.07984	0.12757	0.18727	0.23841	0.28529	800	0.06193	0.09884	0.14551	0.18567	0.22257
1000	0.19985	0.49621	0.96244	1.36205	1.66878	1000	0.19651	0.44497	0.75152	0.99345	1.20027	1000	0.18865	0.38905	0.62662	0.82014	0.99088
1200	0.20000	0.49997	0.99968	1.49813	1.96424	1200	0.19997	0.49933	0.99246	1.46215	1.84519	1200	0.19990	0.49739	0.97335	1.39631	1.73318
1400	0.20000	0.50000	0.99999	1.49994	1.99382	1400	0.20000	0.49998	0.99976	1.49858	1.97000	1400	0.20000	0.49992	0.99905	1.49448	1.94214
1600	0.20000	0.50000	1.00000	1.50000	1.99833	1600	0.20000	0.50000	0.99998	1.49989	1.99174	1600	0.20000	0.49999	0.99993	1.49957	1.98367

		1 :	atm					5	atm					10	atm		
			T _f (K)						T _f (K)						T _f (K)		
			CO ₂ /CH ₄						CO ₂ /CH ₄			_			CO ₂ /CH ₄		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.23488	0.47253	0.77382	0.98801	1.14347	600	0.20917	0.44881	0.75489	0.97416	1.13416	600	0.20304	0.44313	0.75031	0.97077	1.13186
800	0.49481	0.64194	0.80282	0.90784	0.98129	800	0.33057	0.51061	0.71696	0.85869	0.96285	800	0.28690	0.47398	0.69077	0.84135	0.95316
1000	0.76237	0.69381	0.56856	0.43474	0.29550	1000	0.55492	0.58513	0.59694	0.58159	0.54996	1000	0.46281	0.53042	0.59190	0.61855	0.62468
1200	0.86003	0.71941	0.48236	0.24321	0.00272	1200	0.74281	0.63018	0.43296	0.22814	0.01844	1200	0.65010	0.56084	0.39793	0.22365	0.04201
1400	0.88656	0.73872	0.49148	0.24359	0.00000	1400	0.83816	0.69791	0.46053	0.22027	0.00000	1400	0.78735	0.65478	0.42763	0.19550	0.00000
1600	0.89418	0.74499	0.49599	0.24673	0.00000	1600	0.87193	0.72576	0.48056	0.23410	0.00000	1600	0.84621	0.70343	0.46252	0.21927	0.00000

Tabela A.6.5. Resultados obtidos para o número de mols de C_(s) produzidos.

Tabela A.6.6. Resultados obtidos para a conversão de CH₄ pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

		1 a	tm					5 a	tm					10 a	atm		
			T _f (K)						T _f (K)						T _f (K)		
		(CO ₂ /CH	[4				(CO ₂ /CH	4				(CO ₂ /CH	[4	
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	T (K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00					T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	14.12	25.97	40.99	51.65	59.38	600	11.52	23.50	38.78	49.73	57.71	600	10.91	22.90	38.25	49.26	57.30
800	42.58	50.14	58.69	64.55	68.88	800	25.00	34.16	44.80	52.21	57.76	800	20.40	29.88	40.96	48.74	54.58
1000	82.15	84.22	86.72	88.50	89.84	1000	55.98	60.76	66.44	70.50	73.61	1000	44.57	50.40	57.26	62.18	65.96
1200	95.69	96.20	96.81	97.26	97.59	1200	82.93	84.75	87.02	88.68	89.95	1200	72.66	75.37	78.77	81.30	83.26
1400	98.62	98.78	98.98	99.13	99.53	1400	93.63	94.35	95.24	95.89	97.70	1400	88.37	89.63	91.20	92.34	95.57
1600	99.41	99.48	99.57	99.63	99.87	1600	97.15	97.49	97.90	98.19	99.33	1600	94.54	95.17	95.93	96.49	98.68

		1 a	tm					5 a	tm					10 a	atm		
			T _f (K)						T _f (K)						T _f (K)		
		(CO ₂ /CH	4				(CO ₂ /CH	4				(CO ₂ /CH	[4	
T (K)	0.10	0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 0.36 0.50 0.68 0.84 0.99				T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.36	0.50	0.68	0.84	0.99	600	0.17	0.25	0.34	0.43	0.51	600	0.12	0.18	0.26	0.33	0.39
800	6.59	10.34	14.36	17.59	20.45	800	3.47	5.07	6.97	8.57	10.02	800	2.56	3.72	5.13	6.34	7.44
1000	9.99	24.76	47.62	66.29	79.25	1000	9.78	21.53	34.59	43.98	51.52	1000	9.28	18.10	27.26	34.19	40.05
1200	10.00	25.00	49.98	74.87	97.46	1200	10.00	24.95	49.46	72.31	89.10	1200	9.99	24.81	48.11	67.69	81.41
1400	10.00	25.00	50.00	75.00	99.53	1400	10.00	25.00	49.98	74.89	97.70	1400	10.00	24.99	49.93	74.58	95.57
1600	10.00	25.00	50.00	75.00	99.87	1600	10.00	25.00	50.00	74.99	99.33	1600	10.00	25.00	49.99	74.97	98.68

Tabela A.6.7. Resultados obtidos para a conversão de CH₄ pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

Tabela A.6.8. Resultados obtidos para a conversão de CO₂ pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

		1 atı	n					5 a	tm					10 :	atm		
]	Г _f (К)						T _f (K)						T _f (K)		
		C	O₂/CH₄					(CO2/CH	[4				(CO2/CH	[4	
T (K)	0.10	0.10 0.25 0.50 0.75 1.00				T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	93.83	85.24	72.92	63.00	55.10	600	93.99	85.59	73.47	63.65	55.77	600	94.03	85.68	73.60	63.80	55.93
800	85.65	71.73	57.64	48.83	42.71	800	87.10	73.85	59.77	50.67	44.21	800	87.44	74.38	60.36	51.21	44.69
1000	95.37	90.39	84.93	81.34	78.79	1000	89.70	79.85	70.01	63.92	59.70	1000	87.55	76.13	65.03	58.25	53.58
1200	99.80	99.56	99.27	99.06	98.91	1200	99.04	97.94	96.63	95.71	95.04	1200	98.21	96.18	93.84	92.23	91.07
1400	99.98	99.96	99.94	99.92	99.86	1400	99.92	99.82	99.70	99.62	99.30	1400	99.84	99.64	99.41	99.25	98.64
1600	100.00	100.00	99.99	99.99	99.97	1600	99.99	99.97	99.96	99.94	99.84	1600	99.98	99.95	99.91	99.89	99.69

	1 atm																
		1 a	tm					5 a	tm					10 a	tm		
			T _f (K)						T _f (K)						T _f (K)		
		(CO ₂ /CH ₄					(CO ₂ /CH ₄					С	O2/CH4		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	5.58	3.60	2.68	2.30	2.08	600	3.17	2.08	1.56	1.34	1.21	600	2.50	1.64	1.23	1.06	0.96
800	72.34	51.22	39.41	34.11	30.95	800	45.13	30.76	23.52	20.37	18.51	800	36.32	24.66	18.84	16.31	14.82
1000	99.94	99.45	97.26	93.22	87.63	1000	98.73	91.86	81.12	73.82	68.51	1000	95.84	83.24	70.80	63.77	59.04
1200	100.00	100.00	99.98	99.93	98.97	1200	99.99	99.92	99.57	98.54	95.42	1200	99.97	99.70	98.45	95.92	91.91
1400	100.00	100.00	100.00	100.00	99.86	1400	100.00	100.00	99.99	99.96	99.30	1400	100.00	99.99	99.96	99.83	98.64
1600	100.00	100.00	100.00	100.00	99.97	1600	100.00	100.00	100.00	100.00	99.84	1600	100.00	100.00	100.00	99.99	99.69

Tabela A.6.9. Resultados obtidos para a conversão de CO₂ pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

Tabela A.6.10. Resultados obtidos para a reação de reforma seca do metano a pressão de 1 atm.

		Pressão	9 = 1 atm		
			T _f (K) / 0	CO ₂ /CH ₄	
T _i (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	576.48	595.04	613.12	622.57	627.67
800	673.73	688.43	703.66	712.66	718.43
1000	745.26	757.56	769.89	777.11	781.81
1200	804.51	813.38	821.54	826.10	829.01
1400	857.66	861.16	864.13	865.70	866.67
1600	909.26	904.79	901.48	899.80	898.77

		Pressão	= 5 atm		
			Tf (k) / 0	CO ₂ /CH ₄	
T _i (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	596.28	616.86	635.76	644.72	648.91
800	717.71	733.15	747.74	755.51	760.01
1000	807.99	818.74	828.24	833.15	836.01
1200	880.78	885.30	888.69	890.17	890.89
1400	943.78	940.48	937.35	935.38	933.97
1600	1003.42	990.13	979.63	974.04	970.46

Tabela A.6.11. Resultados obtidos	para a reação de reforma seca	do metano a pressão de 5 atm.
	1 3	1

Tabela A.6.12. Resultados obtidos para a reação de reforma seca do metano a pressão de 10 atm.

		Pressão	= 10 atm										
			Tf (k) / 0	CO ₂ /CH ₄									
T _i (K)	0.10	0.25 0.50 0.75 1.00											
600	602.81	624.20	643.43	652.22	656.05								
800	735.12	750.98	765.40	772.71	776.72								
1000	834.91	845.02	853.39	857.39	859.52								
1200	914.89	917.44	918.80	918.98	918.78								
1400	983.49	976.97	971.06	967.50	965.02								
1600	1048.08	1030.34	1016.33	1008.86	1004.08								

APÊNDICE 7. DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE REFORMA SECA COMBINADA COM REFORMA A VAPOR DO METANO

Tabela A.7.1. Número de mols de H_2 produzido pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

	1 atı	n			5 at	m			10 at	m	
H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00	
		CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH ₄	
Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	0.2293	0.1794	0.1740	600	0.1096	0.0821	0.0789	600	0.0789	0.0584	0.0560
800	1.4775	1.3764	1.3230	800	0.8092	0.7102	0.6658	800	0.6118	0.5219	0.4848
1000	3.0639	2.8881	2.6957	1000	2.3417	2.2428	2.1603	1000	1.8960	1.7989	1.7379
1200	3.0826	2.8274	2.5533	1200	3.0515	2.8070	2.5411	1200	2.9689	2.7498	2.5054
1400	3.0324	2.7457	2.4329	1400	3.0312	2.7450	2.4325	1400	3.0274	2.7426	2.4312
1600	3.0028	2.6959	2.3562	1600	3.0027	2.6959	2.3562	1600	3.0024	2.6957	2.3561
		1.00		11.0/011		1.00				1.00	
H ₂ O/CH ₄		1.00		H_2O/CH_4		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00	
	0.10 0.50 1.00				0.10	CO ₂ /CH ₄	1.00		0.10	CO ₂ /CH ₄	1.00
<u> </u>	0.10	0.50	1.00	<u> </u>	0.10	0.50	1.00	<u> </u>	0.10	0.50	1.00
600	0.1385	0.1345	0.1305	600	0.06518	0.06087	0.05919	600	0.0467	0.0432	0.0420
800	1.0110	0.9968	0.9869	800	0.50597	0.49158	0.49183	800	0.3797	0.3548	0.3562
1000	2.4483	2.4368	2.3217	1000	1.62696	1.61832	1.62318	1000	1.2746	1.2394	1.2415
1200	2.8986	2.6264	2.3257	1200	2.67929	2.54843	2.29458	1200	2.4368	2.3885	2.2137
1400	2.9129	2.5942	2.2501	1400	2.89422	2.59094	2.24897	1400	2.8489	2.5812	2.2456
1600	2.9103	2.5734	2.2023	1600	2.90864	2.57316	2.20217	1600	2.9035	2.5723	2.2019
H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50	
		CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH ₄	
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	0.1166	0.1128	0.1087	600	0.0525	0.0510	0.0493	600	0.0372	0.0362	0.0350
800	0.8509	0.8330	0.8224	800	0.4118	0.4097	0.4099	800	0.2954	0.2955	0.2968
1000	2.0087	2.0112	2.0171	1000	1.2987	1.3116	1.3267	1000	0.9902	1.0056	1.0231
1200	2.3984	2.4237	2.1772	1200	2.0890	2.1737	2.1116	1200	1.8308	1.9450	1.9740
1400	2.4691	2.4849	2.1360	1400	2.3565	2.4270	2.1335	1400	2.2358	2.3597	2.1258
1600	2.4871	2.4956	2.1089	1600	2.4374	2.4782	2.1087	1600	2.3796	2.4569	2.1081

	1 atr	n			5 atr	n			10 at	m	
H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00	
		CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH ₄				CO₂/CH₄	1
Т (К)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00
600	0.2293	0.1794	0.1632	600	0.1096	0.0821	0.0742	600	0.0789	0.0584	0.0527
800	1.4775	1.3764	1.3230	800	0.8092	0.7102	0.6658	800	0.6118	0.5219	0.4848
1000	3.0639	2.8881	2.6957	1000	2.3417	2.2428	2.1603	1000	1.8960	1.7989	1.7379
1200	3.0826	2.8274	2.5533	1200	3.0515	2.8070	2.5411	1200	2.9689	2.7498	2.5054
1400	3.0324	2.7457	2.4329	1400	3.0312	2.7450	2.4325	1400	3.0274	2.7426	2.4312
1600	3.0028	2.6959	2.3562	1600	3.0027	2.6959	2.3562	1600	3.0024	2.6957	2.3561
H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00	
		CO ₂ /CH	Ł			CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH4	1
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	0.1385	0.1079	0.1002	600	0.0652	0.0492	0.0455	600	0.0467	0.0350	0.0323
800	0.9407	0.8778	0.8630	800	0.5060	0.4394	0.4196	800	0.3797	0.3202	0.3030
1000	2.4483	2.4368	2.3217	1000	1.6270	1.6183	1.6232	1000	1.2746	1.2394	1.2415
1200	2.8986	2.6264	2.3257	1200	2.6793	2.5484	2.2946	1200	2.4368	2.3885	2.2137
1400	2.9129	2.5942	2.2501	1400	2.8942	2.5909	2.2490	1400	2.8489	2.5812	2.2456
1600	2.9103	2.5734	2.2023	1600	2.9086	2.5732	2.2022	1600	2.9035	2.5723	2.2019
H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50	
		CO2/CH	1			CO ₂ /CH ₄				CO2/CH4	1
Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00
600	0.0869	0.0682	0.0645	600	0.0406	0.0311	0.0293	600	0.0291	0.0221	0.0208
800	0.6047	0.5822	0.5980	800	0.3240	0.2841	0.2801	800	0.2424	0.2057	0.2003
1000	1.5769	1.9376	2.0171	1000	1.0973	1.1941	1.2776	1000	0.8587	0.8922	0.9467
1200	1.6984	2.4237	2.1772	1200	1.6631	2.1737	2.1116	1200	1.5824	1.9450	1.9740
1400	1.6999	2.4849	2.1360	1400	1.6985	2.4270	2.1335	1400	1.6942	2.3597	2.1258
1600	1.7000	2.4956	2.1089	1600	1.6999	2.4782	2.1087	1600	1.6995	2.4569	2.1081

Tabela A.7.2. Número de mols de H₂ produzido pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

	1 atr	n			5 atr	n			10 at	m	
H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00	
		CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH	L
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	0.0007	0.0020	0.0027	600	0.0003	0.0008	0.0012	600	0.0002	0.0006	0.0009
800	0.1113	0.1791	0.2623	800	0.0355	0.0681	0.1079	800	0.0218	0.0454	0.0740
1000	0.7727	0.9905	1.2199	1000	0.5028	0.7154	0.9565	1000	0.3560	0.5389	0.7537
1200	0.9155	1.1714	1.4459	1200	0.9034	1.1625	1.4399	1200	0.8713	1.1378	1.4221
1400	0.9676	1.2543	1.5671	1400	0.9671	1.2540	1.5669	1400	0.9657	1.2530	1.5663
1600	0.9972	1.3041	1.6438	1600	0.9971	1.3041	1.6438	1600	0.9970	1.3040	1.6437
H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00	
		CO/CH	1			CO/CH			CO/CH		
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	T (K)	0.10	0.50	1.00			
600	0.0008	0.0013	0.0021	600	0.0003	0.0006	0.0009	600	0.0002	0.0004	0.0006
800	0.0888	0.1403	0.2019	800	0.0342	0.0585	0.0852	800	0.0213	0.0405	0.0593
1000	0.8333	1.1682	1.4665	1000	0.4641	0.7458	1.0528	1000	0.3229	0.5562	0.8213
1200	1.0709	1.3680	1.6722	1200	0.9774	1.3316	1.6555	1200	0.8747	1.2568	1.6121
1400	1.0859	1.4057	1.7499	1400	1.0785	1.4043	1.7493	1400	1.0604	1.4001	1.7476
1600	1.0896	1.4266	1.7977	1600	1.0889	1.4264	1.7977	1600	1.0869	1.4261	1.7976
H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50	
		CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH	1			CO/CH	L
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	0.0004	0.0010	0.0017	600	0.0002	0.0004	0.0008	600	0.0001	0.0003	0.0005
800	0.0537	0.1064	0.1682	800	0.0218	0.0442	0.0710	800	0.0150	0.0306	0.0494
1000	0.5215	1.0739	1.5979	1000	0.3080	0.6156	0.9790	1000	0.2270	0.4502	0.7135
1200	0.6880	1.4637	1.8179	1200	0.6466	1.3438	1.7821	1200	0.6058	1.2328	1.7061
1400	0.6986	1.4935	1.8638	1400	0.6932	1.4685	1.8625	1400	0.6869	1.4394	1.8587
1600	0.6997	1.4982	1.8911	1600	0.6987	1.4911	1.8910	1600	0.6974	1.4824	1.8907

Tabela A.7.3. Número de mols de CO produzido pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

	1 atr	n			5 atr	n			10 at	m	
H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00	
		CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH4	ł			CO₂/CH.	1
Т (К)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00
600	0.0007	0.0020	0.0034	600	0.0003	0.0008	0.0015	600	0.0002	0.0006	0.0010
800	0.1113	0.1791	0.2623	800	0.0355	0.0681	0.1079	800	0.0218	0.0454	0.0740
1000	0.7727	0.9905	1.2199	1000	0.5028	0.7154	0.9565	1000	0.3560	0.5389	0.7537
1200	0.9155	1.1714	1.4459	1200	0.9034	1.1625	1.4399	1200	0.8713	1.1378	1.4221
1400	0.9676	1.2543	1.5671	1400	0.9671	1.2540	1.5669	1400	0.9657	1.2530	1.5663
1600	0.9972	1.3041	1.6438	1600	0.9971	1.3041	1.6438	1600	0.9970	1.3040	1.6437
H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00	
1120/0114				11207 C114	11207 C114						
	0.10		1.00			0.10		1 00			
<u> </u>	0.10	0.50	1.00	<u> </u>	0.10	0.50	1.00	<u> </u>	0.10	0.50	1.00
600	0.0008	0.0023	0.0042	600	0.0003	0.0010	0.0018	600	0.0002	0.0007	0.0013
800	0.1060	0.1959	0.3040	800	0.0342	0.0762	0.1275	800	0.0213	0.0515	0.0881
1000	0.8333	1.1682	1.4665	1000	0.4641	0.7458	1.0528	1000	0.3229	0.5562	0.8213
1200	1.0709	1.3680	1.6722	1200	0.9774	1.3316	1.6555	1200	0.8747	1.2568	1.6121
1400	1.0859	1.4057	1.7499	1400	1.0785	1.4043	1.7493	1400	1.0604	1.4001	1.7476
1600	1.0896	1.4266	1.7977	1600	1.0889	1.4264	1.7977	1600	1.0869	1.4261	1.7976
H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50	
		CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH4	1			CO ₂ /CH	1
Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00
600	0.0009	0.0029	0.0054	600	0.0004	0.0013	0.0023	600	0.0003	0.0009	0.0016
800	0.1063	0.2232	0.3570	800	0.0360	0.0910	0.1565	800	0.0229	0.0623	0.1096
1000	0.6373	1.1810	1.5979	1000	0.4009	0.7527	1.1136	1000	0.2903	0.5746	0.8801
1200	0.6993	1.4637	1.8179	1200	0.6838	1.3438	1.7821	1200	0.6486	1.2328	1.7061
1400	0.7000	1.4935	1.8638	1400	0.6994	1.4685	1.8625	1400	0.6977	1.4394	1.8587
1600	0.7000	1.4982	1.8911	1600	0.7000	1.4911	1.8910	1600	0.6998	1.4824	1.8907

Tabela A.7.4. Número de mols de CO produzido pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

	1 atr	n			5 atr	n			10 at	m	
H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00	
		CO ₂ /CH	4			CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH	1
T (K)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	0.0000	0.0000	0.2869	600	0.0000	0.0000	0.2683	600	0.0000	0.0000	0.2637
800	0.0000	0.0000	0.0000	800	0.0000	0.0000	0.0000	800	0.0000	0.0000	0.0000
1000	0.0000	0.0000	0.0000	1000	0.0000	0.0000	0.0000	1000	0.0000	0.0000	0.0000
1200	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.0000	0.0000	0.0000
1400	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.0000	0.0000	0.0000
1600	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.0000	0.0000	0.0000
H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00	
		CO ₂ /CH	1			CO₂/CH	1			CO ₂ /CH	4
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	0.0000	0.3865	0.7152	600	0.0000	0.3632	0.7012	600	0.0000	0.3576	0.6978
800	0.1210	0.3157	0.4719	800	0.0000	0.2248	0.4443	800	0.0000	0.1946	0.4297
1000	0.0000	0.0000	0.0000	1000	0.0000	0.0000	0.0000	1000	0.0000	0.0000	0.0000
1200	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.0000	0.0000	0.0000
1400	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.0000	0.0000	0.0000
1600	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.0000	0.0000	0.0000
H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50	_	H ₂ O/CH ₄		0.50	
		CO ₂ /CH	4			CO₂/CH	1			CO₂/CH.	4
T (K)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	0.1431	0.5852	0.9293	600	0.1141	0.5641	0.9177	600	0.1071	0.5590	0.9148
800	0.3321	0.5622	0.7266	800	0.1755	0.4743	0.7036	800	0.1314	0.4462	0.6915
1000	0.3493	0.1448	0.0000	1000	0.2358	0.2416	0.1875	1000	0.1756	0.2571	0.2809
1200	0.3639	0.0000	0.0000	1200	0.2588	0.0000	0.0000	1200	0.1776	0.0000	0.0000
1400	0.3864	0.0000	0.0000	1400	0.3370	0.0000	0.0000	1400	0.2849	0.0000	0.0000
1600	0.3939	0.0000	0.0000	1600	0.3705	0.0000	0.0000	1600	0.3434	0.0000	0.0000

Tabela A.7.5. Número de mols de C_(s) produzido.

	1 at	m			5 atr	n			10 at	m	
H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00	
		CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH4	L			CO ₂ /CH	ł
Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	5.750	4.533	18.765	600	2.746	2.073	15.419	600	1.978	1.474	14.607
800	39.720	38.889	39.633	800	21.118	19.457	19.344	800	15.839	14.182	13.969
1000	95.914	96.965	97.890	1000	71.110	73.957	77.921	1000	56.301	58.446	62.289
1200	99.953	99.969	99.981	1200	98.871	99.238	99.523	1200	96.004	97.191	98.189
1400	99.998	99.999	99.999	1400	99.957	99.973	99.984	1400	99.829	99.890	99.936
1600	100.000	100.000	100.000	1600	99.996	99.998	99.999	1600	99.986	99.991	99.995
H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1 00		H ₂ O/CH ₄		1 00	
		CO ₂ /CH ₄				CO/CH				CO/CH	1
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	3.481	22.720	39.074	600	1.637	19.698	36.565	600	1.173	18.968	35.956
800	33.547	44.215	53.317	800	13.504	24.992	36.640	800	10.025	19.613	31.873
1000	82.042	90.124	94.705	1000	52.276	59.102	66.900	1000	39.939	44.891	51.570
1200	99.237	99.861	99.947	1200	91.417	97.002	98.753	1200	82.787	91.133	95.647
1400	99.970	99.995	99.998	1400	99.317	99.881	99.957	1400	97.733	99.531	99.830
1600	99.998	100.000	100.000	1600	99.938	99.990	99.997	1600	99.760	99.961	99.987
H ₂ O/CH ₄		0 50		H ₂ O/CH ₄		0 50		H ₂ O/CH ₄		0 50	
··		CO ₂ /CH ₄						·		CO/CH	1
Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00
600	10.079	32.104	49.228	600	7.020	29.491	47.137	600	6.288	28.860	46.630
800	39.219	51.594	61.097	800	19.612	35.062	47.200	800	14.329	30.460	43.227
1000	80.718	84.366	90.375	1000	51.956	60.259	67.014	1000	39.210	49.248	57.455
1200	95.352	97.184	99.878	1200	81.330	87.938	97.342	1200	69.796	79.443	92.004
1400	98.512	99.460	99.996	1400	93.095	97.388	99.901	1400	87.310	94.977	99.612
1600	99.366	99.845	100.000	1600	96.929	99.232	99.992	1600	94.091	98.482	99.969

Tabela A.7.6. Conversão percentual de CH_4 calculada para o processo simulado possibilitando a formação de coque.

	1 atı	m			5 atr	n			10 at	m	
H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00		H ₂ O/CH ₄		2.00	
		CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH4	<u>l</u>			CO ₂ /CH	1
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	5.750	4.533	4.165	600	2.746	2.073	1.892	600	1.978	1.474	1.343
800	39.720	38.889	39.633	800	21.118	19.457	19.344	800	15.839	14.182	13.969
1000	95.914	96.965	97.890	1000	71.110	73.957	77.921	1000	56.301	58.446	62.289
1200	99.953	99.969	99.981	1200	98.871	99.238	99.523	1200	96.004	97.191	98.189
1400	99.998	99.999	99.999	1400	99.957	99.973	99.984	1400	99.829	99.890	99.936
1600	100.000	100.000	100.000	1600	99.996	99.998	99.999	1600	99.986	99.991	99.995
H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00		H ₂ O/CH ₄		1.00	
		CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH4	1			CO ₂ /CH	1
Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00
600	3.481	2.756	2.608	600	1.637	1.255	1.183	600	1.173	0.891	0.839
800	26.167	26.844	29.173	800	13.504	12.890	13.677	800	10.025	9.290	9.778
1000	82.042	90.124	94.705	1000	52.276	59.102	66.900	1000	39.939	44.891	51.570
1200	99.237	99.861	99.947	1200	91.417	97.002	98.753	1200	82.787	91.133	95.647
1400	99.970	99.995	99.998	1400	99.317	99.881	99.957	1400	97.733	99.531	99.830
1600	99.998	100.000	100.000	1600	99.938	99.990	99.997	1600	99.760	99.961	99.987
H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50		H ₂ O/CH ₄		0.50	
		CO ₂ /CH ₄				CO ₂ /CH4	1			CO ₂ /CH	1
Т (К)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00	Т (К)	0.10	0.50	1.00
600	2.195	1.777	1.746	600	1.025	0.809	0.792	600	0.733	0.575	0.562
800	17.775	20.135	23.875	800	8.999	9.377	10.915	800	6.632	6.701	7.748
1000	55.356	77.965	90.375	1000	37.455	48.671	59.778	1000	28.726	36.672	45.671
1200	59.941	97.184	99.878	1200	58.672	87.938	97.342	1200	55.773	79.443	92.004
1400	59.998	99.460	99.996	1400	59.948	97.388	99.901	1400	59.796	94.977	99.612
1600	60.000	99.845	100.000	1600	59.996	99.232	99.992	1600	59.983	98.482	99.969

Tabela A.7.7. Conversão percentual de CH_4 calculada para o processo simulado impossibilitando a formação de coque.

	1 at	m			E /	-tm			10	atm	
	1 81	m			50	aum			10	atm	
	2.00 H	I ₂ O			2.00	H_2O			2.00	H ₂ O	
		CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH	4			CO ₂ /CH ₄	
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	557.52	567.76	580.14	600	574.18	581.23	593.49	600	579.81	585.70	597.59
800	654.74	670.16	681.06	800	692.30	707.04	715.79	800	707.57	721.68	729.08
1000	724.69	739.46	749.16	1000	777.44	792.03	799.78	1000	800.46	814.82	821.89
1200	779.95	791.78	799.21	1200	843.67	854.89	860.79	1200	872.56	883.45	888.56
1400	825.66	834.79	841.13	1400	897.66	905.74	910.26	1400	931.13	938.67	942.25
1600	866.11	873.95	880.85	1600	944.74	951.06	955.56	1600	981.96	987.51	990.83
	1.00 H	I ₂ O			1.00	H ₂ O		1.00	H ₂ O		
		CO ₂ /CH	1			CO ₂ /CH	4			CO ₂ /CH ₄	
T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	T (K)	0.10	0.50	1.00	
600	562.15	548.04	597.78	600	577.58	600.11	613.92	600	582.67	605.19	619.03
800	663.51	681.46	694.77	800	700.73	719.35	732.10	800	715.59	734.05	746.67
1000	734.16	749.44	761.04	1000	788.01	802.43	812.34	1000	810.82	824.92	834.25
1200	788.47	800.59	809.64	1200	853.39	862.76	869.28	1200	882.19	890.30	895.86
1400	832.81	841.44	847.78	1400	904.99	909.66	913.05	1400	938.53	940.73	942.89
1600	870.87	875.88	879.62	1600	948.88	948.72	949.25	1600	986.42	983.87	981.65
	0.50 H	I ₂ O			0.50	H ₂ O			0.50	H ₂ O	
		CO ₂ /CH4	l			CO ₂ /CH	4			CO ₂ /CH ₄	
Т (К)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00	T (K)	0.10	0.50	1.00
600	569.14	596.21	610.50	600	585.99	614.89	628.76	600	591.38	620.97	634.70
800	668.58	690.62	704.78	800	708.75	731.02	743.94	800	724.40	746.92	759.43
1000	739.25	757.71	769.78	1000	796.65	812.83	822.34	1000	821.01	836.37	844.93
1200	794.89	808.89	817.75	1200	863.58	872.99	878.35	1200	893.95	901.52	905.49
1400	841.49	850.25	855.65	1400	917.69	920.36	921.77	1400	952.40	952.43	952.12
1600	882.65	885.58	887.53	1600	964.59	960.39	958.02	1600	1002.82	995.29	990.92

Tabela A.7.8. Resultados obtidos para a reação de reforma seca combinada com reforma a vapor do metano nas pressões de 1, 5 e 10 atm, para as três razões molares H_2O/CH_4 avaliadas.

APÊNDICE 8. DADOS OBTIDOS PARA O PROCESSO DE REFORMA SECA AUTOTÉRMICA DO METANO

	1 atm							5 atn	n					10 at	n		
CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00		
			O ₂ /CH ₄						O ₂ /CH ₄						O_2/CH_4		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0863	0.0854	0.0840	0.0829	0.0819	600	0.0392	0.0388	0.0382	0.0377	0.0373	600	0.0278	0.0275	0.0271	0.0268	0.0265
800	0.6566	0.6549	0.6527	0.6511	0.6498	800	0.3280	0.3283	0.3288	0.3293	0.3298	800	0.2377	0.2382	0.2389	0.2396	0.2402
1000	1.6125	1.6094	1.4922	1.2951	1.0642	1000	1.0640	1.0678	1.0765	1.0563	0.9550	1000	0.8216	0.8260	0.8326	0.8447	0.8121
1200	1.8745	1.7056	1.4266	1.1585	0.9025	1200	1.7593	1.6625	1.4148	1.1550	0.9015	1200	1.5894	1.5658	1.3820	1.1443	0.8984
1400	1.8615	1.6609	1.3453	1.0550	0.7915	1400	1.8558	1.6594	1.3450	1.0549	0.7914	1400	1.8393	1.6546	1.3438	1.0546	0.7913
1600	1.8493	1.6312	1.2913	0.9850	0.7157	1600	1.8489	1.6311	1.2913	0.9849	0.7157	1600	1.8474	1.6307	1.2912	0.9849	0.7157
CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50		
			O_2/CH_4						O_2/CH_4						O_2/CH_4		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0903	0.0889	0.0870	0.0854	0.0840	600	0.0408	0.0403	0.0395	0.0388	0.0382	600	0.0289	0.0286	0.0280	0.0275	0.0271
800	0.6664	0.6625	0.6580	0.6549	0.6527	800	0.3278	0.3277	0.3279	0.3283	0.3288	800	0.2364	0.2367	0.2374	0.2382	0.2389
1000	1.6090	1.6101	1.6000	1.4336	1.1893	1000	1.0493	1.0541	1.0613	1.0822	1.0158	1000	0.8045	0.8100	0.8184	0.8436	0.8370
1200	1.9282	1.9366	1.6727	1.3609	1.0613	1200	1.7030	1.7290	1.6357	1.3518	1.0589	1200	1.5079	1.5397	1.5501	1.3260	1.0518
1400	1.9794	1.9875	1.6321	1.2876	0.9696	1400	1.9031	1.9397	1.6308	1.2873	0.9695	1400	1.8196	1.8841	1.6266	1.2864	0.9693
1600	1.9916	1.9964	1.6062	1.2399	0.9080	1600	1.9589	1.9820	1.6060	1.2399	0.9080	1600	1.9204	1.9645	1.6057	1.2398	0.9079

Tabela A.8.1. Número de mols de H₂ produzido pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

CO₂/CH₄ 0.10 CO₂/CH₄ 0.10 CO₂/CH₄ 0.10 O₂/CH₄ O_2/CH_4 O_2/CH_4 0.50 0.50 0.50 T (K) 0.10 0.25 0.75 1.00 T (K) 0.10 0.25 0.75 1.00 T (K) 0.10 0.25 0.75 1.00 0.0940 0.0926 0.0903 0.0881 0.0863 0.0423 0.0418 0.0408 0.0399 0.0392 0.0299 0.0296 0.0289 0.0283 0.0278 600 600 600 0.6766 0.6566 0.3304 0.3288 0.2362 800 0.6867 0.6664 0.6605 800 0.3278 0.3277 0.3284 800 0.2367 0.2364 0.2370 0.2387 0.8458 1.6068 1.6073 1.6090 1.3129 1.0367 1.0411 1.0493 1.0958 1.0663 0.7948 0.8045 1000 1.5548 1000 1000 0.7894 0.8608 1.9156 1.9212 1.9155 1.5703 1.2279 1.6609 1.6793 1.7712 1.5481 1.2229 1.4509 1.4756 1.4914 1.2081 1200 1200 1200 1.5987 1.5277 1.7966 1.9739 1.9764 1.9190 1.5285 1.8793 1.8898 1.9089 1.7786 1400 1.1605 1400 1.1603 1400 1.8823 1.5252 1.1598 1.9890 1.9902 1.9149 1.5026 1.9141 1.5025 1.1168 1600 1.1169 1600 1.9470 1.9523 1.1169 1600 1.8981 1.9080 1.9113 1.5023

Apêndice 8. Dados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano

Tabela A.8.2. Número de mols de H₂ produzido pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

		1 atn	n					5 atn	n					10 at	m		
CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00		
			O ₂						O ₂						O_2		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0257	0.0405	0.0569	0.0684	0.0764	600	0.0117	0.0185	0.0259	0.0310	0.0346	600	0.0083	0.0131	0.0183	0.0220	0.0246
800	0.3590	0.4340	0.5361	0.6078	0.6458	800	0.1482	0.1919	0.2497	0.2918	0.3193	800	0.1009	0.1346	0.1781	0.2096	0.2308
1000	1.5883	1.6094	1.4922	1.2951	1.0642	1000	0.9338	1.0138	1.0765	1.0563	0.9550	1000	0.6702	0.7418	0.8193	0.8447	0.8121
1200	1.8745	1.7056	1.4266	1.1585	0.9025	1200	1.7593	1.6625	1.4148	1.1550	0.9015	1200	1.5894	1.5658	1.3820	1.1443	0.8984
1400	1.8615	1.6609	1.3453	1.0550	0.7915	1400	1.8558	1.6594	1.3450	1.0549	0.7914	1400	1.8393	1.6546	1.3438	1.0546	0.7913
1600	1.8493	1.6312	1.2913	0.9850	0.7157	1600	1.8489	1.6311	1.2913	0.9849	0.7157	1600	1.8474	1.6307	1.2912	0.9849	0.7157

CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50		
			O ₂						O ₂						O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0259	0.0412	0.0578	0.0692	0.0771	600	0.0119	0.0188	0.0263	0.0314	0.0350	600	0.0085	0.0134	0.0186	0.0223	0.0248
800	0.3051	0.3975	0.5172	0.5998	0.6458	800	0.1323	0.1832	0.2465	0.2911	0.3201	800	0.0919	0.1304	0.1771	0.2099	0.2318
1000	1.2409	1.5276	1.6000	1.4336	1.1893	1000	0.7665	0.9119	1.0497	1.0822	1.0158	1000	0.5583	0.6670	0.7868	0.8436	0.8370
1200	1.3977	1.9366	1.6727	1.3609	1.0613	1200	1.3513	1.7290	1.6357	1.3518	1.0589	1200	1.2569	1.5397	1.5501	1.3260	1.0518
1400	1.3999	1.9875	1.6321	1.2876	0.9696	1400	1.3981	1.9397	1.6308	1.2873	0.9695	1400	1.3924	1.8841	1.6266	1.2864	0.9693
1600	1.4000	1.9964	1.6062	1.2399	0.9080	1600	1.3998	1.9820	1.6060	1.2399	0.9080	1600	1.3994	1.9645	1.6057	1.2398	0.9079
CO ₂ /CH ₄			0.10			CO ₂ /CH ₄			0.10			CO ₂ /CH ₄			0.10		
			O ₂						O ₂						O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0302	0.0461	0.0621	0.0728	0.0800	600	0.0141	0.0212	0.0283	0.0331	0.0364	600	0.0101	0.0151	0.0201	0.0235	0.0258
800	0.2517	0.3757	0.5149	0.6054	0.6558	800	0.1254	0.1788	0.2550	0.2998	0.3284	800	0.0915	0.1371	0.1854	0.2176	0.2387
1000	0.5923	1.1225	1.6030	1.5548	1.3129	1000	0.4973	0.7694	1.0068	1.0958	1.0663	1000	0.4044	0.5869	0.7596	0.8458	0.8608
1200	0.5999	1.1991	1.9155	1.5703	1.2279	1200	0.5983	1.1789	1.7712	1.5481	1.2229	1200	0.5933	1.1289	1.5987	1.4914	1.2081
1400	0.6000	1.2000	1.9190	1.5285	1.1605	1400	0.5999	1.1992	1.9089	1.5277	1.1603	1400	0.5998	1.1968	1.8823	1.5252	1.1598
1600	0.6000	1.2000	1.9149	1.5026	1.1169	1600	0.6000	1.1999	1.9141	1.5025	1.1169	1600	0.6000	1.1997	1.9113	1.5023	1.1168

	1 atm							5 atr	n					10 atı	n		
CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00		
			O ₂						O ₂						O ₂		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0015	0.0017	0.0021	0.0025	0.0028	600	0.0007	0.0008	0.0009	0.0011	0.0013	600	0.0005	0.0005	0.0007	0.0008	0.0009
800	0.1467	0.1647	0.1944	0.2240	0.2533	800	0.0621	0.0700	0.0831	0.0961	0.1091	800	0.0432	0.0488	0.0580	0.0671	0.0763
1000	1.5217	1.6020	1.4040	1.1680	0.9240	1000	0.8544	0.9606	1.0996	0.9916	0.8426	1000	0.6224	0.6994	0.8267	0.8276	0.7334
1200	1.9144	1.7912	1.5726	1.3412	1.0975	1200	1.8491	1.7655	1.5649	1.3386	1.0966	1200	1.7505	1.7069	1.5430	1.3307	1.0940
1400	1.9381	1.8390	1.6547	1.4450	1.2086	1400	1.9353	1.8382	1.6544	1.4449	1.2085	1400	1.9269	1.8356	1.6537	1.4447	1.2085
1600	1.9506	1.8688	1.7087	1.5151	1.2843	1600	1.9504	1.8687	1.7087	1.5151	1.2843	1600	1.9497	1.8685	1.7087	1.5150	1.2843
CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50		
			O ₂						O ₂						O ₂		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0008	0.0010	0.0014	0.0017	0.0021	600	0.0004	0.0004	0.0006	0.0008	0.0009	600	0.0003	0.0003	0.0004	0.0005	0.0007
800	0.0851	0.1039	0.1346	0.1647	0.1944	800	0.0353	0.0435	0.0568	0.0700	0.0831	800	0.0245	0.0302	0.0395	0.0488	0.0580
1000	0.8591	1.0603	1.1670	0.9936	0.7892	1000	0.4924	0.6028	0.7832	0.7733	0.6816	1000	0.3601	0.4401	0.5708	0.6189	0.5690
1200	1.1782	1.4681	1.3247	1.1385	0.9386	1200	1.1030	1.3623	1.3047	1.1331	0.9370	1200	1.0281	1.2637	1.2578	1.1178	0.9324
1400	1.1977	1.4944	1.3678	1.2124	1.0304	1400	1.1886	1.4727	1.3671	1.2122	1.0304	1400	1.1777	1.4474	1.3650	1.2117	1.0302
1600	1.1996	1.4985	1.3938	1.2601	1.0921	1600	1.1978	1.4924	1.3938	1.2601	1.0920	1600	1.1957	1.4849	1.3936	1.2600	1.0920

Tabela A.8.3. Número de mols de CO produzido pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.
Apêndice 8. Dados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano

CO ₂ /CH ₄			0.10			CO ₂ /CH ₄			0.10			CO ₂ /CH ₄			0.10		
			O ₂						O ₂						O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0003	0.0005	0.0008	0.0012	0.0015	600	0.0001	0.0002	0.0004	0.0005	0.0007	600	0.0001	0.0001	0.0003	0.0004	0.0005
800	0.0316	0.0525	0.0851	0.1163	0.1467	800	0.0127	0.0214	0.0353	0.0488	0.0619	800	0.0087	0.0148	0.0245	0.0339	0.0427
1000	0.3023	0.5159	0.8591	0.8063	0.6505	1000	0.1809	0.3020	0.4924	0.5609	0.5228	1000	0.1338	0.2220	0.3601	0.4288	0.4176
1200	0.3932	0.6878	1.0671	0.9282	0.7718	1200	0.3701	0.6457	0.9991	0.9172	0.7692	1200	0.3474	0.6041	0.9172	0.8892	0.7614
1400	0.3992	0.6986	1.0804	0.9715	0.8395	1400	0.3961	0.6933	1.0760	0.9711	0.8394	1400	0.3925	0.6869	1.0646	0.9699	0.8392
1600	0.3998	0.6997	1.0850	0.9974	0.8831	1600	0.3992	0.6987	1.0847	0.9974	0.8831	1600	0.3985	0.6974	1.0836	0.9973	0.8831

Tabela A.8.4. Número de mols de CO produzido pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

		1 atr	n					5 atr	n					10 at	m		
CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00		
			O ₂						O ₂						O ₂		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0112	0.0076	0.0058	0.0051	0.0046	600	0.0049	0.0033	0.0026	0.0023	0.0021	600	0.0035	0.0023	0.0018	0.0016	0.0014
800	0.4690	0.4207	0.3673	0.3279	0.2911	800	0.2384	0.1990	0.1663	0.1478	0.1338	800	0.1770	0.1430	0.1175	0.1042	0.0946
1000	1.6686	1.6020	1.4040	1.1680	0.9240	1000	1.1924	1.1688	1.0996	0.9916	0.8426	1000	0.9742	0.9479	0.8961	0.8276	0.7334
1200	1.9144	1.7912	1.5726	1.3412	1.0975	1200	1.8491	1.7655	1.5649	1.3386	1.0966	1200	1.7505	1.7069	1.5430	1.3307	1.0940
1400	1.9381	1.8390	1.6547	1.4450	1.2086	1400	1.9353	1.8382	1.6544	1.4449	1.2085	1400	1.9269	1.8356	1.6537	1.4447	1.2085
1600	1.9506	1.8688	1.7087	1.5151	1.2843	1600	1.9504	1.8687	1.7087	1.5151	1.2843	1600	1.9497	1.8685	1.7087	1.5150	1.2843

Apêndice 8. Dados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano

CO ₂ /CH ₄			0.50		
			O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0061	0.0043	0.0036	0.0033	0.0031
800	0.3071	0.2775	0.2506	0.2318	0.2123
1000	1.1003	1.2125	1.1670	0.9936	0.7892
1200	1.1988	1.4681	1.3247	1.1385	0.9386
1400	1.2000	1.4944	1.3678	1.2124	1.0304
1600	1.2000	1.4985	1.3938	1.2601	1.0921

CO ₂ /CH ₄			0.50		
			O ₂		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0027	0.0019	0.0016	0.0015	0.0014
800	0.1484	0.1236	0.1075	0.0998	0.0937
1000	0.7876	0.8164	0.8186	0.7733	0.6816
1200	1.1746	1.3623	1.3047	1.1331	0.9370
1400	1.1991	1.4727	1.3671	1.2122	1.0304
1600	1.1999	1.4924	1.3938	1.2601	1.0920

CO ₂ /CH ₄			0.50		
			O_2		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0019	0.0013	0.0011	0.0010	0.0010
800	0.1077	0.0870	0.0748	0.0695	0.0655
1000	0.6373	0.6454	0.6427	0.6189	0.5690
1200	1.1249	1.2637	1.2578	1.1178	0.9324
1400	1.1964	1.4474	1.3650	1.2117	1.0302
1600	1.1997	1.4849	1.3936	1.2600	1.0920

CO ₂ /CH ₄			0.10				CO ₂ /CH ₄			0.10		
			O_2							O_2		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	· -	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0021	0.0018	0.0019	0.0019	0.0020	· -	600	0.0009	0.0008	0.0008	0.0008	0.0009
800	0.1448	0.1477	0.1516	0.1522	0.1476		800	0.0629	0.0591	0.0600	0.0615	0.0619
1000	0.3955	0.6565	0.8716	0.8063	0.6505		1000	0.3400	0.4574	0.5446	0.5609	0.5228
1200	0.4000	0.6996	1.0671	0.9282	0.7718		1200	0.3992	0.6900	0.9991	0.9172	0.7692
1400	0.4000	0.7000	1.0804	0.9715	0.8395		1400	0.4000	0.6997	1.0760	0.9711	0.8394
1600	0.4000	0.7000	1.0850	0.9974	0.8831		1600	0.4000	0.7000	1.0847	0.9974	0.8831

CO ₂ /CH ₄			0.10		
			O ₂		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
800	0.0435	0.0401	0.0407	0.0420	0.0427
1000	0.2847	0.3534	0.4050	0.4288	0.4176
1200	0.3967	0.6664	0.9172	0.8892	0.7614
1400	0.3999	0.6986	1.0646	0.9699	0.8392
1600	0.4000	0.6999	1.0836	0.9973	0.8831

		1 atr	n					5 atr	n					10 at	m		
CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00		
			O_2						O_2						O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	1.0938	1.0094	0.8482	0.6680	0.4741	600	1.0861	1.0039	0.8459	0.6683	0.4765	600	1.0842	1.0025	0.8453	0.6683	0.4770
800	0.9046	0.7847	0.5744	0.3543	0.1269	800	0.8972	0.7928	0.6059	0.4068	0.1986	800	0.8903	0.7898	0.6089	0.4153	0.2121
1000	0.1387	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1000	0.4341	0.2575	0.0000	0.0000	0.0000	1000	0.5231	0.3672	0.1002	0.0000	0.0000
1200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1400	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1600	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50		
			02						02						02		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.7681	0.7380	0.6435	0.5094	0.3482	600	0.7513	0.7242	0.6342	0.5039	0.3459	600	0.7472	0.7208	0.6319	0.5025	0.3453
800	0.7497	0.6578	0.4813	0.2847	0.0744	800	0.6794	0.6087	0.4629	0.2928	0.1059	800	0.6569	0.5914	0.4532	0.2898	0.1089
1000	0.4158	0.1847	0.0000	0.0000	0.0000	1000	0.4933	0.3316	0.0500	0.0000	0.0000	1000	0.5057	0.3686	0.1247	0.0000	0.0000
1200	0.2869	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.2518	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.2293	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1400	0.2924	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.2647	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.2352	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1600	0.2963	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.2821	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.2654	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

Tabela A.8.5. Número de mols de $C_{(s)}$ produzidos.

Apêndice 8. Dados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano

CO ₂ /CH ₄			0.10			CO ₂ /CH ₄			0.10			CO ₂ /CH ₄			0.10		
			O_2						O_2						O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	0.2987	0.3557	0.3681	0.3060	0.1938	600	0.2742	0.3338	0.3513	0.2940	0.1861	600	0.2683	0.3285	0.3472	0.2911	0.1842
800	0.4987	0.4656	0.3497	0.1902	0.0046	800	0.3569	0.3538	0.2794	0.1539	0.0000	800	0.3180	0.3215	0.2569	0.1398	0.0000
1000	0.6174	0.3950	0.0158	0.0000	0.0000	1000	0.4777	0.3443	0.0933	0.0000	0.0000	1000	0.4114	0.3107	0.1057	0.0000	0.0000
1200	0.6665	0.3749	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.5683	0.3025	0.0000	0.0000	0.0000	1200	0.4915	0.2474	0.0000	0.0000	0.0000
1400	0.6881	0.3899	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.6449	0.3534	0.0000	0.0000	0.0000	1400	0.5994	0.3147	0.0000	0.0000	0.0000
1600	0.6947	0.3954	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.6746	0.3779	0.0000	0.0000	0.0000	1600	0.6512	0.3574	0.0000	0.0000	0.0000

Tabela A.8.6. Conversão percentual de CH4 calculado pelo processo simulado possibilitando a formação de coque.

		1 a	tm					5 a	tm					10 at	m		
CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00		
			O ₂						O ₂						O ₂		
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	61.884	65.147	69.564	73.035	75.822	600	60.300	63.684	68.273	71.884	74.788	600	59.914	63.328	67.958	71.603	74.535
800	70.313	72.223	74.899	77.092	78.925	800	59.614	62.095	65.590	68.475	70.901	800	56.540	59.163	62.868	65.934	68.518
1000	90.292	92.785	97.403	99.078	99.703	1000	74.665	76.087	79.402	88.695	94.941	1000	67.252	68.995	71.492	79.308	88.637
1200	99.723	99.920	99.979	99.993	99.998	1200	95.212	98.201	99.492	99.839	99.952	1200	88.496	94.315	98.123	99.375	99.810
1400	99.991	99.998	99.999	100.000	100.000	1400	99.777	99.938	99.985	99.995	99.999	1400	99.155	99.754	99.938	99.982	99.995
1600	99.999	100.000	100.000	100.000	100.000	1600	99.982	99.995	99.999	100.000	100.000	1600	99.929	99.981	99.995	99.999	100.000

CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50		
			O ₂						O_2						O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	5.802	13.638	26.534	39.313	52.006	600	5.364	13.017	25.695	38.321	50.909	600	5.259	12.867	25.493	38.082	50.644
800	20.305	29.375	44.194	58.289	71.453	800	12.016	20.168	33.849	47.271	60.344	800	9.991	17.935	31.298	44.484	57.433
1000	63.529	81.002	94.174	98.179	99.461	1000	43.851	55.708	71.709	83.886	92.435	1000	34.890	45.310	60.738	74.063	85.148
1200	69.914	97.616	99.935	99.985	99.996	1200	68.149	89.784	98.511	99.624	99.898	1200	64.546	82.584	95.200	98.594	99.603
1400	69.997	99.548	99.998	100.000	100.000	1400	69.929	97.810	99.947	99.988	99.997	1400	69.720	95.788	99.791	99.952	99.988
1600	70.000	99.871	100.000	100.000	100.000	1600	69.994	99.360	99.996	99.999	100.000	1600	69.977	98.735	99.983	99.996	99.999
CO ₂ /CH ₄			0.10			CO ₂ /CH ₄			0.10			CO ₂ /CH ₄			0.10		
			O_2						O_2						O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	5.806	13.697	26.598	39.368	52.051	600	5.374	13.049	25.728	38.348	50.931	600	5.267	12.891	25.517	38.102	50.660
800	14.913	25.587	41.662	56.439	70.085	800	9.707	18.670	32.875	46.534	59.756	800	8.375	16.929	30.652	43.992	57.033
1000	29.696	56.975	86.865	96.527	99.083	1000	25.933	43.169	63.784	78.917	89.727	1000	22.228	36.006	54.226	69.365	81.961
1200	29.997	59.967	99.565	99.963	99.992	1200	29.936	59.221	94.258	99.134	99.801	1200	29.750	57.833	87.897	97.014	99.237
1400	30.000	59.999	99.984	99.999	100.000	1400	29.998	59.971	99.623	99.969	99.993	1400	29.991	59.886	98.674	99.878	99.974
1600	30.000	59.998	99.999	100.000	100.000	1600	30.000	59.998	99.968	99.998	99.999	1600	29.999	59.991	99.873	99.990	99.998

		1 a	tm					5 a	tm					10 at	tm		
CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00			CO ₂ /CH ₄			1.00		
			O_2						O_2						O_2		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	5.921	13.702	26.569	39.338	52.025	600	5.415	13.044	25.710	38.332	50.917	600	5.294	12.886	25.504	38.090	50.650
800	25.699	33.866	47.584	60.894	73.422	800	14.666	22.272	35.399	48.491	61.327	800	11.946	19.439	32.390	45.346	58.135
1000	86.423	92.785	97.403	99.078	99.703	1000	58.154	67.064	79.402	88.695	94.941	1000	46.108	54.741	67.886	79.308	88.637
1200	99.723	99.920	99.979	99.993	99.998	1200	95.212	98.201	99.492	99.839	99.952	1200	88.496	94.315	98.123	99.375	99.810
1400	99.991	99.998	99.999	100.000	100.000	1400	99.777	99.938	99.985	99.995	99.999	1400	99.155	99.754	99.938	99.982	99.995
1600	99.999	100.000	100.000	100.000	100.000	1600	99.982	99.995	99.999	100.000	100.000	1600	99.929	99.981	99.995	99.999	100.000
												_					
CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50			CO ₂ /CH ₄			0.50		
			O2						O ₂						O ₂		
Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	Т (К)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00
600	5.802	13.638	26.534	39.313	52.006	600	5.364	13.017	25.695	38.321	50.909	600	5.259	12.867	25.493	38.082	50.644
800	20.305	29.375	44.194	58.289	71.453	800	12.016	20.168	33.849	47.271	60.344	800	9.991	17.935	31.298	44.484	57.433
1000	63.529	81.002	94.174	98.179	99.461	1000	43.851	55.708	71.709	83.886	92.435	1000	34.890	45.310	60.738	74.063	85.148
1200	69.914	97.616	99.935	99.985	99.996	1200	68.149	89.784	98.511	99.624	99.898	1200	64.546	82.584	95.200	98.594	99.603
1400	69.997	99.548	99.998	100.000	100.000	1400	69.929	97.810	99.947	99.988	99.997	1400	69.720	95.788	99.791	99.952	99.988
1600	70.000	99.871	100.000	100.000	100.000	1600	69.994	99.360	99.996	99.999	100.000	1600	69.977	98.735	99.983	99.996	99.999

Tabela A.8.7. Conversão percentual de CH₄ calculado pelo processo simulado impossibilitando a formação de coque.

CO₂/CH₄ CO₂/CH₄ CO₂/CH₄ 0.10 0.10 0.10 O_2 O_2 O_2 T (K) T (K) T (K) 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 0.10 0.25 0.50 0.75 1.00 13.697 25.728 38.348 50.931 25.517 600 5.806 26.598 39.368 52.051 600 5.374 13.049 600 5.267 12.891 38.102 50.660 14.913 25.587 41.662 56.439 70.085 800 9.707 18.670 32.875 46.534 59.756 8.375 16.929 30.652 43.992 57.033 800 800 1000 56.975 86.865 96.527 99.083 25.933 43.169 63.784 78.917 89.727 22.228 36.006 54.226 69.365 81.961 29.696 1000 1000 59.967 99.565 94.258 99.134 87.897 97.014 1200 29.997 99.963 99.992 1200 29.936 59.221 99.801 1200 29.750 57.833 99.237 1400 30.000 59.999 99.984 99.999 100.000 1400 29.998 59.971 99.623 99.969 99.993 29.991 59.886 98.674 99.878 99.974 1400 1600 59.998 99.999 59.998 99.968 99.998 99.999 29.999 59.991 99.873 99.990 30.000 100.000 100.000 1600 30.000 1600 99.998

Apêndice 8. Dados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano

Tabela A.8.8. Resultados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 1 atm utilizando O_2 como agente oxidante.

1 atm									
	1.00 CO ₂								
O ₂ /CH ₄									
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00				
600	765.82	855.58	929.43	1483.23	2154.23				
800	809.75	880.08	966.91	1637.14	2298.28				
1000	846.31	903.58	1050.57	1804.29	2451.49				
1200	877.77	926.48	1219.14	1981.16	2608.28				
1400	905.99	949.42	1412.66	2164.73	2758.97				
1600	932.51	973.39	1616.19	2352.35	2892.87				
		0.5	0 CO ₂						
			O ₂ /CH ₄						
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00				
600	779.07	880.23	972.37	1701.37	2454.93				
800	819.31	903.18	1013.89	1851.07	2589.96				
1000	855.33	926.89	1110.09	2014.06	2732.40				
1200	888.14	951.87	1286.60	2186.96	2874.62				
1400	919.18	979.40	1484.32	2366.82	3008.01				
1600	950.27	1012.28	1690.26	2550.84	3127.90				
		0.1	0 CO ₂						
			O ₂ /CH ₄						
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00				
600	789.84	914.21	1041.05	1965.53	2790.31				
800	828.89	939.44	1094.85	2108.19	2912.75				
1000	867.54	969.30	1207.02	2264.84	3039.95				
1200	906.43	1007.23	1388.16	2432.16	3165.18				
1400	948.04	1063.27	1587.40	2607.10	3283.68				
1600	998.50	1166.96	1793.25	2786.64	3394.16				

	5 atm									
	1.00 CO ₂									
	O ₂ /CH ₄									
T (K)	0.10	0.75	1.00							
600	816.34	919.67	1007.90	1483.25	2154.27					
800	867.89	947.63	1043.47	1637.14	2298.49					
1000	910.01	974.39	1099.78	1804.29	2452.64					
1200	945.91	1000.40	1223.77	1981.16	2613.42					
1400	977.99	1026.39	1412.85	2164.75	2776.51					
1600	1008.06	1053.76	1616.21	2352.47	2934.96					
0.50 CO ₂										
			O ₂ /CH ₄							
<i>T</i> (<i>K</i>) 0.10 0.25 0.5				0.75	1.00					
600	837.67	952.12	1060.01	1701.38	2455.38					
800	884.58	978.09	1097.45	1851.07	2591.59					
1000	925.77	1004.90	1159.49	2014.06	2737.86					
1200	962.95	1033.08	1291.77	2186.97	2890.15					
1400	998.04	1063.92	1484.61	2366.86	3043.16					
1600	1033.09	1100.00	1690.29	2551.11	3190.44					
		0.10	CO ₂							
			O ₂ /CH ₄							
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00					
600	859.37	997.85	1138.01	1965.53	2793.50					
800	905.40	1026.36	1184.18	2108.19	2920.42					
1000	949.99	1059.89	1259.41	2264.84	3057.14					
1200	994.34	1101.49	1396.59	2432.19	3199.09					
1400	1041.46	1158.53	1588.17	2607.23	3341.09					
1600 1097.09 1247.69 1793.36 2787.18 34										

Tabela A.8.9. Resultados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 5 atm utilizando O_2 como agente oxidante.

	10 atm										
	1.00 CO ₂										
	O ₂ /CH ₄										
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00						
600	837.91	949.07	1045.46	1483.31	2154.27						
800	893.74	979.04	1081.57	1637.15	2298.52						
1000	939.06	1007.66	1133.44	1804.30	2452.78						
1200	977.54	1035.43	1234.12	1981.16	2614.11						
1400	1011.84	1063.14	1413.42	2164.75	2779.18						
1600	1043.95	1095.78	1616.25	2352.48	2943.12						
		0.50	CO ₂								
			O ₂ /CH ₄								
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00						
600	863.12	985.54	1102.75	1701.39	2455.43						
800	913.80	1013.30	1140.14	1851.08	2591.80						
1000	958.04	1041.94	1196.11	2014.06	2738.59						
1200	997.86	1072.00	1303.38	2186.97	2892.43						
1400	1035.37	1104.79	1485.50	2366.87	3049.32						
1600	1072.81	1142.83	1690.38	2551.15	3204.16						
		0.10	CO ₂								
			O ₂ /CH ₄								
T (K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00						
600	890.04	1037.46	1186.13	1965.54	2793.91						
800	939.99	1068.01	1231.08	2108.19	2921.45						
1000	988.11	1103.86	1298.79	2264.84	3059.67						
1200	1035.87	1147.91	1413.08	2432.19	3204.81						
1400	1086.52	1206.71	1590.45	2607.25	3352.64						
1600	1145.68	1293.38	1793.67	2787.25	3498.63						

Tabela A.8.10. Resultados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 10 atm utilizando O_2 como agente oxidante.

1 atm										
	1.00 CO ₂									
	O ₂ /CH ₄									
T(K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00					
600	756.52	835.98	898.20	1169.74	1514.85					
800	804.56	866.97	934.32	1333.51	1678.06					
1000	843.71	895.48	1034.29	1508.37	1848.72					
1200	877.04	922.73	1213.49	1691.17	2024.83					
1400	906.88	950.16	1408.86	1879.36	2204.70					
1600	935.12	988.25	1611.26	2070.89	2386.44					
		0.5	50 CO ₂							
			O ₂ /CH ₄							
T(K)	T(K) 0.10 0.25		0.50	0.75	1.00					
600	766.84	855.36	924.87	1257.09	1617.74					
800	812.05	885.90	967.40	1421.33	1778.98					
1000	851.53	916.09	1073.59	1595.74	1947.48					
1200	887.06	947.51	1257.02	1777.52	2121.41					
1400	920.72	983.28	1455.04	1964.38	2299.16					
1600	955.08	1030.82	1658.63	2154.42	2478.90					
		0.1	10 CO ₂							
			O ₂ /CH ₄							
T(K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00					
600	773.32	880.29	967.92	1352.59	1721.51					
800	818.44	914.89	1019.69	1516.48	1880.67					
1000	861.98	954.25	1130.68	1689.63	2046.96					
1200	905.48	1005.71	1314.45	1869.71	2218.69					
1400	952.99	1092.30	1513.53	2054.67	2394.29					
1600	1015.05	1255.31	1716.78	2242.78	2572.10					

Tabela A.8.11. Resultados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 1 atm utilizando ar como agente oxidante.

5 atm									
	1.00 CO ₂								
O ₂ /CH ₄									
T(K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00				
600	804.37	894.82	963.11	1170.60	1514.85				
800	860.83	930.26	1001.83	1333.55	1678.06				
1000	905.94	962.69	1069.71	1508.37	1848.72				
1200	943.95	993.56	1215.24	1691.17	2024.84				
1400	977.82	1024.40	1408.92	1879.36	2204.78				
1600	1009.77	1067.09	1611.26	2070.89	2387.08				
		0.5	50 CO2						
			O ₂ /CH ₄						
T(K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00				
600	821.85	920.38	994.48	1257.45	1617.74				
800	874.63	954.88	1040.05	1421.36	1778.98				
1000	919.74	988.81	1111.84	1595.74	1947.48				
1200	959.93	1023.84	1259.48	1777.52	2121.42				
1400	997.83	1062.87	1455.16	1964.38	2299.25				
1600	1036.27	1111.83	1658.64	2154.42	2479.53				
		0.1	10 CO2						
			O ₂ /CH ₄						
T(K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00				
600	837.49	953.68	1043.17	1352.76	1721.51				
800	890.68	992.19	1096.31	1516.49	1880.67				
1000	940.65	1035.27	1177.38	1689.64	2046.96				
1200	989.78	1088.76	1320.49	1869.71	2218.69				
1400	1042.61	1166.82	1513.94	2054.67	2394.39				
1600	1107.82	1296.20	1716.83	2242.79	2572.66				

Tabela A.8.12. Resultados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 5 atm utilizando ar como agente oxidante.

10 atm											
	1.00 CO ₂										
	O2/CH4										
T(K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00						
600	824.56	921.49	993.46	1173.06	1514.85						
800	885.74	959.48	1034.95	1333.66	1678.06						
1000	934.27	994.14	1097.41	1508.38	1848.72						
1200	974.99	1027.03	1219.89	1691.18	2024.84						
1400	1011.18	1059.77	1409.12	1879.36	2204.78						
1600	1045.23	1106.28	1611.28	2070.89	2387.16						
		0.5	50 CO ₂								
			O ₂ /CH ₄								
T(K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00						
600	845.45	950.19	1029.67	1258.51	1617.74						
800	902.51	987.03	1076.22	1421.43	1778.98						
1000	950.94	1023.15	1141.98	1595.75	1947.48						
1200	993.91	1060.28	1265.76	1777.52	2121.42						
1400	1034.34	1101.29	1455.51	1964.38	2299.26						
1600	1075.23	1151.66	1658.67	2154.42	2479.61						
		0.1	10 CO ₂								
			O ₂ /CH ₄								
T(K)	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00						
600	865.39	987.79	1081.69	1353.28	1721.51						
800	923.08	1028.76	1134.87	1516.55	1880.67						
1000	976.87	1074.24	1210.05	1689.65	2046.96						
1200	1029.54	1129.67	1332.61	1869.71	2218.70						
1400	1085.85	1206.77	1515.18	2054.68	2394.41						
1600	1153.91	1326.23	1716.97	2242.79	2572.73						

Tabela A.8.13. Resultados obtidos para a reação de reforma seca autotérmica do metano a pressão de 10 atm utilizando ar como agente oxidante.

APÊNDICE 9. DADOS OBTIDOS PARA A SÍNTESE DE METANOL

	Nú	Número de mols - 10 atm						
T (K)	CH ₃ OH H ₂ CO Estad							
373.15	0.9994	0.0012	0.0006	L				
423.15	0.7846	0.4309	0.2154	V				
473.15	0.4016	1.1968	0.5984	V				
523.15	0.0820	1.8359	0.9180	V				
573.15	0.0129	1.9742	0.9871	V				

Tabela A.9.1. Número de mols de metanol, de H_2 e de CO obtidos para a reação de síntese de metanol a partir do gás de síntese a pressão de 10 atm.

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

Tabela A.9.2. Número de mols de metanol, de H_2 e de CO obtidos para a reação de síntese de metanol a partir do gás de síntese a pressão de 25 atm.

	Número de mols - 25 atm					
T (K)	CH ₃ OH	H_2	CO	Estado		
373.15	0.9994	0.0012	0.0006	L		
423.15	0.9971	0.0058	0.0029	L		
473.15	0.6815	0.6370	0.3185	V		
523.15	0.3095	1.381	0.6905	V		
573.15	0.0725	1.8551	0.9275	V		

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

Tabela A.9.3. Número de mols de metanol, de H_2 e de CO obtidos para a reação de síntese de metanol a partir do gás de síntese a pressão de 50 atm.

	Número de mols - 50 atm						
T (K)	CH ₃ OH	H_2	CO	Estado			
373.15	0.9994	0.0012	0.0006	L			
423.15	0.9971	0.0058	0.0029	L			
473.15	0.8104	0.3792	0.1896	V			
523.15	0.5466	0.9068	0.4534	V			
573.15	0.2162	1.5675	0.7838	V			

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

Tabela A.9.4.	Número	de mols	de metanol,	de H ₂ e	de CO	obtidos p	oara a	reação	de síntese
de metanol a	partir do	gás de sír	ntese a press	ão de 75	atm.				

	Número de mols - 75 atm						
T (K)	CH ₃ OH	H_2	CO	Estado			
373.15	0.9994	0.0012	0.0006	L			
423.15	0.9971	0.0058	0.0029	L			
473.15	0.9898	0.0203	0.0102	L			
523.15	0.6615	0.6769	0.3385	V			
573.15	0.3479	1.3042	0.6521	V			

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

Tabela A.9.5. Número de mols de metanol, de H_2 e de CO obtidos para a reação de síntese de metanol a partir do gás de síntese a pressão de 100 atm.

	Número de mols - 100 atm							
T (K)	CH ₃ OH	H_2	CO	Estado				
373.15	0.9994	0.0012	0.0006	L				
423.15	0.9971	0.0058	0.0029	L				
473.15	0.9898	0.0102	0.0203	L				
523.15	0.7269	0.5463	0.2731	V				
573.15	0.4488	1.1025	0.5512	V				

Legenda:L - estado líquido; V – estado gasoso; L+V – líquido e gás.

Tabela A.9.6. Temperaturas finais calculadas para a reação de síntese de metanol.

			T _f (K)		
T _i (K)	10 atm	25 atm	50 atm	75 atm	100 atm
373.15	510.06	546.77	578.12	598.00	612.90
423.15	519.02	555.25	586.37	606.28	621.20
473.15	530.88	565.62	596.14	615.79	630.63
523.15	548.25	579.26	608.25	627.34	641.71
573.15	575.81	598.61	623.99	641.61	655.32

APÊNDICE 10. DADOS OBTIDOS PARA A SÍNTESE DE ETANOL

Tabela A.10.1. Número de mols de metanol, de etanol, de água, de H_2 e de CO, de CO₂, obtidos para a reação de síntese de etanol a partir do gás de síntese a pressão de 10 atm.

			Númer	o de mols ·	- 10 atm		
T (K)	CH ₃ OH	Etanol	H ₂ O	CO ₂	H_2	CO	Estado
373.15	0.0000	0.5000	0.4999	0.0001	0.0002	0.0000	L
423.15	0.0000	0.4998	0.4995	0.0003	0.0009	0.0000	L
473.15	0.0001	0.4521	0.3566	0.0954	0.2870	0.0004	V
523.15	0.0001	0.4205	0.2651	0.1555	0.4732	0.0034	V
573.15	0.0002	0.3824	0.1702	0.2122	0.6822	0.0228	V
	T 1 T	. 1 1/	• 1 • 7 7		T . T 7 1/	• 1 /	

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

Tabela A.10.2. Número de mols de metanol, de etanol, de água, de H_2 e de CO, de CO₂, obtidos para a reação de síntese de etanol a partir do gás de síntese a pressão de 25 atm.

	Número de mols - 25 atm										
T (K)	CH ₃ OH	Etanol	H ₂ O	CO ₂	H_2	CO	Estado				
373.15	0.0000	0.5000	0.4999	0.0001	0.0002	0.0000	L				
423.15	0.0000	0.4998	0.4995	0.0003	0.0009	0.0000	L				
473.15	0.0001	0.4689	0.4070	0.0619	0.1861	0.0001	V				
523.15	0.0001	0.4468	0.3417	0.1051	0.3176	0.0012	V				
573.15	0.0002	0.4181	0.2622	0.1559	0.4830	0.0077	V				

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

Tabela A.10.3. Número de mols de metanol, de etanol, de água, de H₂ e de CO, de CO₂, obtidos para a reação de síntese de etanol a partir do gás de síntese a pressão de 50 atm.

	Número de mols - 50 atm										
T (K)	CH ₃ OH	Etanol	H ₂ O	CO ₂	H_2	CO	Estado				
373.15	0.0000	0.5000	0.4999	0.0001	0.0002	0.0000	L				
423.15	0.0000	0.4998	0.4995	0.0003	0.0009	0.0000	L				
473.15	0.0000	0.4995	0.4987	0.0009	0.0027	0.0000	L				
523.15	0.0001	0.4615	0.3853	0.0763	0.2299	0.0006	V				
573.15	0.0002	0.4396	0.3226	0.1170	0.3581	0.0035	V				
	T 1 T	1 1 1/	• 1 17	. 1	T 1 T 1/	• 1 /					

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

	Número de mols - 75 atm										
Т (К)	CH ₃ OH	Etanol	H ₂ O	CO ₂	H_2	CO	Estado				
373.15	0.0000	0.5000	0.4999	0.0001	0.0002	0.0000	L				
423.15	0.0000	0.4998	0.4995	0.0003	0.0009	0.0000	L				
473.15	0.0000	0.4995	0.4987	0.0009	0.0027	0.0000	L				
523.15	0.0001	0.4968	0.4905	0.0063	0.0190	0.0001	$L+V^2$				
573.15	0.0002	0.4499	0.3522	0.0977	0.2976	0.0022	V				

Tabela A.10.4. Número de mols de metanol, de etanol, de água, de H_2 e de CO, de CO₂, obtidos para a reação de síntese de etanol a partir do gás de síntese a pressão de 75 atm.

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

Tabela A.10.5. Número de mols de metanol, de etanol, de água, de H_2 e de CO, de CO₂, obtidos para a reação de síntese de etanol a partir do gás de síntese a pressão de 100 atm.

			Número	de mols -	100 atm		
T (K)	CH ₃ OH	Etanol	H ₂ O	CO ₂	H_2	CO	Estado
373.15	0.0000	0.5000	0.4999	0.0001	0.0002	0.0000	L
423.15	0.0000	0.4998	0.4995	0.0003	0.0009	0.0000	L
473.15	0.0000	0.4995	0.4987	0.0009	0.0027	0.0000	L
523.15	0.0001	0.4988	0.4966	0.0022	0.0069	0.0002	L+V
573.15	0.0002	0.4563	0.3706	0.0857	0.2602	0.0016	V
	т 1 т	1 1 1/	• 1 57	1 1	T 1 T 1/	• 1 /	

Legenda:L - estado líquido; V - estado gasoso; L+V - líquido e gás.

Tabela A.10.6. Temperaturas finais calculadas para a reação de síntese de etanol.

			T _f (K)		
T _i (K)	10 atm	25 atm	50 atm	75 atm	100 atm
373.15	717.01	766.08	807.83	834.36	854.22
423.15	722.66	772.05	814.12	840.89	860.94
473.15	728.84	778.44	820.78	847.74	867.96
523.15	735.73	785.4	827.91	855.03	875.38
573.15	743.63	793.13	835.67	862.87	883.31

² Para os sistemas em equilíbrio líquido-vapor o número de mols apresentado se refere ao somatório do número de mols formado nas duas fases.

APÊNDICE 11. DADOS OBTIDOS PARA A SÍNTESE DE HIDROCARBONETOS LINEARES

Tabela A.11.1. Número de mols obtidos para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese a pressão de 10 atm.

_	Número de mols - 10 atm - Fase gás													
T (K)	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C9	C ₁₀	C11	C ₁₂	H ₂ O	H_2	CO	CO_2	Metanol	Etanol
490 ³	0.161	0.017	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.848	0.048	0.000	0.076	0.000	0.000
510	0.159	0.018	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.836	0.067	0.000	0.082	0.000	0.000
530	0.157	0.018	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.822	0.090	0.000	0.089	0.000	0.000
550	0.155	0.019	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.805	0.117	0.001	0.097	0.000	0.000
570	0.152	0.019	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.785	0.149	0.001	0.107	0.000	0.000
590	0.149	0.019	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.763	0.185	0.002	0.117	0.000	0.000
610	0.146	0.020	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.738	0.227	0.005	0.128	0.000	0.000

Legenda: C_5 : n-pentano; C_6 : n-hexano; C_7 n-heptano; C_8 n-octano; C_9 n-nonano; C_{10} n-decano; C_{11} : n-undecano; C_{12} : n-dodecano.

Tabela A.11.2. Número de mols obtidos para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese a pressão de 25 atm.

		Número de mols - 25 atm - Fase gás												
T (K)	C ₅	C ₆	C ₇	C_8	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	H ₂ O	H_2	CO	CO_2	Metanol	Etanol
490	0.160	0.019	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.861	0.028	0.000	0.070	0.000	0.000
510	0.158	0.020	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.854	0.039	0.000	0.073	0.000	0.000
530	0.156	0.020	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.845	0.053	0.000	0.077	0.000	0.000
550	0.154	0.021	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.835	0.070	0.000	0.082	0.000	0.000
570	0.152	0.021	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.823	0.090	0.001	0.088	0.000	0.000
590	0.150	0.021	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.808	0.113	0.001	0.095	0.000	0.000
610	0.148	0.022	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.792	0.139	0.002	0.103	0.000	0.000

Legenda: C_5 : n-pentano; C_6 : n-hexano; C_7 n-heptano; C_8 n-octano; C_9 n-nonano; C_{10} n-decano; C_{11} : n-undecano; C_{12} : n-dodecano.

³ Para as temperaturas em que os dados não forem apresentados, não foi verificada a formação da fase naquela condição.

Tabela A.11.3. Número de mols obtidos para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese a pressão de 50 atm.

		Número de mols - 50 atm - Fase líquida												
T (K)	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C9	C ₁₀	C11	C ₁₂	H ₂ O	H_2	CO	CO ₂	Metanol	Etanol
490	0.119	0.033	0.009	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.843	0.000	0.000	0.002	0.000	0.000
510	0.111	0.030	0.008	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.785	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
		Número de mols - 50 atm - Fase gás												
T (K)	C 5	C ₆	C ₇	C ₈	C9	C ₁₀	C11	C ₁₂	H ₂ O	H_2	CO	CO ₂	Metanol	Etanol
490	0.010	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.040	0.001	0.000	0.057	0.000	0.000
510	0.022	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.096	0.002	0.000	0.059	0.000	0.000
530	0.155	0.022	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.857	0.035	0.000	0.072	0.000	0.000
550	0.153	0.022	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.850	0.047	0.000	0.075	0.000	0.000
570	0.152	0.023	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.841	0.061	0.000	0.079	0.000	0.000
590	0.150	0.023	0.004	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.831	0.077	0.001	0.084	0.000	0.000
610	0.147	0.024	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.820	0.095	0.001	0.089	0.000	0.000

Legenda: C_5 : n-pentano; C_6 : n-hexano; C_7 n-heptano; C_8 n-octano; C_9 n-nonano; C_{10} n-decano; C_{11} : n-undecano; C_{12} : n-dodecano.

Tabela A.11.4. Número de mols obtidos para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese a pressão de 75 atm.

		Número de mols - 75 atm - Fase líquida												
T (K)	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C9	C ₁₀	C11	C ₁₂	H ₂ O	H_2	CO	CO ₂	Metanol	Etanol
490	0.121	0.036	0.010	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.864	0.000	0.000	0.035	0.000	0.000
510	0.119	0.035	0.009	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.847	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000
530	0.114	0.032	0.009	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.806	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
550	0.089	0.024	0.006	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.618	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
	Número de mols - 75 atm - Fase gás													
T (K)	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C9	C ₁₀	C11	C ₁₂	H ₂ O	H_2	CO	CO ₂	Metanol	Etanol
490	0.005	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.019	0.000	0.000	0.055	0.000	0.000
510	0.008	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.036	0.001	0.000	0.057	0.000	0.000
530	0.015	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.075	0.002	0.000	0.058	0.000	0.000
550	0.048	0.008	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.257	0.009	0.000	0.062	0.000	0.000
570	0.151	0.024	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.849	0.048	0.000	0.075	0.000	0.000
590	0.149	0.024	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.841	0.061	0.001	0.079	0.000	0.000
610	0.147	0.025	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.832	0.076	0.001	0.083	0.000	0.000

Legenda: C₅: n-pentano; C₆: n-hexano; C₇ n-heptano; C₈ n-octano; C₉ n-nonano; C₁₀ n-decano; C₁₁: n-

undecano; C₁₂: n-dodecano.

Tabela A.11.5. Número de mols obtidos para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares
a partir do gás de síntese a pressão de 100 atm.

	Número de mols - 100 atm - Fase líquida													
T (K)	C ₅	C ₆	C ₇	C ₈	C9	C ₁₀	C11	C ₁₂	H ₂ O	H_2	CO	CO ₂	Metanol	Etanol
490	0.121	0.036	0.010	0.003	0.000	0.000	0.000	0.000	0.871	0.000	0.000	0.005	0.000	0.000
510	0.120	0.036	0.010	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.861	0.000	0.000	0.004	0.000	0.000
530	0.118	0.035	0.010	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.844	0.001	0.000	0.002	0.000	0.000
550	0.114	0.033	0.009	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.804	0.001	0.000	0.001	0.000	0.000
570	0.093	0.026	0.007	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.639	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000
	Número de mols - 100 atm - Fase gás													
T (K)	C ₅	C ₆	C ₇	C_8	C ₉	C ₁₀	C ₁₁	C ₁₂	H_2O	H_2	CO	CO_2	Metanol	Etanol
490	0.003	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.012	0.000	0.000	0.053	0.000	0.000
510	0.005	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.022	0.000	0.000	0.055	0.000	0.000
530	0.008	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.039	0.001	0.000	0.057	0.000	0.000
550	0.014	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.077	0.002	0.000	0.058	0.000	0.000
570	0.040	0.007	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.237	0.008	0.000	0.062	0.000	0.000
590	0.148	0.025	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.847	0.051	0.000	0.076	0.000	0.000
610	0.146	0.025	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	0.840	0.064	0.001	0.080	0.000	0.000

Legenda: C_5 : n-pentano; C_6 : n-hexano; C_7 n-heptano; C_8 n-octano; C_9 n-nonano; C_{10} n-decano; C_{11} : n-undecano; C_{12} : n-dodecano.

Tabela A.11.6. Temperaturas finais para a reação de síntese de hidrocarbonetos lineares a partir do gás de síntese.

			T _f (K)		
T _i (K)	10 atm	25 atm	50 atm	75 atm	100 atm
490	837.05	884.53	922.86	946.04	962.71
510	839.96	887.85	926.61	950.10	967.02
530	842.95	891.23	930.41	954.21	971.38
550	846.02	894.67	934.26	958.36	975.77
570	849.19	898.19	938.18	962.56	980.21
590	852.48	901.80	942.16	966.83	984.71
610	855.89	905.51	946.22	971.16	989.27