

# Modelagem de um reator integral aplicado na reação de reforma a vapor de metano

Giane Gonçalves<sup>1\*</sup>, Daniel Russo<sup>1</sup>, Ervin Kaminski Lenzi<sup>2</sup>, Onélia Aparecida Andreo dos Santos<sup>1</sup> e Luiz Mário de Matos Jorge<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Av. Colombo, 5790, 87020-900, Maringá, Paraná, Brasil. <sup>2</sup>Departamento de Física, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Paraná, Brasil. \*Autor para correspondência. E-mail: gianegoncalves@hotmail.com

**RESUMO.** Frequentemente, a validação de modelos matemáticos aplicados a reatores industriais esbarra na dificuldade de obtenção de medidas experimentais confiáveis. Uma maneira de contornar esta limitação corresponde à implantação de uma unidade em escala de bancada devidamente instrumentada, na qual são obtidos dados experimentais em condições controladas. Neste contexto, foram efetuados ensaios em um reator integral de reforma a vapor de metano em escala de bancada, em diversas condições experimentais. As medidas de temperatura no leito foram efetuadas por meio de um termopar multiponto em seis posições axiais distintas, enquanto a composição do efluente do reator foi determinada por cromatografia gasosa. Estes dados experimentais foram comparados com as previsões de um modelo pseudo-homogêneo, unidimensional e dinâmico. Os resultados indicam que o modelo é adequado, sendo que tanto a atividade catalítica como a conversão são sensíveis à temperatura operacional, enquanto a temperatura do leito é praticamente insensível à vazão nas condições experimentais exploradas.

**Palavras-chave:** gás de síntese, reforma a vapor de metano, modelo matemático.

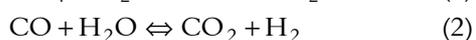
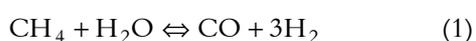
**ABSTRACT.** Modeling of integral reactor applied methane steam reforming.

Frequently, the validation of applied mathematical models of industrial reactors dash into the difficulty of obtaining reliable experimental data. A way to overcome this limitation is the proper use and operation or a in bench scale, experimental setup from which experimental data can be obtained in controlled conditions. In this context, experiments were carried out in an integral reactor of steam reform, in different experimental conditions. Thermocouples were placed along the catalyst bed to allow for temperature monitoring in six equally spaced and distinct positions of the reactor, the composition of the effluent of the reactor was determined by gas chromatography. These experimental data were compared with the theoretical results of a pseudo-homogeneous one-dimensional, dynamic mathematical model. The results indicate that the model can successfully describe the experimental data set and the catalytic activity and the conversion are sensitive to variations of the operational temperature, while the temperature of the bed is practically constant to the flow variations in the explored experimental conditions.

**Key words:** syngas, steam reforming, mathematical models.

## Introdução

A reforma de metano a vapor é o processo mais empregado para produção de hidrogênio e gás de síntese ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ), respondendo pela produção de 48% de todo hidrogênio gerado no mundo (Armor, 1999). A mesma consiste basicamente na reação entre o metano e o vapor de água, produzindo hidrogênio, monóxido de carbono reação de reforma (1) e hidrogênio e dióxido de carbono reação shift (2):



As duas reações ocorrem simultaneamente e determinam que a reação global seja fortemente endotérmica. Embora a estequiometria da reação (1) sugira que só é necessário um mol de água por mol de metano, deve-se usar vapor de água em excesso para com isto reduzir a formação de depósitos de carbono (Jorge, 1998). O hidrogênio é amplamente utilizado como matéria-prima nas indústrias de refino de petróleo para dessulfurização, no hidrocraqueamento e na produção de outros componentes químicos, tais como peróxido de hidrogênio e produtos farmacêuticos. Outros exemplos do uso do hidrogênio estão na indústria

química, como na síntese de produtos químicos, produção de amônia e metanol, e na indústria alimentícia, como na hidrogenação de óleos para fabricação de margarinas e hidrogenação de ácidos ou aldeídos para produção de álcoois. Nos próximos anos, espera-se que o processo de reforma a vapor apresente um papel cada vez mais importante na produção de hidrogênio adicional para refinarias de petróleo, como resultado do crescente hidrotratamento de frações de diesel e da exigência de teores mais baixos de aromáticos nas gasolinas reformuladas (Rostrup-Nielsen e Hasen 1993).

Industrialmente, a reforma a vapor de gás natural é conduzida em reatores tubulares, recheados com catalisadores de níquel suportado em alumina. Nestes reatores há uma grande interação entre as transferências de calor e de massa (Rostrup-Nielsen, 1984). Um reformador industrial típico pode conter de 40 a 400 tubos com 70 a 160 mm de diâmetro, e de 10 a 20 mm de espessura. Estes tubos estão dispostos dentro de um forno e apresentam seções aquecidas de 6 a 12 metros de comprimento, dependendo do tipo do forno. O aquecimento é proporcionado por queimadores que podem estar dispostos lateralmente, no topo, ou no fundo do forno (Rostrup-Nielsen, 1984). Temperaturas típicas à entrada do reator estão entre 450-650°C, e os gases efluentes deixam o leito catalítico entre 700-950°C. Muitos pesquisadores têm buscado desenvolver modelos matemáticos que descrevam satisfatoriamente o comportamento de reatores de reforma a vapor de metano (Assaf *et al.*, 1998; Jorge, 1998; Fogler, 1998). Os primeiros trabalhos em modelagem de reatores de reforma estudaram este processo em regime permanente. A maioria destes utilizou a abordagem pseudo-homogênea, unidimensional, sem dispersão axial, tanto para estudos de unidades industriais como em escala de bancada, como por exemplo, Hyman (1968), Xu e Froment (1989) e Giordano (1991).

Neste contexto, o objetivo do trabalho foi desenvolver um modelo matemático de um reator de reforma a vapor de metano, resolvê-lo numericamente e comparar as suas simulações com dados experimentais obtidos em uma unidade em escala de bancada.

## Material e Métodos

### Equipamento e metodologia

Os testes catalíticos foram realizados em um reator integral de aço Inox, o qual possui de 0,5 polegada de diâmetro e 66 cm de comprimento, contendo um termopar de aço de 3 mm de diâmetro e 70 centímetro de comprimento multiponto, do

tipo K, que tem como finalidade medir o perfil axial de temperatura em seis posições distintas como apresentado na forma de um esquema simplificado na Figura 1.

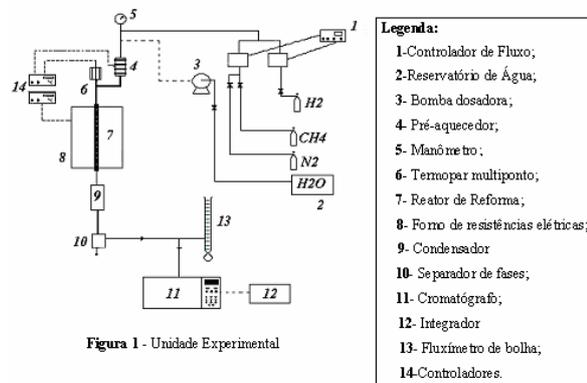


Figura 1 - Unidade Experimental

Figura 1. Unidade experimental.

Inicialmente, foi realizado o preenchimento do reator com o catalisador industrial. O reator foi carregado conforme apresentado na Figura 2, em que o catalisador localiza-se entre os pontos 1 e 6 do termopar. A parte inerte consiste em pequenas esferas de alumina. Nesse reator podem ser admitidos tanto reagentes gasosos como líquidos. Os reagentes gasosos ( $H_2$ ,  $N_2$  e  $CH_4$  da White Martins) são alimentados por meio de dois controladores de fluxo mássico (“mass flow controllers”). Cada um dos gases tem uma utilidade distinta. O hidrogênio é usado na redução do catalisador, o nitrogênio para purga do sistema e diluição, enquanto o metano é o reagente utilizado na reação de reforma a vapor. A admissão do reagente líquido ( $H_2O$ ) foi utilizada uma bomba peristáltica de alta precisão em baixas vazões. Após a dosagem das vazões de  $CH_4$  e de  $H_2O$ , estes reagentes seguem para o pré-aquecedor onde são aquecidos até a temperatura de reação e misturados. A seguir são conduzidos ao reator onde ocorre a reação. Ao deixar o reator, a composição dos produtos é avaliada por cromatografia em fase gasosa e a vazão do efluente por meio de um fluxímetro de bolha. Devido à complexidade envolvida na operação do reator pode-se dividir o ensaio em três etapas distintas: a secagem *in situ*, para eliminar a água adsorvida, a ativação do catalisador e o processamento da reação de reforma a vapor.

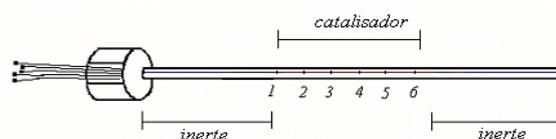


Figura 2. Representação esquemática da distribuição do catalisador ao longo do termopar.

A secagem do catalisador foi efetuada a 250°C em corrente de nitrogênio, enquanto que a ativação foi realizada a 500°C em uma atmosfera rica em hidrogênio, durante 3 horas. A reação foi realizada nas temperaturas de forno de 500, 600 e 700°C, a pressão atmosférica. Após o término de todos os ensaios foi feita a desativação do leito catalítico aquecendo o reator a uma velocidade de 15°C min<sup>-1</sup>, em corrente de N<sub>2</sub> (200 mL min<sup>-1</sup>), até a temperatura do forno atingir 200°C. Em seguida, adicionou-se ao N<sub>2</sub> vapor de água, o qual promove a oxidação do catalisador.

Todas as amostras dos efluentes do reator foram analisadas por cromatografia em fase gasosa em um Cromatógrafo Trace Modelo GC-2000 equipado com detector de condutividade térmica e colunas empacotadas Poropak-N em série com a coluna Peneira Molecular 13X, utilizando 36 mL min<sup>-1</sup> de argônio como gás de arraste a pressão de 45 psi.

### Catalisador

Nos ensaios utilizou-se um catalisador industrial Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Trata-se de um catalisador co-precipitado que se encontra no estado oxidado, cujas principais propriedades estão dispostas na tabela 1 (mais detalhes em Jorge, 1998).

**Tabela 1.** Características do catalisador industrial oxidado.

Características do catalisador	
Forma	Partículas cilíndricas
Dimensões médias	Comprimento: 2,75 mm Diâmetro: 3,45 mm
Porosidade total do catalisador	0,57
Densidade aparente do catalisador	2,4 g cm <sup>-3</sup>
Densidade real do sólido no catalisador	5,6 g cm <sup>-3</sup>
Composição do catalisador	
Óxido de níquel	75% em massa
Alumina	restante

### Modelo Matemático

O modelo matemático utilizado neste trabalho foi desenvolvido segundo a abordagem pseudo-homôgenea, unidimensional, sem dispersão axial e é representado pelas equações 1 a 11. As equações diferenciais ordinárias, equações 1 a 6, foram obtidas a partir das equações gerais de balanço de massa e de energia apresentadas por Fogler (1998), enquanto as expressões de velocidade de reação, equações 7 e 8, e do coeficiente global de transferência de calor, equação 9, foram obtidas de Jorge (1998). Os valores das entalpias de reação foram estimados a partir das equações 10 e 11 obtidas de Fogler (1998). Este modelo foi resolvido numericamente pelo método de Runge-

Kutta, usando a rotina ode45 disponível no Matlab®.

$$\frac{dF_{\text{CH}_4}}{dZ} = -r_{\text{CH}_4} \cdot \rho_b \cdot A \quad (1)$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2\text{O}}}{dZ} = (-r_{\text{CH}_4} - r_{\text{CO}}) \rho_b \cdot A \quad (2)$$

$$\frac{dF_{\text{H}_2}}{dZ} = (3r_{\text{CH}_4} + r_{\text{CO}}) \rho_b \cdot A \quad (3)$$

$$\frac{dF_{\text{CO}}}{dZ} = (r_{\text{CH}_4} - r_{\text{CO}}) \rho_b \cdot A \quad (4)$$

$$\frac{dF_{\text{CO}_2}}{dZ} = (r_{\text{CO}}) \rho_b \cdot A \quad (5)$$

$$\frac{dT}{dZ} = \left( \frac{4U}{\rho_b \cdot D} (T_f - T) + \frac{(-\sum \Delta H_{Ri} \cdot r_i)}{\sum F_i \cdot c_{p_i}} \right) \cdot \rho_b \cdot A \quad (6)$$

$$r_{\text{CH}_4} = a_1 \cdot k_1^\circ \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{R \cdot T}\right) \left( P_{\text{CH}_4} - \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{CO}}}{K_1 P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) P^{-0.5} \quad (7)$$

$$r_{\text{CO}} = a_2 \cdot k_2^\circ \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{R \cdot T}\right) \left( P_{\text{CO}} - \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{CO}}}{K_2 P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) P^{-0.5} \quad (8)$$

$$U = 0,2649 \cdot T_f - 95,445 \quad (9)$$

$$\Delta H_{\text{RX}_1}(T) = \left( \Delta H_{\text{RX}_1}^\circ(T_R) \right) + \Delta\alpha(T - T_R) + \frac{\Delta\beta}{2}(T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta\gamma}{3}(T^3 - T_R^3) \quad (10)$$

$$\Delta H_{\text{RX}_2}(T) = \left( \Delta H_{\text{RX}_2}^\circ(T_R) \right) + \Delta\alpha(T - T_R) + \frac{\Delta\beta}{2}(T^2 - T_R^2) + \frac{\Delta\gamma}{3}(T^3 - T_R^3) \quad (11)$$

## Resultados e discussão

### Solução Numérica

Nas Figuras de 3 a 6 são apresentados os resultados por meio de simulações do modelo matemático obtidos pelo método de Runge-Kutta, usando a rotina ode45 disponível no Matlab®. Na Figura 3 temos os perfis de temperatura ao longo do reator. Percebe-se que estes perfis são influenciados diretamente pelo aumento da temperatura de forno. Esta mudança se torna mais acentuada a temperaturas mais altas, sendo que para T=773,15 K, ou seja, a temperatura mais baixa estudada, o forno foi capaz de suprir as necessidades energéticas impostas pelo

caráter endotérmico da reação. Entretanto, isto não ocorreu nas temperaturas mais elevadas (873,15 e 973,15 K), nas quais houve um decréscimo na temperatura durante a reação química.

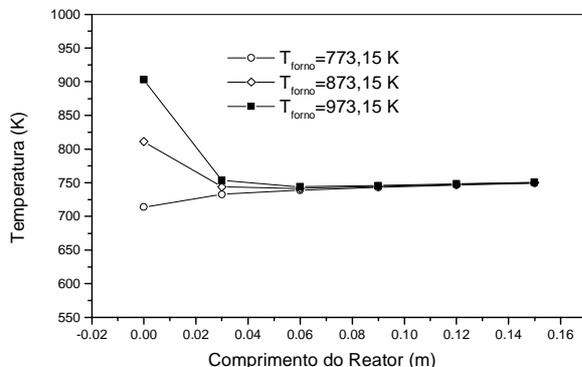


Figura 3. Perfil de temperatura ao longo do reator.

As Figuras 4, 5 e 6 ilustram o comportamento da vazões molares ao longo do reator. Pode-se perceber que o aumento da temperatura de forno exerce pouca influência sobre as vazões molares, apenas houve um pequeno acréscimo nas vazões molares dos produtos ( $H_2$ ,  $CO$  e  $CO_2$ ) e decréscimo nas vazões molares dos reagentes, como esperado.

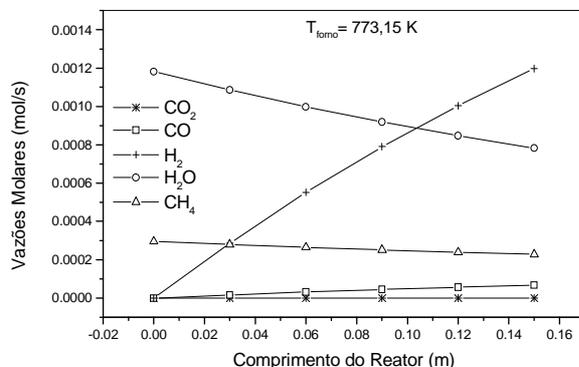


Figura 4. Vazões Molares ao longo do reator ( $T_{forno} = 773,15 K$ ).

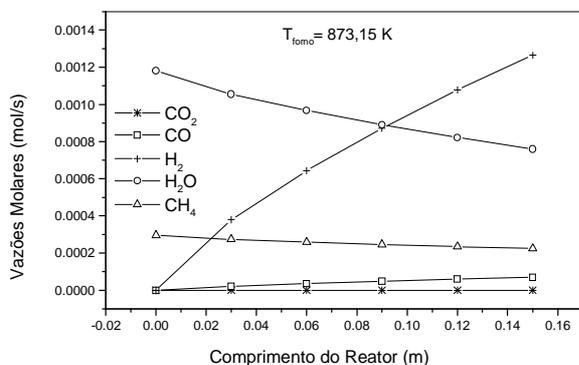


Figura 5. Vazões Molares ao longo do reator ( $T_{forno} = 873,15 K$ ).

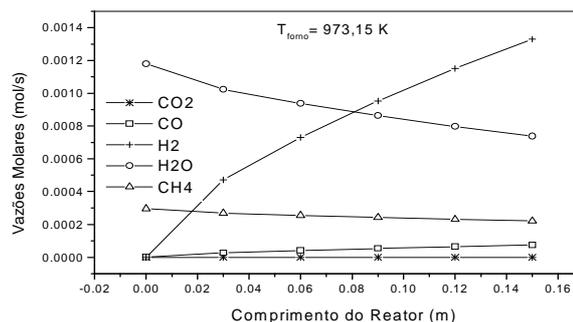


Figura 6. Vazões Molares ao longo do reator ( $T_{forno} = 973,15 K$ ).

### Comparação das temperaturas calculadas com as temperaturas experimentais

Comparando os valores calculados com os obtidos experimentalmente (Figura 7, 8 e 9) pode-se observar que o maior desvio encontrado, em relação ao modelo desenvolvido, foi para a maior temperatura (973,15 K), em torno de 20%. Sendo que para as outras temperaturas (773,15 e 873,15 K), os desvios foram em torno de 5 e 15%, respectivamente. Sendo que para a temperatura de 773,15 e 873,15 K foram desvios superiores enquanto que para a temperatura de 973,15 K foi um desvio inferior. Estes resultados são considerados satisfatórios, uma vez que não foi efetuado o ajuste de nenhum parâmetro. O valor de  $U$  foi estimado pela equação 9 e os valores de  $a_1$  e  $a_2$  foram levantados por Jorge (1998).

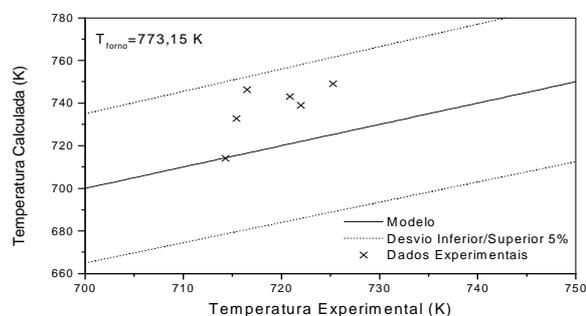


Figura 7. Temperaturas experimental e calculada para a temperatura de forno de 773,15 K.

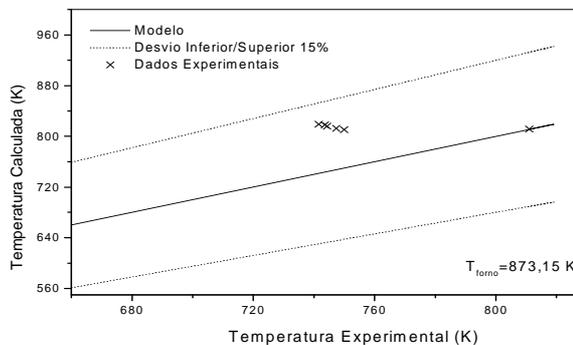
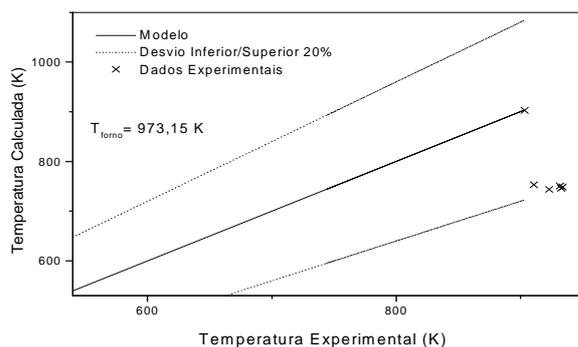


Figura 8. Temperaturas experimental e calculada para a temperatura de forno de 873,15 K.



**Figura 9.** Temperaturas experimental e calculada para a temperatura de forno de 973,15 K.

#### Notação

$F_{CH_4}, F_{H_2O}, F_{CO}$ e $F_{CO_2}$	Vazão molar do $CH_4$ , $H_2O$ , $CO$ e $CO_2$ , respectivamente ( $mol\ s^{-1}$ )
$r_{CH_4}$	Velocidade da reação (1) ( $mol\ m^2\ s^{-1}$ ).
$r_{CO}$	Velocidade da reação (2) ( $mol\ m^2\ s^{-1}$ ).
$\rho_b$	Densidade <i>bulk</i> do catalisador ( $m^3\ kg^{-1}$ )
$A$	Área do reator ocupada pelo catalisador ( $m^2$ )
$U$	Coefficiente global de troca térmica.
$P_{H_2}, P_{CO}, P_{H_2O}$ e $P_{CH_4}$	Pressão parcial do $H_2$ , $CO$ , $H_2O$ e $CH_4$ , respectivamente (atm).
$T_R$	Temperatura de referência (K).
$T_f$	Temperatura do forno (K).
$E_2$	Energia de ativação ( $kcal\ kmol^{-1}$ ).
$E_1$	Energia de ativação ( $kcal\ kmol^{-1}$ ).
$\Delta H_{RX1}$ $\Delta H_{RX2}$	Entalpia da reação de reforma 1 e reação shift 2 ( $kJ\ kg^{-1}$ ).
$k_1$ e $k_2$	Fator de frequência da reação de reforma (1) e da reação shift (2), respectivamente ( $mol\ kg^{-1}atm^{-1}s^{-1}$ ).
$K_1$	Constante de equilíbrio das reações de reforma (1) ( $atm^2$ ).
$K_2$	Constante de equilíbrio da reação shift (2) (adimensional)
$a_1$ e $a_2$	Atividades da reação de reforma e da reação shift (2), respectivamente (adimensional).

#### Conclusão

Para a menor temperatura estudada (773,15 K), o forno foi capaz de suprir as necessidades energéticas impostas pelo caráter endotérmico da reação. Entretanto, isto não ocorreu nas temperaturas mais elevadas (873,15 e 973,15 K). As vazões molares, nas condições experimentais exploradas, são pouco sensíveis à temperatura do leito. Os desvios das

previsões do modelo em relação aos dados experimentais foram de 5, 15 e 20% para as temperaturas de 773,15, 873,15 e 973,15 K, respectivamente.

#### Agradecimentos

A Capes e CNPq pelo apoio financeiro e ao Departamento de Engenharia Química da UEM pelo suporte técnico.

#### Referências

- ARMOR, J.N. The Multiple roles for Catalysis in the Production of  $H_2$ . *Applied Catalysis A: Gen.*, Ireland, v. 176, p. 159-176, 1999.
- ASSAF, E.M. Mathematical Modelling of Methane Steam Reforming in a Membrane Reactor: an Isothermic Model. *Braz. J. Chem. Eng.*, São Paulo, v. 15, p. 1-9, 1998.
- FOGLER, S.H. *Elements chemical reaction engineering*. New Jersey: Practice Hall International, 1998.
- GIORDANO, R.C. *Modelagem e otimização da reforma a vapor de gás natural*. 1991. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.
- HYMAN, M.H. Simulate methane reformer reactions. *Hydrocarbon Processing*, Houston, v. 47, p. 131-137, 1968.
- JORGE, L.M.M., *Estudo experimental e modelagem matemática de reator catalítico de leito fixo: transferência de calor em sistemas sem e com reação de reforma a vapor de metano*. 1998. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. *Catalytic steam reforming*. Berlin: Spring-Verlag, 1984.
- ROSTRUP-NIELSEN, J.R. HANSEN, B.J.H.  $CO_2$  -reforming of methane over transition metals. *J. Catal.*, New York, v. 89, p. 279-288, 1993.
- XU, J., FROMENT, G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I Intrinsic Kinetics. *AIChE J.*, New York, v. 35, p. 88-96, 1989.

Received on February 28, 2007.

Accepted on May, 04, 2007.