



PROPOSTA DE SIMULADOR E ESTUDO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

João Felipe Barbosa Alves
Julia Lima Fleck

Projeto Final de Curso

Orientadores

Profa. Belkis Valdman, Ph.D.
Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.
Profa. Mariana de Mattos V.M. Souza, D.Sc.
Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.


Setembro de 2006

PROPOSTA DE SIMULADOR E ESTUDO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

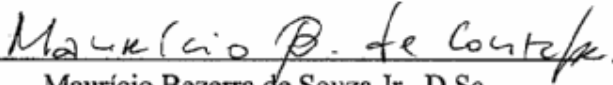
João Felipe Barbosa Alves
Julia Lima Fleck

Projeto Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

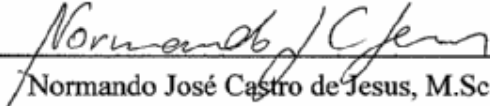
Aprovado por:



Maria José de Oliveira Cavalcanti Guimarães, D.Sc.




Maurício Bezerra de Souza Jr., D.Sc.

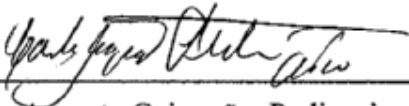


Normando José Castro de Jesus, M.Sc.

Orientado por:



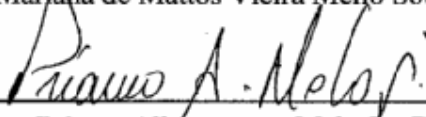
Belkis Valdman, Ph.D.



Carlos Augusto Guimarães Perlingeiro, D.Sc.



Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc.



Priamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Setembro de 2006

Alves, João Felipe Barbosa. Fleck, Julia Lima.

Proposta de simulador e estudo do processo de reforma a vapor do gás natural / João Felipe Barbosa Alves, Julia Lima Fleck. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2006.

vi, 73 p.; il.

(Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2006.

Orientadores: Belkis Valdman e Carlos Augusto G. Perlingeiro e Mariana de Mattos V.M. Souza e Príamo Albuquerque Melo Jr.

1. Reforma a vapor. 2. Simulação. 3. Gás natural. 4. Projeto Final. (Graduação - UFRJ/EQ). 5. Belkis Valdman e Carlos Augusto G. Perlingeiro e Mariana de Mattos V.M. Souza e Príamo Albuquerque Melo Jr. I. Proposta de simulador e estudo do processo de reforma a vapor do gás natural.

AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer às nossas famílias pelo apoio durante este importante período de nossas vidas; aos nossos professores, que nos ajudaram a crescer pessoal e profissionalmente; aos nossos orientadores, pelo empenho ao longo do desenvolvimento do presente trabalho; a todos os nossos amigos, que fizeram parte desta conquista.

Resumo do Projeto Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Engenheiro Químico.

PROPOSTA DE SIMULADOR E ESTUDO DO PROCESSO DE REFORMA A VAPOR DO GÁS NATURAL

João Felipe Barbosa Alves
Julia Lima Fleck

Setembro, 2006

Orientadores: Profa. Belkis Valdman, Ph.D.
Prof. Carlos Augusto G. Perlingeiro, D.Sc.
Profa. Mariana de Mattos V.M. Souza, D.Sc.
Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

Atualmente, aproximadamente metade do hidrogênio produzido no mundo provém do gás natural, sendo que a maior parte da produção em escala industrial é feita através do processo de reforma a vapor. Dada a crescente importância deste processo para a indústria química, torna-se relevante desenvolver ferramentas de simulação que descrevam de maneira adequada a reforma a vapor do gás natural. Neste sentido, o trabalho proposto compreende o desenvolvimento de um programa computacional (*software*) capaz de simular o processo em questão em regime permanente. Neste estudo, foram simulados o reformador primário de gás natural, seguindo a cinética proposta por Xu e Froment (1989), e o reator de deslocamento de gás d'água (*water-gas shift reaction*) de alta temperatura, cuja cinética foi descrita pelo modelo de Temkin (1979). O *software* desenvolvido foi então empregado no estudo do processo de reforma a vapor do gás natural, de modo a realizar uma análise de sensibilidade do processo. Para tal, foram simuladas diversas condições de operação variando-se a relação vapor/metano na corrente de entrada, a pressão de operação e a temperatura de alimentação. Os resultados das simulações foram avaliados em função da conversão de metano ao longo do reformador primário e da conversão de monóxido de carbono no reator de *shift*. A acurácia do simulador foi verificada confrontando-se os resultados obtidos com dados industriais e da literatura. Finalmente, foram propostas malhas de controle para o reformador primário a partir da análise de ganhos relativos do processo de reforma.

ÍNDICE

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
<i>II.1 – Tecnologias para Obtenção do Gás de Síntese</i>	4
II.1.1 – Reações	4
II.1.2 – Reforma a vapor do gás natural (Reformador tubular)	6
II.1.3 – Pré-reforma adiabática	14
II.1.4 – Reforma autotérmica e reforma secundária	15
<i>II.2 – Modelos Cinéticos para a Reação de Reforma a Vapor</i>	18
<i>II.3 – Tecnologias Relacionadas à Reação de Shift</i>	20
II.3.1 – Reação de Shift	20
II.3.2 – Reator de Shift	21
<i>II.4 – Modelos Cinéticos para a Reação de Shift</i>	23
CAPÍTULO III – MODELAGEM MATEMÁTICA	24
<i>III.1 – Modelo Cinético para a Reforma Primária</i>	24
III.1.1 – Modelo de Xu e Froment	24
<i>III.2 – Modelagem do Reformador Primário</i>	28
<i>III.3 – Modelos Cinéticos para a Reação de Shift</i>	33
III.3.1 – Modelo de Temkin	33
III.3.2 – Modelo de Singh e Saraf	33
III.3.3 – Modelo de Podolski e Kim	34
<i>III.4 – Modelagem do Reator de Shift</i>	34
CAPÍTULO IV – SIMULADOR SMR-SIM	38
<i>IV.1 – Componentes do Simulador</i>	38
IV.1.1 – Campos de preenchimento de dados	39
<i>IV.2 – Procedimento para Simulação</i>	40
<i>IV.3 – Apresentação dos Resultados da Simulação</i>	40
CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
<i>V.1 – Validação do Simulador Proposto</i>	43
<i>V.2 – Análise das Variáveis do Processo</i>	44
V.2.1 – Efeito da razão molar H ₂ O/CH ₄	44
V.2.2 – Efeito da pressão	50

V.2.3 – Efeito do perfil de temperatura	51
<i>V.3 – Análise de ganhos do processo</i>	<i>53</i>
V.3.1 – Matriz de Ganhos Relativos	53
V.3.2 – Determinação da MGR	55
V.3.3 – Análise das MGRs obtidas	67
CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO

Acredita-se que o gás natural foi formado a partir dos restos de plantas e animais que se acumularam no fundo de lagos e oceanos ao longo de milhares de anos. Progressivamente, camadas de outros sedimentos foram se depositando sobre os restos, impondo-lhes altas pressões. Devido à pressão e ao calor proveniente do núcleo terrestre, a matéria orgânica entrou em decomposição, transformando-se em óleo e gás natural. Sugere-se, então, que o óleo e o gás migraram destes depósitos para rochas sedimentares porosas, instalando-se em seus poros (UNCTAD, 2002).

Apesar de sua formação datar de milhares de anos, a descoberta do gás natural ocorreu no Oriente Médio durante a Antigüidade. Relatos mencionam “chafarizes de chamas” formados em pontos de vazamento de gás, que entrava em ignição quando aquecido. Na Pérsia, Grécia e Índia, os habitantes construíam templos religiosos em torno destas “chamas eternas”. Já o primeiro registro do uso do gás natural como combustível energético foi feito na China por volta do ano 900. Segundo o mesmo, o gás foi canalizado usando-se tubos de bambu, e utilizado para iluminação (Shreve *et al.*, 1997). Na Europa, entretanto, a descoberta do gás natural data de 1659, sendo que sua comercialização teve início apenas em 1790. Em 1821, nos Estados Unidos, os moradores de Fredonia observaram bolhas de gás emergindo da superfície de um córrego. William Hart, “pai do gás natural” nos EUA, furou ali o primeiro poço de gás natural da América do Norte (UNCTAD, 2002).

Ao longo do século XIX, o uso do gás natural limitou-se quase que exclusivamente à iluminação devido à falta de infra-estrutura adequada para seu transporte a longas distâncias. Mesmo com a invenção de juntas à prova de vazamento em 1890, foi apenas nos anos 1920 que o transporte de grandes quantidades de gás natural através de longas distâncias tornou-se viável. Finalmente, o uso do gás natural ganhou verdadeiro impulso após a Segunda Guerra Mundial, com o advento de avanços nas tubulações e no sistema de estocagem do gás (UNCTAD, 2002).

Vale salientar que, até recentemente, o gás natural era visto como um subproduto indesejável, já que ele forçava os operários a parar a perfuração de um poço de petróleo de modo a permitir que o gás escapasse livremente para a atmosfera. Atualmente, o cenário é outro, pois o gás natural é não somente uma importante fonte energética, mas também matéria-prima para vários processos de importância para a economia mundial. De fato, o gás natural e outros hidrocarbonetos são as principais matérias-primas para a produção de hidrogênio. Isso se deve ao fato que o investimento necessário para plantas à base de gás natural é aproximadamente um terço do necessário para uma planta que utiliza carvão como matéria-prima (Dybkjaer, 1995). Entre os principais processos de produção do hidrogênio, pode-se mencionar a eletrólise da água, a oxidação parcial de hidrocarbonetos e a reforma a vapor.

O processo eletrolítico produz hidrogênio de elevada pureza e consiste na passagem contínua de uma corrente elétrica através de uma solução aquosa alcalina e na conseqüente decomposição da molécula de água em hidrogênio e oxigênio gasosos. Uma célula eletrolítica comercial típica eletrolisa uma solução de KOH 15% molar

usando um catodo de ferro, um anodo de ferro recoberto por níquel e um diafragma de amianto para separar os compartimentos dos eletrodos. A temperatura de operação varia entre 60 e 70°C, enquanto que a produção de hidrogênio obtida é de aproximadamente 198 litros por kW·h (Shreve *et al.*, 1997).

Os processos de oxidação parcial podem adotar como matéria-prima o gás natural, o gás de refinaria, misturas gasosas de hidrocarbonetos, gasóleo, óleo diesel e óleos combustíveis pesados, sendo mais usados para a conversão de óleos pesados. A oxidação parcial é caracterizada pela combustão parcial não catalisada dos hidrocarbonetos, em presença de oxigênio e vapor d'água, em uma câmara de combustão com temperaturas de chama entre 1300 e 1500°C. Como a reação global é geradora de calor, torna-se necessário recuperar o calor gerado através do uso de caldeiras. Convém mencionar que a composição do produto gerado depende da relação carbono/hidrogênio na alimentação e da quantidade de vapor d'água adicionado, enquanto que a pressão de operação não apresenta grande influência nesta composição. Devido a isso, o processo é geralmente conduzido a pressões que variam entre 20 e 65 atm, o que possibilita o uso de equipamentos mais compactos e reduz o custo de compressão. Para a obtenção de 28,3 m³ de uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, são necessários 7,36 m³ de oxigênio a 95 ou 99% de pureza (Shreve *et al.*, 1997).

O processo de reforma de hidrocarbonetos a vapor consiste na reação catalítica de uma mistura de vapor d'água e hidrocarbonetos a temperaturas elevadas. Apesar do processo poder ter como matéria-prima qualquer hidrocarboneto, na prática industrial, emprega-se apenas hidrocarbonetos leves, sendo o gás natural o mais utilizado. A reação de reforma do gás natural é muito endotérmica, sendo favorecida a altas temperaturas e pressões reduzidas. Geralmente, utiliza-se excesso de vapor não somente para favorecer a formação de produtos, mas também para evitar a formação de coque. A reação de *shift* é levemente exotérmica, sendo, portanto, favorecida por baixas temperaturas, mas mostra-se, no entanto, insensível à pressão. As duas reações ocorrem simultaneamente no reformador primário, sendo que a composição do produto depende das condições do processo (temperatura, pressão, excesso de vapor e velocidade do gás através do leito catalítico). Visando o aumento da conversão, o reformador é seguido pelo reator de *shift*, onde se utiliza temperaturas menores para favorecer o deslocamento da reação de *shift* no sentido dos produtos. Um único estágio de *shift* converte de 80 a 95% do monóxido de carbono residual a dióxido de carbono e hidrogênio. No entanto, quando a concentração de monóxido de carbono na alimentação do reator de *shift* é elevada, o deslocamento é geralmente realizado em dois ou mais estágios, havendo uma etapa intermediária de resfriamento de modo a impedir o aumento excessivo da temperatura. Neste caso, o primeiro reator de *shift* pode operar a temperaturas mais altas, favorecendo a velocidade da reação, enquanto que o segundo reator opera a temperaturas mais baixas, favorecendo a conversão (Shreve *et al.*, 1997).

Apesar da reforma do gás natural ser uma tecnologia madura, sendo utilizada industrialmente há mais de 50 anos, ela permanece como o processo preferido para a produção de hidrogênio e gás de síntese (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002). Visando o estudo deste processo produtivo, deve-se considerar o uso de simulação computacional. Cabe ressaltar que o termo simulação refere-se à aplicação de modelos computacionais ao estudo e previsão de fenômenos físico-químicos. A simulação computacional vem ganhando destaque ao longo das últimas décadas, pois está se revelando como uma

poderosa ferramenta que promete revolucionar a engenharia do século XXI (National Science Foundation, 2006).

Embora o uso da simulação computacional tenha tido início há aproximadamente cinco décadas, foi somente na última década que a teoria e tecnologia associadas à simulação tiveram verdadeiro impacto nos ramos da engenharia. Esta mudança ocorreu principalmente devido a novos desenvolvimentos na informática e aos avanços nos equipamentos e sistemas computacionais. Atualmente, a simulação computacional encontra-se no limiar de uma nova era. De fato, avanços em modelagem matemática e algoritmos computacionais, assim como o aumento da velocidade de processamento dos computadores possibilitam cada vez mais melhorias nas áreas de saúde, segurança e produção industrial (National Science Foundation, 2006).

Devido ao fato da simulação computacional ser baseada em modelos matemáticos, ela representa uma extensão da teoria científica e visa, portanto, caracterizar previsões físicas. No entanto, a simulação pode ser usada para vários outros fins, tais como explorar novas teorias e desenvolver novos experimentos que testem estas teorias. Além disso, a simulação também viabiliza alternativas e procedimentos experimentais, além de possibilitar o estudo de fenômenos em casos onde os mesmos não podem ser observados ou quando a medição experimental é impraticável ou muito cara. De fato, uma das grandes vantagens da simulação é que ela lida com sistemas reais, possibilitando, desta forma, a análise de situações reais. Soma-se a isto o fato dela não ser afetada por limitações comuns a procedimentos experimentais, tais como verbas limitadas, faixa de parâmetros irreais ou até mesmo restrições impostas devido à preservação do meio ambiente (National Science Foundation, 2006).

Convém salientar que vários estudos conduzidos independentemente nos EUA concluíram que a simulação computacional é a chave para o progresso de todos os ramos da ciência e engenharia no futuro. Desenvolvimentos realizados na área de simulação computacional têm aplicação direta na otimização e controle de processos, quantificação de incertezas, verificação e validação de dados, tomada de decisões e obtenção de respostas em tempo real. No futuro, a simulação promete resolver até os mais persistentes problemas de modelagem, engenharia, manufatura e pesquisa científica. Desta forma, a simulação está cada vez mais sendo percebida como uma ferramenta indispensável ao desenvolvimento de outras tecnologias, incluindo microeletrônica, desenvolvimento de materiais especiais, biotecnologia, nanotecnologia, fármacos e medicina. Como exemplo da crescente importância da simulação, cabe citar seu emprego no setor petroquímico, onde as empresas dependem da simulação para monitorar a extração de petróleo, planejar medidas de remediação e determinar estratégias de controle (National Science Foundation, 2006).

Neste contexto, o presente trabalho visa reunir alguns tópicos de extrema relevância para a indústria química: simulação computacional e produção de hidrogênio através do processo de reforma a vapor do gás natural. Com este intuito, foi desenvolvido um programa computacional (*software*) capaz de simular o processo em questão, baseando-se em modelos cinéticos presentes na literatura. O simulador foi validado comparando-se os resultados obtidos com dados industriais e da literatura e, em seguida, empregado para estudar a reforma do gás natural em regime permanente. Desta forma, foi possível realizar uma análise de sensibilidade dos principais parâmetros envolvidos no processo, bem como avaliar e propor as malhas de controle necessárias.

CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 – Tecnologias para Obtenção do Gás de Síntese

A conversão do gás natural pode ser obtida por diferentes processos ou combinações deles. Atualmente, as opções mais importantes são: reforma a vapor em um reformador tubular, pré-reforma adiabática e reforma autotérmica ou secundária.

Neste sentido, a presente seção apresentará uma breve introdução das principais reações químicas envolvidas nesses processos. Em seguida, abordar-se-á a descrição de cada processo, em especial a reforma tubular e a reforma autotérmica.

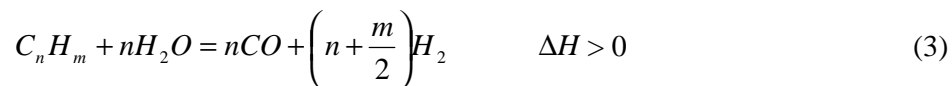
II.1.1 – Reações

Existem diversas reações que são de interesse para as tecnologias de reforma. Neste ponto, a estequiometria e a termodinâmica serão discutidas para as reações mais importantes.

Metano pode reagir com vapor pela reação de reforma a vapor de metano, com ocorrência paralela da reação de *shift*:



Hidrocarbonetos de maior tamanho de cadeia, GLP ou hidrocarbonetos líquidos podem reagir de maneira similar:



Metano pode reagir com o dióxido de carbono produzindo monóxido de carbono e hidrogênio pela seguinte equação:



As reações (1) – (4) necessitam de catalisador, tipicamente níquel para as reações de reforma.

Metano também pode ser convertido a gás de síntese pela oxidação parcial, representada, por exemplo, pela reação:



A reação anterior pode ser realizada na ausência ou na presença de catalisador (níquel suportado em óxidos refratários).

A reação de reforma de metano, Equação (1), e a reação de *shift*, Equação (2), são reversíveis na temperatura de reforma, enquanto que a reação dada pela Equação (3) é irreversível e apresenta a conversão total dos hidrocarbonetos de maiores pesos moleculares. A reação dada pela Equação (4) é a combinação das Equações (1) e (2). É fácil notar, a partir do princípio de Le Chatelier, que em altas temperaturas menos metano e mais hidrogênio e monóxido de carbono estão presentes no equilíbrio, como ilustrado na Figura 1. Além disso, a quantidade de metano aumenta com a pressão e diminui com o aumento da razão vapor de água/carbono (Dybkjaer, 1995).

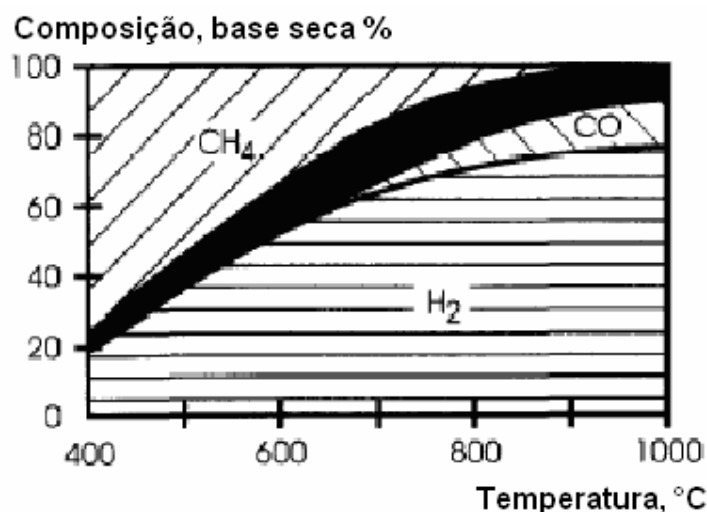
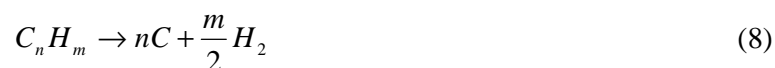
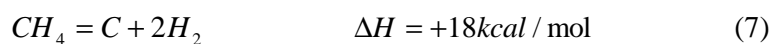


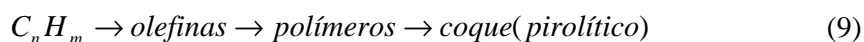
Figura 1: Composição de equilíbrio (base seca). Reforma a vapor do metano, pressão de 30 bar, razão vapor de água/carbono igual a 4. (Dybkjaer, 1995)

O calor global das reações dadas pelas Equações (1) – (3) pode ser positivo, zero, ou negativo, dependendo das condições operacionais. A baixas relações vapor de água/carbono e a baixas temperaturas de saída, a reação global é fracamente endotérmica ou já exotérmica, se a carga contiver altas concentrações de hidrocarbonetos pesados. Isto é causado pela metanação do monóxido de carbono formado na reação dada pela Equação (3), o que resulta na alta concentração de metano no produto. Nestes casos, pode-se realizar o processo sem aquecimento externo com o uso de um “pré-reformador adiabático”. Entretanto, a produção de gás de síntese com baixa quantidade de metano requer alta temperatura de saída e a reação global torna-se fortemente endotérmica (Dybkjaer, 1995).

A conversão de hidrocarbonetos com oxigênio pode ser feita na reforma autotérmica ou no processo de oxidação parcial não catalítica. Devido à combustão interna, esses processos são altamente exotérmicos e devem ser realizados em reatores adiabáticos. As Equações (1) e (3) podem ser seguidas pelas seguintes reações de formação de carbono:



Em altas temperaturas (acima de 650°C), hidrocarbonetos pesados podem reagir em paralelo com a reação dada pela Equação (3) formando olefinas que podem ser facilmente convertidas em coque através das seguintes reações (Dybkjaer, 1995 e Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002):



onde coque* significa resina de filme polimérico. A formação de carbono será discutida a seguir.

II.1.2 – Reforma a vapor do gás natural (Reformador tubular)

Na indústria de processos químicos, as reações de reforma acontecem tipicamente em fornalhas aquecidas na presença de catalisador de níquel. O catalisador é colocado no interior dos tubos do reformador, que possuem diâmetro típico de 100 a 150 mm e comprimento entre 10 e 13 m. Dependendo da aplicação do gás de síntese, as temperaturas de entrada no leito catalítico variam entre 450 e 650°C, enquanto que as temperaturas de saída do produto encontram-se entre 800 e 950°C. A Tabela 1 fornece valores típicos de reatores e condições operacionais para diferentes escalas.

Tabela 1: Valores típicos para reforma a vapor em diferentes escalas.

Propriedades Reação / reator	Tipos de reator				
	Micro reator	Reciclo interno	Bancada	Piloto	Industrial
Pressão (bar)	1	20	35	35	35
Temperatura (°C)	500	500 – 600	500 – 800	500 – 800	500 – 800
Diâmetro (mm)	5	50	20	100	100
Comprimento (m)	0,012	0,01	0,3	12	12
Volume (m ³)	0,2x10 ⁻⁶	20x10 ⁻⁶	100x10 ⁻⁶	0,1	19
Nº de tubos	1	1	1	1	200
Diâmetro do catalisador (mm)	0,3 – 0,5	16 (anel)	3 – 4	16 (anel)	16 (anel)
Vazão de alimentação (Nm ³ /h)	50x10 ⁻³	20	0,6	550	110000
Velocidade espacial (vol.CH ₄ /vol/h)	60000	150000	1450	1450	1450
Velocidade mássica (kg/m ² /h)	2500	8000	1500	86000	86000
Número de Reynolds	12	1000	52	9500	9500
Fluxo de calor (kcal/m ² /h)	-	-	15000	73000	73000

FONTE: Adaptado de Rostrup-Nielsen *et al.* (2002).

A Figura 2 apresenta o fluxograma de um processo típico de reforma a vapor em reator tubular. Neste processo, o gás natural recebe um pré-tratamento para remoção de enxofre no desulfurizador, sendo em seguida pré-aquecido até a temperatura de aproximadamente 540°C (Uhde, 2003) e, finalmente, misturado com o vapor d'água em excesso, constituindo, assim, a corrente de alimentação do reformador primário. O gás de síntese proveniente do reformador primário apresenta temperatura aproximada de 880°C (Uhde, 2003) e segue para um equipamento de troca térmica, onde sua temperatura é reduzida até 350 – 450°C, tornando-se, então, adequado à entrada no reator de *shift*. No reator de *shift* de alta temperatura, o monóxido de carbono formado no processo de reforma reage com o vapor d'água produzindo hidrogênio e dióxido de carbono. Finalmente, a corrente rica em hidrogênio que sai do reator de *shift* é conduzida às colunas de PSA (*Pressure Swing Adsorption*), onde o hidrogênio é separado da carga.

No fluxograma apresentado, o reator de *shift* de baixa temperatura foi substituído pelo processo de PSA, que garante um produto (hidrogênio gasoso) com pureza superior a 99,9% (Uhde, 2003). Convém mencionar que este arranjo está se tornando prática comum na indústria de hidrogênio.

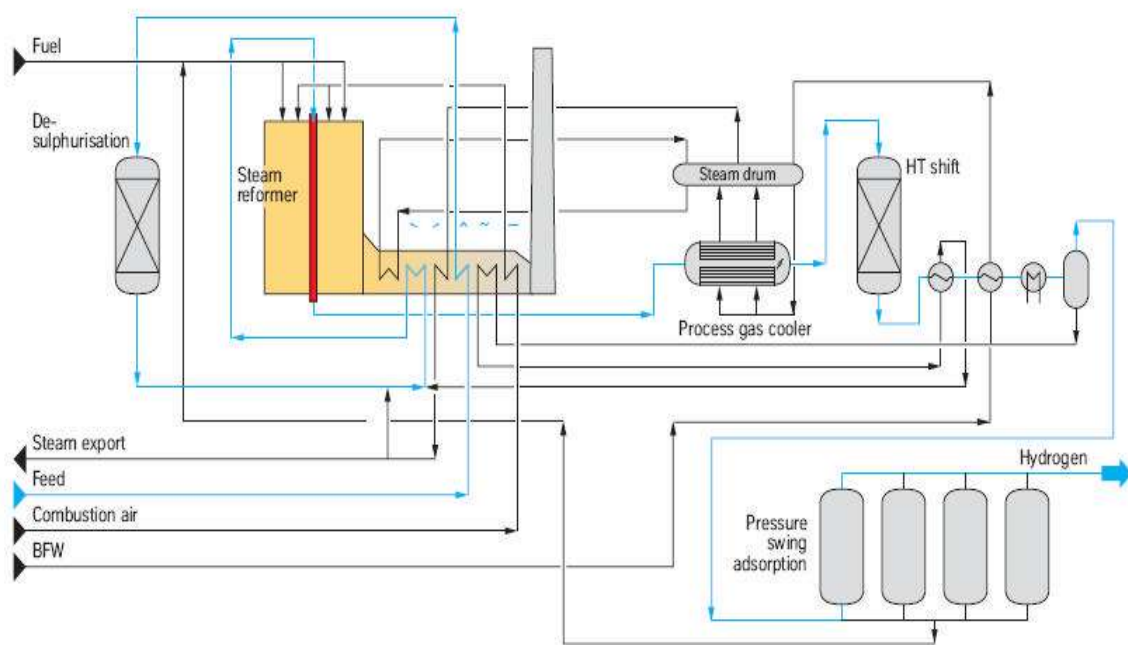


Figura 2: Fluxograma típico do processo de reforma a vapor. (Uhde, 2003)

A seguir, serão descritos os principais aspectos envolvendo a reforma a vapor em reformador tubular.

Composição do gás

As condições do processo exercem grande influência na composição do gás na saída do reformador. Segundo Dybkjaer (1995), as mais importantes variáveis são: propriedades dos hidrocarbonetos na alimentação, relação vapor de água/carbono na entrada, temperatura de saída e pressão de saída.

A alimentação de um reformador pode conter hidrocarbonetos dentro de qualquer faixa de tamanho de cadeia, ou seja, desde o gás natural até a nafta pesada. Em alguns casos, pode ser vantajoso adicionar dióxido de carbono na corrente de entrada do reformador com a finalidade de poupar matérias-primas e diminuir a razão hidrogênio/monóxido de carbono no produto.

A conversão máxima para monóxido de carbono pela reação de *shift* reversa, Equação (2), é favorecida pela baixa relação vapor de água/carbono. Porém, uma baixa relação vapor de água/carbono resulta em uma grande quantidade de metano na saída do reformador. Para compensar esse efeito, a temperatura de saída do reformador deve ser aumentada. O aumento da temperatura também provoca uma mudança no equilíbrio na reação *shift* na direção de formação do monóxido de carbono. A Figura 3 apresenta a variação da razão H_2/CO em função da razão vapor d'água/carbono, bem como da temperatura de saída. A Figura 4 apresenta a quantidade de metano (em base seca) no gás de saída do reformador em função da temperatura de saída e da relação vapor d'água/carbono. Já a Figura 5 apresenta a variação da razão H_2/CO na corrente de saída para diferentes tecnologias.

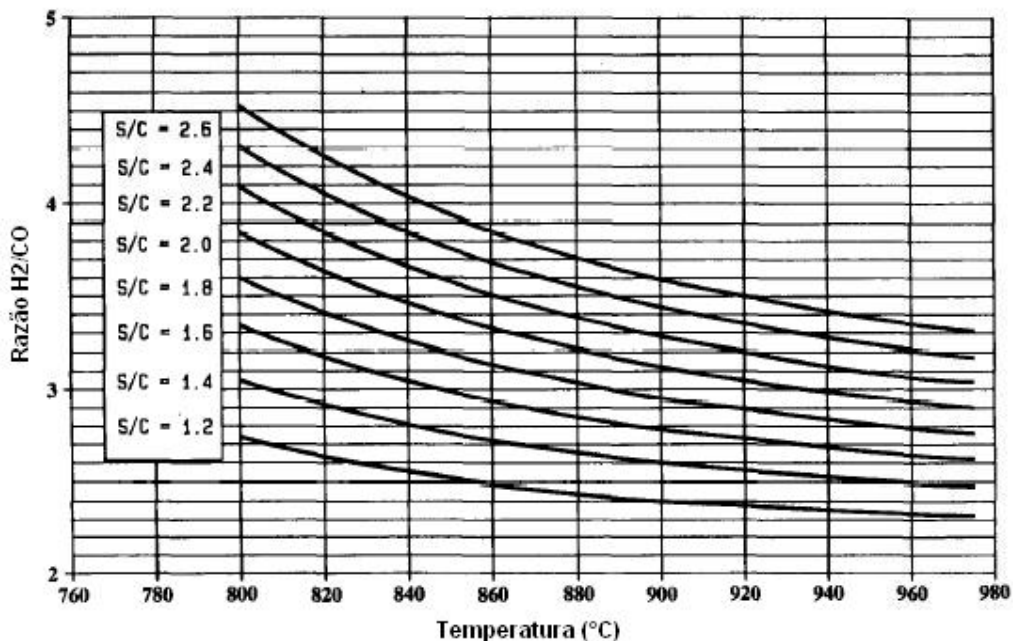


Figura 3: Razão H_2/CO no gás de saída do reformador em função da razão vapor de água – carbono (S/C) e da temperatura de saída. Alimentação: nafta; pressão 21,6 bar. (Dybkjaer, 1995)

Analisando-se a Figura 3, percebe-se que o aumento da temperatura, bem como a redução da razão vapor/carbono provocam a diminuição da razão H_2/CO na corrente de saída do reformador primário. Em contrapartida, a Figura 4 mostra que o aumento da temperatura, assim como o aumento da relação vapor/carbono implicam no aumento da conversão de metano no reformador, visto que a porcentagem de metano na corrente de saída deste equipamento diminui.

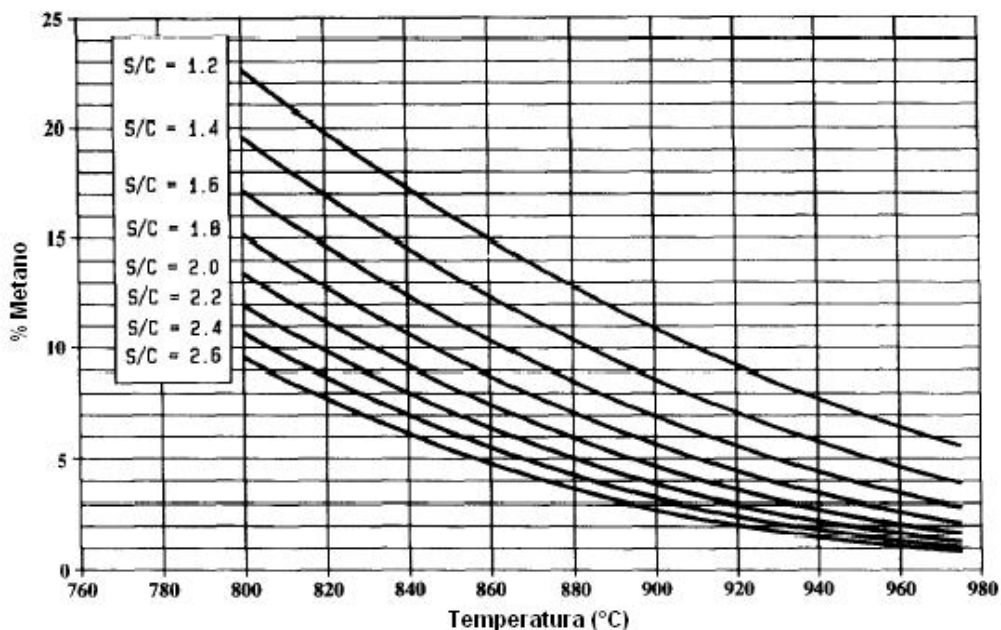


Figura 4: Quantidade de metano (base seca) no gás de saída do reformador em função da razão vapor de água – metano e da temperatura de saída. Alimentação: nafta; pressão 21,6 bar. (Dybkjaer, 1995)

A Figura 5 mostra que o processo de reforma a vapor apresenta valores de razão H_2/CO superiores às outras tecnologias (reforma convectiva, reforma autotérmica e oxidação parcial). Cabe mencionar que esta razão representa um importante fator de projeto para as plantas de hidrogênio (Ruthardt *et al.*, 2005).

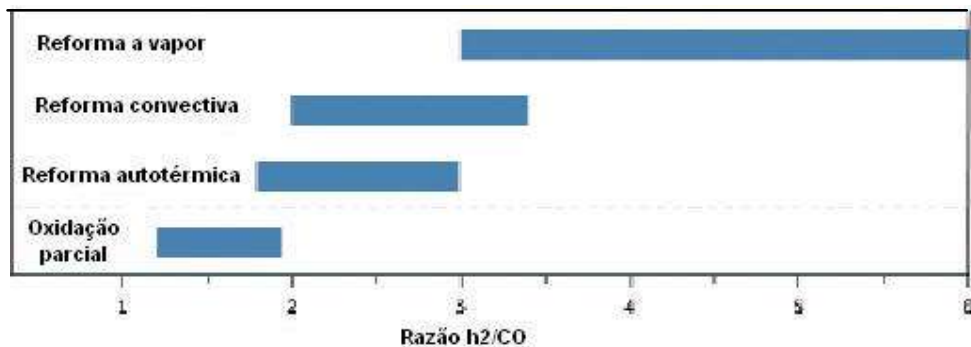


Figura 5: Variação da razão H_2/CO para diferentes tecnologias. (Ruthardt *et al.*, 2005)

A pressão de saída afeta fortemente a reação de reforma, Equação (1), mas não influencia a reação de *shift*, Equação (2). Como já foi dito anteriormente, o aumento da pressão resulta no aumento da quantidade de metano no gás de saída do reformador. Na maioria dos casos, a escolha do valor da pressão é tal que a compressão do gás na saída do reformador não seja necessária. Em alguns casos, a pressão é escolhida em função dos equipamentos de purificação localizados após o reformador, por exemplo, as unidades de PSA (*Pressure Swing Adsorption*), unidades de membrana ou unidades criogênicas (Dybkjaer, 1995).

Temperatura, Conversão e Arranjos do Reformador

O calor requerido pelo reformador é dado pela diferença de entalpia entre a saída e a entrada do gás e pode ser calculado a partir de tabelas de entalpias. O calor fornecido ao reformador deve ser suficiente para promover a reação e para elevar a temperatura aos níveis exigidos na saída do mesmo. Em um reformador tubular típico, aproximadamente 50% do calor produzido pela combustão nos queimadores é transferido através da parede dos tubos do reformador e absorvido pelo gás de processo. A outra metade está disponível no gás quente de saída e é recuperada para aquecer utilidades e para produzir vapor. Desta maneira, a eficiência térmica global do reformador aproxima-se de 95% (Dybkjaer, 1995). Os reformadores atuais são projetados para fluxos de calor que excedem $100000 \text{ kcal/m}^2\cdot\text{h}$, quase duas vezes mais que a prática industrial de 20 anos atrás (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002).

A quantidade de calor transferida no reformador tubular pode ser reduzida pelo aumento da temperatura de pré-aquecimento, mas esse aumento pode produzir olefinas a partir de hidrocarbonetos pesados presentes na carga, contribuindo para a formação de coque no reformador (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002).

Existem vários arranjos de reatores tubulares, sendo que os principais encontram-se na Figura 6. O reformador com queima no fundo apresenta um perfil de fluxo de calor praticamente constante ao longo do comprimento dos tubos. O reformador com aquecimento *terrace wall* é uma modificação do reformador com queima no fundo, apresentando apenas temperaturas da parede dos tubos ligeiramente inferiores. O reformador com queima no topo é caracterizado pela existência de um pico no perfil de temperatura da parede do tubo na parte superior do reformador. Este arranjo possui maior fluxo de calor nos pontos de maior temperatura. O reformador com queima lateral permite ajustes e controle da temperatura da parede do tubo. A temperatura máxima é obtida na saída do tubo, enquanto que o fluxo de calor máximo é obtido a uma temperatura relativamente baixa. Segundo Dybkjaer (1995), o reformador com queima lateral oferece maior flexibilidade de projeto e operação, maior fluxo de calor e permite o emprego de condições mais severas de operação.

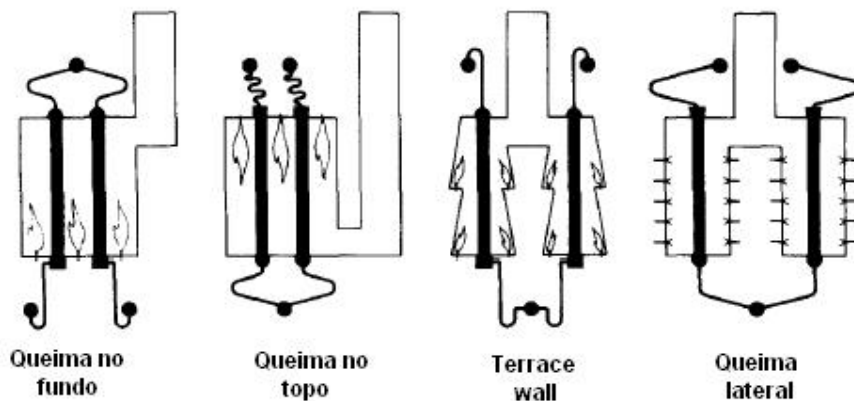


Figura 6: Arranjos típicos de reformadores. (Dybkjaer, 1995)

Perfis típicos de temperatura de parede do tubo e de fluxo de calor para reformadores com aquecimento na lateral (Q.L.) e no topo (Q.T.), sob as mesmas condições, são mostrados na Figura 7. Os perfis de temperaturas foram construídos a partir de dados de reformadores industriais em operação.

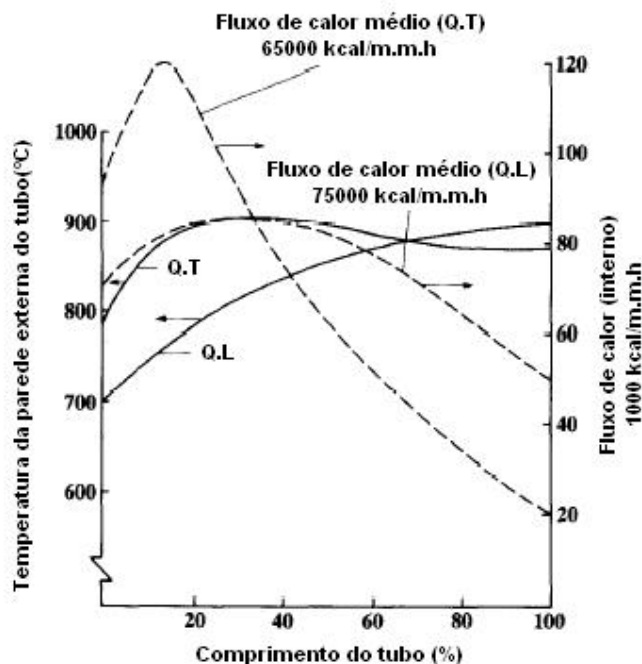


Figura 7: Perfis de temperatura e de fluxo de calor ao longo da parede externa do tubo. (Dybkjaer, 1995)

Analisando-se a Figura 7, percebe-se que, no caso de queima no topo, a temperatura da parede externa do tubo atinge o valor máximo quando o comprimento do tubo equivale a 1/3 do comprimento total. Já para o reformador com queima lateral, a temperatura ao longo do tubo aumenta de maneira controlada e atinge o valor máximo no final do mesmo. Além disso, a temperatura onde o fluxo de calor é máximo é muito menor no reformador com queima lateral do que no reformador com queima no topo. Isto significa que, para um mesmo fluxo de calor máximo, os tubos no reformador com queima lateral sofrem menos estresse e por isso podem ser projetados com uma menor espessura de parede (para um mesmo diâmetro) ou com maiores diâmetros (para mesma espessura de parede).

A conversão de metano é restringida pela termodinâmica das reações de reforma. As reações de reforma endotérmicas devem ser conduzidas a elevadas temperaturas e reduzidas pressões para se atingir a conversão máxima, conforme ilustra a Figura 8. Plantas modernas de hidrogênio são geralmente projetadas para processar correntes com baixa relação vapor d'água/carbono (< 2,5), embora altas relações (4 – 5) resultem em altas conversões dos hidrocarbonetos. Entretanto, uma relação mais baixa reduz o fluxo de massa através do equipamento, reduzindo, conseqüentemente, o tamanho do equipamento. Além disso, esta também possibilita um melhor aproveitamento de energia e, dessa forma, resulta em um menor custo operacional.

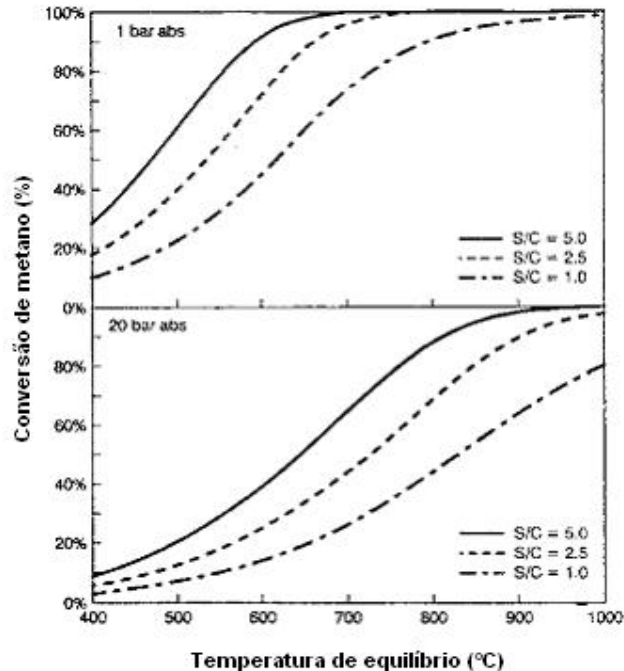


Figura 8: Perfis de conversão de metano para diferentes condições de reforma. (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002)

Catalisadores usados na reforma

Os catalisadores empregados no processo de reforma contêm normalmente níquel como principal fase ativa. Metais nobres do grupo 8 são também ativos, porém muito caros. As propriedades dos catalisadores são regidas pelas severas condições operacionais, que incluem temperaturas entre 450 e 950°C e pressões acima de 30 bar. A atividade catalítica é dependente da área superficial do catalisador e raramente é um fator limitante, pois a maioria dos catalisadores usados industrialmente possui alta atividade para as reações de reforma. Entretanto, a utilização da atividade intrínseca do catalisador, expressa pelo fator de efetividade, é menor do que 10% devido às restrições de transporte. O fator de efetividade é tão pequeno que a atividade é aproximadamente proporcional à área de superfície externa do catalisador. A Figura 9 apresenta o perfil do fator de efetividade da reação de reforma ao longo do reator tubular. O formato do catalisador deve ser otimizado para obter a máxima atividade com uma mínima queda de pressão. A queda de pressão é fortemente influenciada pela porosidade do leito catalítico e diminui com o aumento do tamanho de partícula. Então, o ponto ótimo é atingido com um leito catalítico de partículas com grande diâmetro externo e alta porosidade (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002).

A partir da Figura 9, percebe-se que o fator de efetividade decai no início do reformador primário. Quando o comprimento do reformador é de aproximadamente 15% do seu comprimento total, o valor do fator de efetividade estabiliza-se, permanecendo constante e inferior a 10% até a saída do reformador.

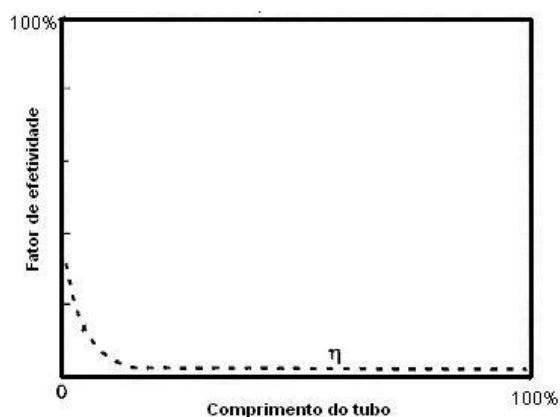


Figura 9: Perfil do fator de efetividade ao longo do reformador tubular.
(Adaptado de Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002)

Formação de carbono residual

Na reforma a vapor, há risco de formação de carbono residual. As principais rotas para formação de carbono estão apresentadas na Tabela 2. Em baixas temperaturas, hidrocarbonetos adsorvidos podem ser acumulados na superfície do catalisador e se transformar, vagarosamente, em um filme polimérico (resina), bloqueando a superfície do mesmo.

Tabela 2: Rotas de formação de carbono.

Tipo de coque	Reação	Fenômeno	Parâmetros críticos
Resina	(10)	Bloqueio da superfície do catalisador	Baixa razão H ₂ O/C; ausência de H ₂ ; baixa temperatura; presença de aromáticos
Filamentoso	(6-8)	Quebra da partícula (<i>pellet</i>) catalítica	Baixa razão H ₂ O/C; alta temperatura; presença de aromáticos e olefinas
Pirolítico	(9)	Encapsulamento do <i>pellet</i> catalítico, deposição na parede do tubo	Alta temperatura; tempo de residência; presença de olefinas; envenenamento por enxofre

FONTE: Adaptado de Rostrup-Nielsen *et al.* (2002).

O coque filamentosos é o principal produto da formação de carbono no processo de reforma (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002). Os filamentos são formados da seguinte maneira: monóxido de carbono ou hidrocarbonetos adsorvidos dissociam-se na superfície metálica do catalisador originando átomos de carbonos adsorvidos que são dissolvidos no metal do catalisador. Esse produto possui grande estabilidade mecânica e destrói as partículas catalíticas quando estas se chocam com as paredes dos poros. Este processo pode resultar num aumento da queda de pressão e na elevação da temperatura dos tubos, causando a paralisação da operação. O mecanismo de crescimento do carbono parece ser o mesmo independente do tipo de hidrocarboneto utilizado na

reforma. Entretanto, a morfologia resultante e o grau de formação de grafite dependem de parâmetros como o tipo de hidrocarboneto, metal, tamanho de partícula e temperatura.

Para catalisadores de níquel, o tamanho da partícula tem grande importância na nucleação de carbono. Quanto menores os cristais, mais difícil será a formação de carbono. Além disso, hidrocarbonetos de maior peso molecular apresentam maior tendência a formar carbono em níquel do que o metano. O risco para a formação de carbono depende do tipo de hidrocarboneto utilizado, sendo crítico para hidrocarbonetos com características insaturadas (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002).

II.1.3 – Pré-reforma adiabática

A pré-reforma adiabática é usada na reforma de matérias-primas que variam do gás natural até a nafta pesada. O processo é realizado em um reator de leito fixo adiabático localizado antes do reformador tubular. Na pré-reforma, hidrocarbonetos pesados são completamente convertidos em uma mistura de óxidos de carbono, hidrogênio e metano. A Figura 10 mostra o posicionamento preferido na instalação de um pré-reformador.

A instalação de um pré-reformador em uma planta existente é um processo simples desde que não ocorra mudança na temperatura de saída do reformador tubular. Segundo Dybkjaer (1995), a maioria dos equipamentos novos podem ser instalados com a planta em operação.

Pode-se citar os seguintes benefícios obtidos com a instalação de um pré-reformador adiabático (Dybkjaer, 1995):

- Todos os hidrocarbonetos pesados são convertidos em óxidos de carbono e metano;
- Os traços de enxofre da unidade de desulfurização são removidos, aumentando o tempo de vida do catalisador do reformador tubular e do catalisador do reator de *shift* de baixa temperatura;
- Aumento da capacidade de produção;
- A sensibilidade do reformador tubular às variações na relação vapor / carbono e na composição da carga é praticamente eliminada.

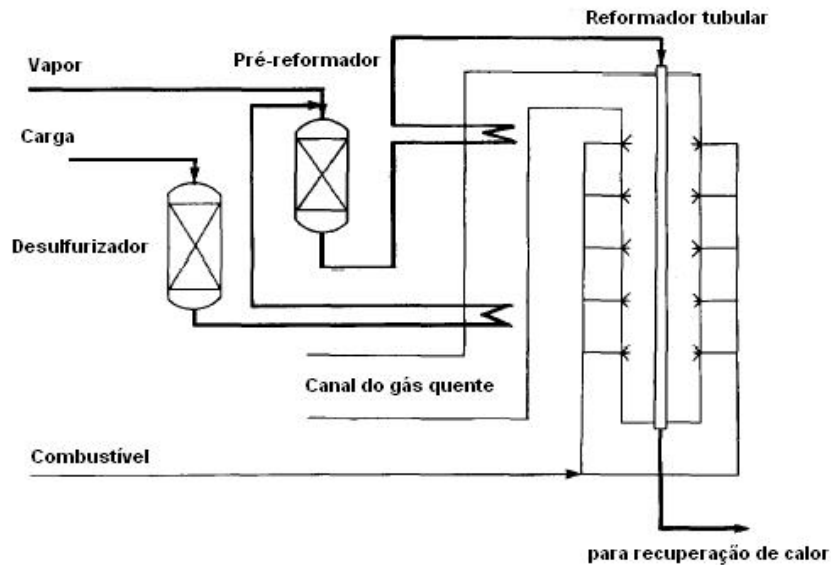


Figura 10: Posicionamento preferido na instalação de um pré-reformador. (Dybkjaer, 1995)

II.1.4 – Reforma autotérmica e reforma secundária

A reforma autotérmica é o processo no qual toda a conversão dos hidrocarbonetos é realizada em um reator com o auxílio da combustão interna com o oxigênio. A reforma secundária é um processo em que a carga convertida parcialmente em um reformador tubular primário é, em seguida, convertida pela combustão interna (Dybkjaer, 1995).

Um fluxograma típico do processo de reforma autotérmica é apresentado na Figura 11. O processo é formado por uma seção de pré-aquecimento da carga, um reator, uma seção de recuperação de calor e uma unidade de separação do gás. Esta planta necessita de menos equipamentos do que uma planta convencional de reforma com vapor. A etapa de desulfurização normalmente não é necessária, desde que a carga seja gás natural com baixa quantidade de enxofre.

A reforma secundária é usada principalmente na produção de gás de síntese para a produção de amônia e metanol. A Figura 12 ilustra o estado da arte da tecnologia para a produção de amônia pela reforma secundária. O fluxograma apresentado inclui um pré-reformador adiabático, que não é um equipamento normalmente utilizado em plantas de amônia à base de gás natural, sendo, no entanto, de interesse em casos onde a produção de vapor deve ser minimizada (Dybkjaer, 1995).

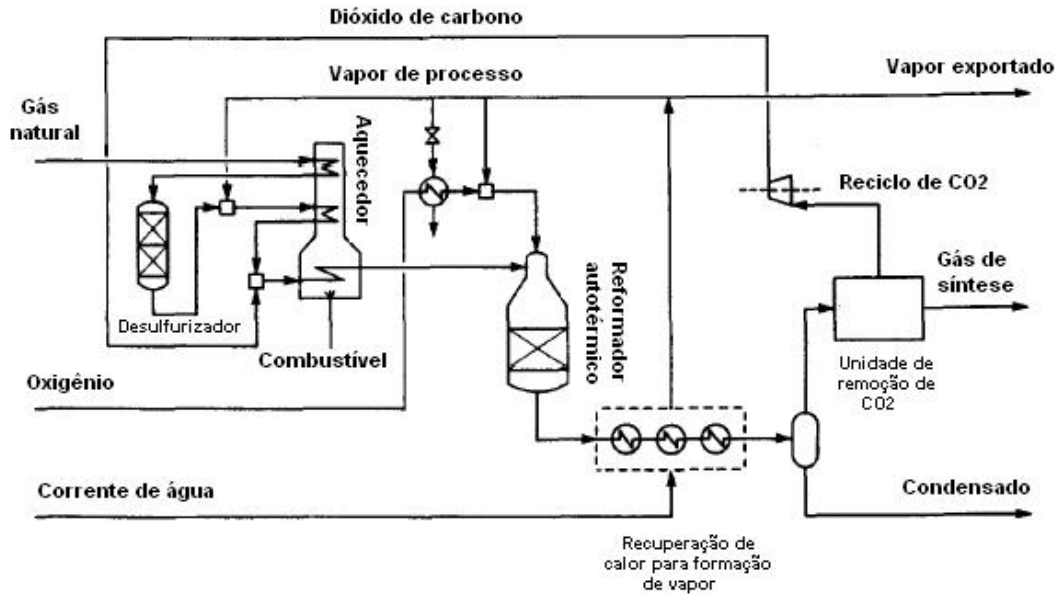


Figura 11: Fluxograma típico para o processo de reforma autotérmica. (Dybkjaer, 1995)

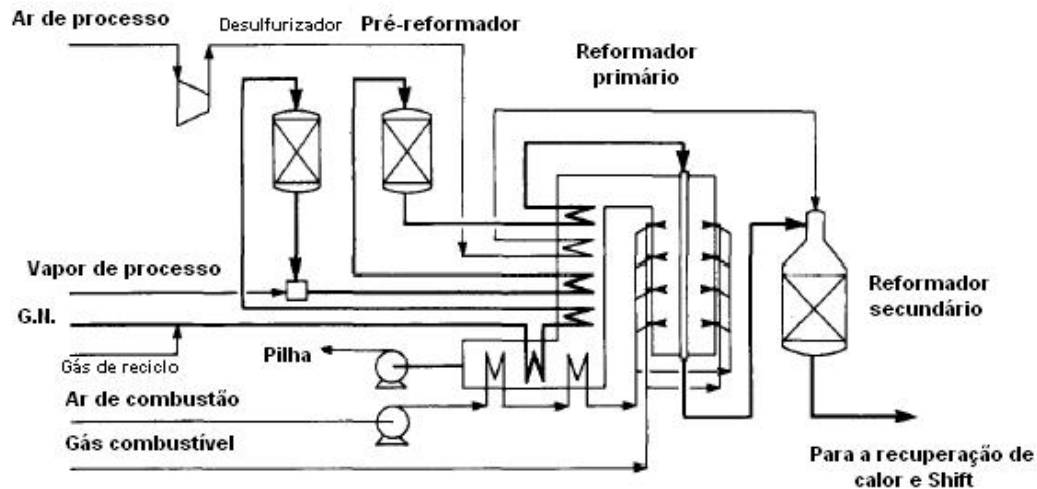


Figura 12: “Estado da arte” da tecnologia de reforma secundária. (Dybkjaer, 1995)

O reator de reforma autotérmica é muito similar ao reformador secundário. Ambos são formados por um vaso refratário compacto com um queimador, uma câmara de combustão e um leito catalítico. As reações químicas são combinações das reações de combustão e de reforma, dividindo o reator em três zonas reacionais, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3: Zonas reacionais na reforma autotérmica.

Equipamentos do reator	Zonas reacionais
<i>Queimador</i>	Não há zona reacional (promove a mistura)
<i>Câmara de combustão</i>	Zona de combustão (difusão turbulenta de chama)
<i>Leito catalítico</i>	Zona catalítica

FONTE: Adaptado de Dybkjaer (1995).

O queimador é o principal elemento das tecnologias de reforma autotérmica e da reforma secundária, pois é nele que acontece a mistura das correntes de alimentação. A chama, no seu interior, apresenta alta temperatura, freqüentemente superior a 2000°C. É importante salientar que a transferência de calor na direção do queimador devido à radiação e à recirculação do gás quente deve ser minimizada (Dybkjaer, 1995).

É na zona de combustão que os hidrocarbonetos e o oxigênio são gradualmente misturados e onde ocorre a combustão. Normalmente, admite-se que a combustão acontece no momento em que ocorre a mistura, pois as reações exotérmicas de combustão que consomem o oxigênio são muito rápidas (Dybkjaer, 1995).

A chamada zona térmica é a parte da câmara de combustão onde acontece a conversão adicional dos hidrocarbonetos em fase gasosa homogênea. As principais reações são a reforma de metano, dada pela Equação (1), e a reação de *shift*, dada pela Equação (2), mas algumas reações pirolíticas envolvendo hidrocarbonetos pesados podem acontecer (Dybkjaer, 1995).

A câmara de combustão é seguida pelo leito fixo catalítico. No leito fixo fica a zona catalítica onde acontece a conversão final dos hidrocarbonetos pelas reações de catálise heterogênea. Ao final da zona catalítica o gás de síntese estará em equilíbrio com as respectivas reações de reforma, Equação (1), e de *shift*, Equação (2). O catalisador destrói todos os precursores de fuligem formados na zona de combustão e na zona térmica (Dybkjaer, 1995).

O topo do leito catalítico está exposto ao gás de processo que deixa a câmara de combustão numa temperatura que pode variar entre 1100 – 1400°C. Desta forma, o catalisador necessita de alta estabilidade térmica. O catalisador de níquel suportado em aluminato de magnésio tem mostrado alta estabilidade e atividade para a operação nos reformadores autotérmicos e secundários. As reações são controladas pela difusão em filme no exterior da superfície do *pellet* catalítico, o que significa que o processo pode ser realizado a altíssimas velocidades espaciais. Na prática o volume catalítico é determinado pela ótima distribuição de fluxo e queda de pressão no reator (Dybkjaer, 1995).

II.2 – Modelos Cinéticos para a Reação de Reforma a Vapor

Os primeiros trabalhos que estudaram a cinética da reforma a vapor do metano admitiam que a adsorção do metano era a etapa limitante e que existia uma dependência de primeira ordem com a concentração de metano. Khomenko *et al.* (1971) evitaram a discussão sobre a etapa limitante e, ao invés disso, fizeram a aproximação de estado quase estacionário para obter a seguinte expressão de taxa para uma faixa de temperatura entre 470 - 700°C:

$$r = \frac{kP_{CH_4}P(1-b)}{f(P_{H_2O}, P_{H_2}(1+K_{H_2O}(P_{H_2O}/P_{H_2})))} \quad (11)$$

onde:

k – constante de velocidade da reação;

P_{CH_4} – pressão parcial de metano;

P_{H_2O} – pressão parcial de água;

P_{H_2} – pressão parcial de hidrogênio;

P – pressão total;

K_{H_2O} – constante de adsorção da água;

b - quociente de reação dividido pela constante de equilíbrio;

$f(P_{H_2O}, P_{H_2})$ – polinômio em P_{H_2O} e P_{H_2} .

A Equação (11) inclui cinco constantes dependentes da temperatura.

Xu e Froment (1989) estabeleceram uma complexa equação em função do modelo de Langmuir-Hinshelwood, com base em 280 medidas usando um catalisador de Ni/MgAl₂O₄. Segundo Rostrup-Nielsen *et al.* (2002), essa expressão é restrita para uma estreita faixa de parâmetros: temperaturas de 500 – 575°C, pressões de 3 – 15 bar e razão molar de H₂O/CH₄ de 3 – 5. Entretanto, Soliman *et al.* (1988) utilizaram a mesma expressão para a simulação de reformadores industriais e obtiveram bons resultados para pressões superiores a 30 bar.

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos por Soliman *et al.* (1988) na forma de dois casos de estudo. O Caso 1 contém os resultados das simulações realizadas para as condições operacionais de Singh *et al.* (1979) e para reformador com queima lateral. Os valores de vazão de vapor, vazão de metano, temperatura do gás e pressão do gás obtidos na simulação são apresentados na Tabela 4, onde os mesmos são confrontados com os valores da planta industrial. Já o Caso 2 apresenta os resultados da simulação da planta de hidrogênio de Abou-Qir (Arábia Saudita), que contém reformador com queima no topo. Analogamente, a Tabela 5 apresenta os valores oriundos da simulação, bem como os valores da planta de Abou-Qir.

Caso 1: Reformador com queimadores laterais

Condições operacionais na entrada

Pressão: 34,4 atm
Temperatura: 727,4 K
Razão H₂O/CH₄: 4,46
Vazão de metano: 762,84 kmoles / h
Comprimento dos tubos: 12m
Número de tubos: 200
Diâmetro interno dos tubos: 0,0935 m

Tabela 4: Resultados da simulação para o Caso 1.

Variáveis	Planta*	Calculada*
<i>Vazão de vapor (kmol/h)</i>	2453,3	2493,6
<i>Vazão de metano (kmol/h)</i>	253,9	255,49
<i>Temperatura do gás (K)</i>	1038,55	1042,3
<i>Pressão do gás (bar)</i>	32,0	32,02

*FONTE: Adaptado de Soliman *et al* (1988).

Caso 2: Reformador com queimadores no topo

Condições operacionais na entrada

Pressão: 36,5 bar
Temperatura: 723 K
Razão H₂O/CH₄: 4,41
Vazão de metano: 1196 kmoles / h
Comprimento dos tubos: 12m
Número de tubos: 280
Diâmetro interno dos tubos: 0,1 m

Tabela 5: Resultados da simulação para o caso 2.

Variáveis	Planta	Calculada
<i>Vazão de vapor (kmol/h)</i>	4062,37	4076,72
<i>Vazão de metano (kmol/h)</i>	364,96	371,322
<i>Temperatura do gás (K)</i>	1056	1063
<i>Pressão do gás (bar)</i>	33,7	33,4

FONTE: Adaptado de Soliman *et al* (1988).

Tendo em vista os bons resultados obtidos por Soliman *et. al* (1988), o presente trabalho utilizou as equações de taxa propostas por Xu e Froment (1989) e, por este motivo, a descrição detalhada destas equações será apresentada no próximo capítulo.

II.3 – Tecnologias Relacionadas à Reação de Shift

A reação de *shift* foi citada na literatura pela primeira vez em 1888. No entanto, sua importância foi reconhecida apenas com o advento do desenvolvimento do processo Haber para a produção de amônia. Finalmente, em 1915, a reação foi incorporada pela primeira vez ao fluxograma de uma planta de amônia à base de carvão. Desde então, esta reação tem desempenhado um papel vital nos processos de produção de amônia e hidrogênio.

A presente seção abordará os aspectos relacionados à reação de *shift*. Serão apresentadas, primeiramente, informações sobre a reação, e em seguida, sobre o reator de *shift*.

II.3.1 – Reação de Shift

A reação de *shift* é moderadamente exotérmica, apresentando uma diferença de entalpia de $-41,1$ kJ/mol. Devido a isso, sua constante de equilíbrio diminui com o aumento da temperatura, sendo que baixas temperaturas e excesso de vapor favorecem altas conversões. Para processos adiabáticos, a conversão em um único leito catalítico é limitada termodinamicamente, pois o calor de reação aumenta a temperatura operacional e restringe a conversão atingida.

Nos anos 1950, a limitação termodinâmica do equilíbrio foi reduzida usando-se dois ou mais leitos de catalisadores de alta temperatura com resfriamento entre cada estágio. Dessa forma, foi possível diminuir a limitação termodinâmica desta reação e, conseqüentemente, alcançar níveis de monóxido de carbono inferiores a 1% na saída do reator. Cabe destacar que os catalisadores de alta temperatura são geralmente feitos de óxido de ferro promovido com cromo.

Uma melhoria significativa na conversão de monóxido de carbono foi obtida fazendo-se a operação em dois leitos catalíticos, de forma que a temperatura de entrada do segundo leito fosse a menor possível. Os catalisadores convencionais a base de ferro não são suficientemente ativos em temperaturas baixas, ao contrário dos catalisadores a base de cobre. Quando estes últimos são usados no segundo leito catalítico, pode-se obter concentrações de saída de monóxido de carbono na faixa de 0,1 a 0,3%. Os catalisadores à base de cobre são conhecidos como catalisadores de baixa temperatura. Condições operacionais típicas, incluindo as concentrações de saída de monóxido de carbono bem como as temperaturas dos leitos catalíticos para um sistema composto por um leito catalítico de alta temperatura seguido de um de baixa, estão apresentadas na Figura 13.

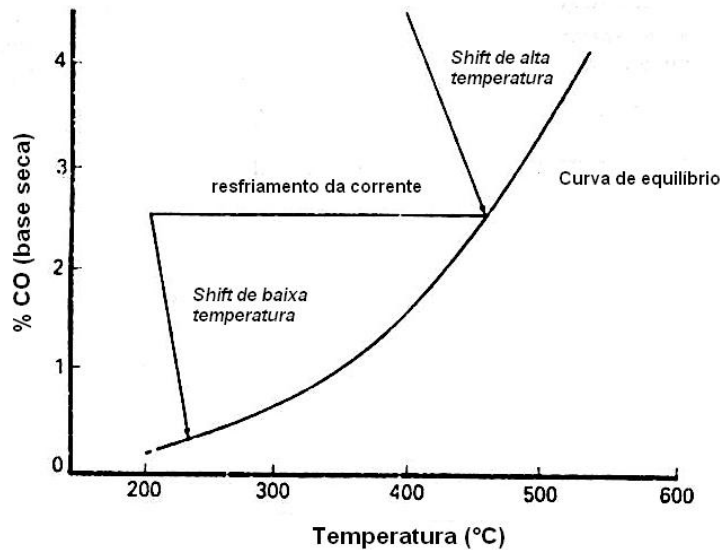


Figura 13: Variações típicas de nível de monóxido de carbono em leitos catalíticos de alta e baixa temperatura. (Twig, 1989)

Quando se usa um esquema reacional composto por um leito catalítico de alta temperatura seguido por um de baixa temperatura, torna-se necessário diminuir a temperatura do gás de processo na saída do conversor de *shift* de alta temperatura. Esta geralmente se encontra acima de 400°C e deve ser reduzida até aproximadamente 200°C, uma temperatura adequada para a corrente de entrada no leito de baixa temperatura. O resfriamento entre os leitos é normalmente feito através de trocadores de calor que, dependendo dos níveis de pressão de vapor da planta, podem ser usados para aquecer água de caldeira ou para gerar vapor. Cabe mencionar que, em alguns casos, a temperatura também pode ser reduzida injetando-se vapor ou condensado na corrente de gás de processo. Neste caso, a vida útil do catalisador de baixa temperatura pode ser diminuída devido a danos físicos causados pelas gotas de água ou devido à presença de impurezas na água que possam envenenar o catalisador.

Convém salientar que a reação de *shift* de alta temperatura é usada há mais de 70 anos com o intuito de maximizar a eficiência de produção de hidrogênio. As faixas operacionais de pressão variam desde a pressão atmosférica até a pressão de 80 bar, sendo que a composição do gás de entrada varia de 3 a 75% de monóxido de carbono (Twig, 1989).

II.3.2 – Reator de *Shift*

Existe uma grande variedade de desenhos e configurações de reatores de *shift* para plantas de amônia e hidrogênio. Entretanto, na prática, o processo é conduzido em dois leitos adiabáticos, sendo que cada um contém um tipo diferente de catalisador e opera a uma determinada temperatura. Algumas considerações em relação ao projeto de reatores de *shift* serão expostas a seguir.

Assim como em todos os reatores de leito fixo, deve-se incluir uma escotilha nos reatores de *shift*, de modo a permitir a inspeção do leito, assim como a carga e descarga do catalisador. Um bom distribuidor de gás deve estar situado na entrada do leito, de modo a minimizar o espaço necessário acima do leito catalítico e diminuir, portanto, o tamanho do reator. O distribuidor deve promover uma distribuição uniforme do gás e garantir também que o gás de entrada não perturbe o leito catalítico, o que causaria atrito entre os *pellets*, bem como altas quedas de pressão ao longo do leito. Além disso, uma placa perfurada deve ser fixada na tubulação de saída do reator com a finalidade de evitar o arraste de partículas de catalisador (Twigg, 1989).

Tanto os reatores de *shift* de alta temperatura quanto os de baixa devem conter termopares dentro do seu leito catalítico, de forma a monitorar os gradientes de temperatura ao longo da reação. Embora apenas um termopar seja suficiente para leitos de alta temperatura, recomenda-se o uso de dois termopares em leitos de baixa temperatura. Dessa forma, é possível obter dois perfis de temperatura em partes distintas do reator de baixa temperatura, sendo que a informação adicional que provém dos perfis pode ser muito útil. Por exemplo, uma diferença nos perfis de temperatura pode indicar uma má distribuição do gás ao longo do leito. A Figura 14 ilustra a configuração de um reator de *shift* de alta temperatura existente em uma planta industrial de amônia.

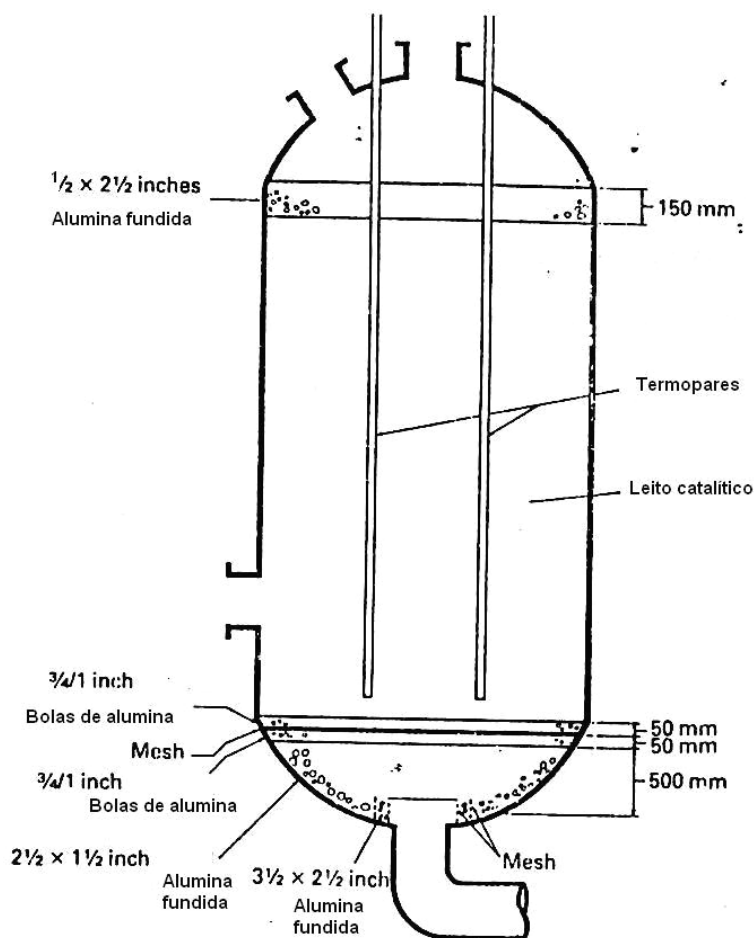


Figura 14: Configuração típica de um conversor de *shift*. (Twigg, 1989)

II.4 – Modelos Cinéticos para a Reação de Shift

Vários estudos cinéticos da reação de *shift* de alta temperatura foram feitos ao longo das últimas décadas. De fato, mais de vinte equações cinéticas diferentes foram propostas, sendo que as diferenças entre elas são mais evidentes no que diz respeito ao mecanismo reacional e ao efeito da pressão na taxa de reação. O motivo das grandes diferenças nas equações cinéticas obtidas foi atribuído tanto à presença de impurezas nos gases usados por diversos pesquisadores, quanto aos diversos níveis de limitação de transferência de massa e ao fato de que as medidas cinéticas foram obtidas, na maior parte das vezes, com reatores integrais cuja pressão de operação era aproximadamente igual à pressão atmosférica.

Os experimentos realizados por Temkin (1979) para a determinação da taxa de reação utilizaram um catalisador que continha 93% de Fe_2O_3 e 7% de Cr_2O_3 antes da redução. A área de superfície específica medida ao término dos experimentos cinéticos foi de aproximadamente $20 \text{ m}^2/\text{g}$. Nestas condições, a densidade do leito era de $1,37 \text{ g/cm}^3$ e o tamanho dos grãos de catalisador variavam entre 0,5 e 1 mm. Os experimentos foram realizados a pressão atmosférica e nas temperaturas de 390, 420 e 483°C .

Podolski *et al.* (1974) realizaram experimentos em um reator com reciclo e usaram técnicas estatísticas para discriminar modelos rivais. Eles também reexaminaram alguns dados previamente publicados e concluíram que somente os modelos de Langmuir-Hinshelwood e o da lei de potência poderiam descrever todos os resultados experimentais (Twig, 1989).

Singh *et al.* (1977) propuseram um modelo cinético para a reação de *shift* que deve ser usado para altas relações vapor d'água/monóxido de carbono, temperaturas inferiores a 500°C e pressão atmosférica.

A descrição detalhada dos modelos cinéticos para reação de *shift* será tratada no próximo capítulo deste trabalho.

CAPÍTULO III – MODELAGEM MATEMÁTICA

Este capítulo apresentará o desenvolvimento matemático utilizado na simulação do processo de reforma a vapor do gás natural, bem como os modelos cinéticos utilizados. Cabe salientar que o escopo deste trabalho incluiu apenas a simulação do reformador primário seguido do reator de *shift* de alta temperatura.

III.1 – Modelo Cinético para a Reforma Primária

Esta seção abordará a modelagem das taxas de reação propostas por Xu e Froment (1989) para as reações envolvidas na reforma primária.

III.1.1 – Modelo de Xu e Froment

Xu e Froment (1989) desenvolveram um modelo cinético para as taxas de reações do processo de reforma a vapor a partir de experimentos realizados em um reator tubular. O estudo da reforma a vapor foi realizado com partículas de catalisadores de diâmetro entre 0,17 e 0,25 x 10⁻³ m, razões molares de H₂O/CH₄ entre 1 e 5 e razão de H₂/CH₄ igual a 1,25. A pressão total e a temperatura sofreram variações de 3 a 15 bar e 500 a 575°C, respectivamente. A reação de *shift* e a metanação foram estudadas com o mesmo catalisador sob as seguintes faixas de condições: razão molar de H₂/CO₂ de 0,5 – 1, temperaturas de 300 – 400 °C e pressões de 3 – 10 bar. No total, foram realizados 280 experimentos.

Apesar de vários esquemas reacionais terem sido desenvolvidos, apenas dois esquemas mostraram-se como alternativas viáveis. Xu e Froment (1989) basearam-se nas suas próprias observações e em dados da literatura para enumerar as considerações que foram usadas no desenvolvimento dos esquemas reacionais. Estas considerações são as seguintes:

- (i) A reação da água com átomos da superfície do níquel resulta em oxigênio adsorvido e hidrogênio gasoso;
- (ii) Metano é adsorvido na superfície do níquel e, a seguir, reage com o oxigênio adsorvido ou é dissociado, formando radicais, tais como CH₃ – L, CH₂ – L, CH – L e C – L (onde L é o sítio ativo na superfície do níquel);
- (iii) A concentração dos radicais de carbono é muito menor do que a concentração dos sítios ativos;
- (iv) O oxigênio adsorvido e os radicais de carbono reagem para formar L – CH₂O e L – CHO ou L – CO e L – CO₂;
- (v) O hidrogênio formado é transferido diretamente para a fase gasosa e/ou o hidrogênio gasoso está em equilíbrio com H – L ou H₂ – L;
- (vi) Todos os esquemas reacionais possuem uma reação limitante.

As Figuras 15 e 16 apresentam, respectivamente, dois esquemas cinéticos para representar a reforma primária, a saber Esquemas I e II. O Esquema I inclui a formação paralela de CO e CO₂ a partir do CH₄ adsorvido e dos radicais derivados dele. Já o Esquema II inclui mecanismos que consideram a formação paralela de CO e CO₂ a partir de CHO – L, uma espécie que não está presente no Esquema I.

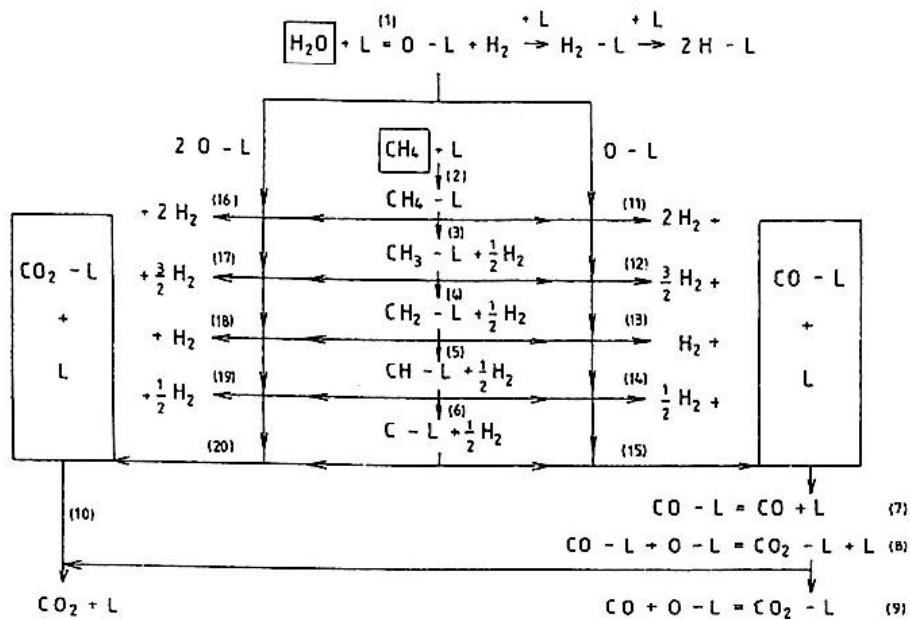


Figura 15: Esquema reacional I. (Xu e Froment, 1989)

Uma análise termodinâmica dos esquemas reacionais revela que aqueles onde o CO_2 é gerado a partir de CO , assim como aqueles onde CO e CO_2 são formados diretamente a partir do metano são improváveis. Desta forma, dependendo das reações limitantes, 21 conjuntos de taxas de reações podem ser gerados a partir dos Esquemas I e II.

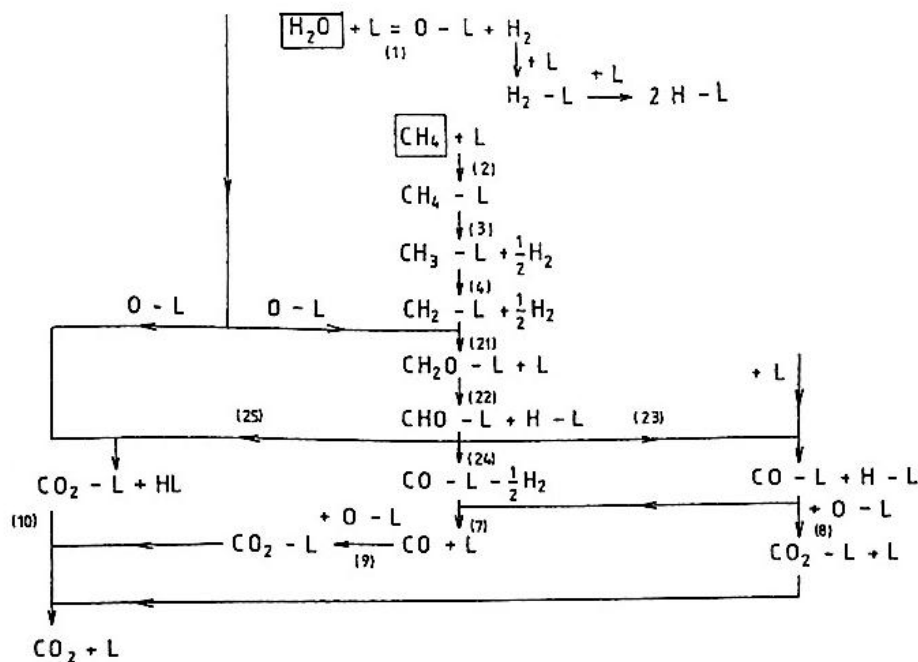


Figura 16: Esquema reacional II. (Xu e Froment, 1989)

Xu e Froment (1989) escolheram trabalhar com o Esquema II. A partir das etapas limitantes deste esquema, as expressões das taxas de reação foram, então, desenvolvidas em termos da concentração das espécies adsorvidas. Estas concentrações foram eliminadas através de relações de equilíbrio de Langmuir e de balanços nos sítios ativos, incluindo tanto os sítios livres, quanto os ocupados por espécies adsorvidas. Este procedimento gerou equações de taxa que são função da pressão parcial da fase gasosa acessível e cujo denominador está relacionado com a adsorção das espécies reacionais. Assumindo-se que as três reações globais ocorrem nos mesmos sítios ativos, o denominador da expressão da taxa de reação é igual para as três reações. O esquema triangular formado pelas três reações globais está apresentado na Figura 17.

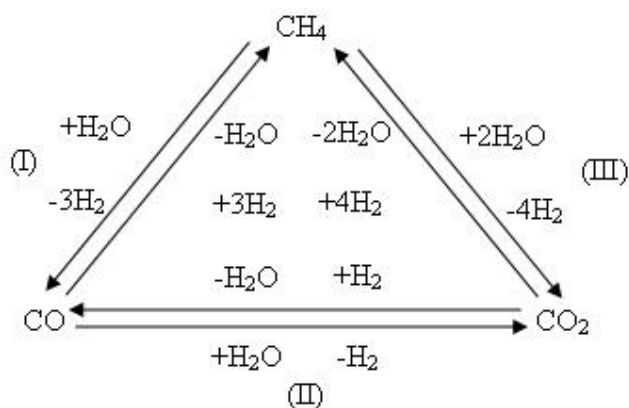
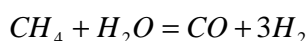


Figura 17: Esquema reacional triangular global. (Xu e Froment, 1989)

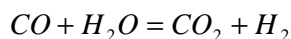
As taxas de reação para as reações I, II e III são apresentadas a seguir.

Para a reação I:



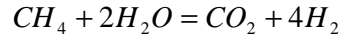
$$r_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(\frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{K_1} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1} \right) \quad [\text{kmol/kgcat}\cdot\text{h}] \quad (12)$$

Para a reação II:



$$r_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(\frac{P_{CO} P_{H_2O}}{K_2} - \frac{P_{H_2} P_{CO_2}}{K_2} \right) \quad [\text{kmol/kgcat}\cdot\text{h}] \quad (13)$$

Para a reação III:



$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{P_{H_2}^{3,5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{K_3} \right)}{DEN^2} \quad [\text{kmol/kgcat}\cdot\text{h}] \quad (14)$$

onde:

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

k_1 , k_2 e k_3 – constantes de velocidade da reação [unidades na Tabela 6];

K_1 e K_3 – constantes de equilíbrio das reações I e III [bar^2];

K_2 – constante de equilíbrio da reação II [adimensional];

K_{CO} , K_{H_2} , K_{CH_4} , K_{H_2O} – constantes de adsorção [unidades na Tabela 7];

P_i – pressão parcial do componente i [bar].

As taxas de reação para a formação de CO e CO₂ ou para o consumo de metano na reforma por vapor podem ser obtidas a partir de:

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (15)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (16)$$

$$r_{CH_4} = r_1 + r_3 \quad (17)$$

As constantes de velocidade das reações I, II e III, bem como as constantes de adsorção, foram determinadas utilizando-se um catalisador parcialmente desativado e estão apresentadas na Tabela 6 e na Tabela 7, respectivamente. Esse catalisador foi conseguido a partir do pré-tratamento de um catalisador novo e a metodologia deste pré-tratamento está descrita em Xu e Froment (1989).

Tabela 6: Equações para as constantes de velocidades das reações I, II e III.

Constantes de velocidade da reação	Equações dependentes da temperatura
k_1 ($\text{kmol} \cdot \text{bar}^{0,5} \cdot \text{kgcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$4,225 \times 10^{15} \exp(-240,1/RT)$
k_2 ($\text{kmol} \cdot \text{kgcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$1,995 \times 10^6 \exp(-67,1/RT)$
k_3 ($\text{kmol} \cdot \text{bar}^{0,5} \cdot \text{kgcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$)	$1,020 \times 10^{15} \exp(-243,9/RT)$

* Energias de ativação em kJ/mol.

Tabela 7: Equações para as constantes de adsorção.

Constantes de adsorção	Equações dependentes da temperatura
$K_{CO} (bar^{-1})$	$8,23 \times 10^{-5} \exp(70,65/RT)$
$K_{H_2} (bar^{-1})$	$6,12 \times 10^{-9} \exp(82,90/RT)$
$K_{CH_4} (bar^{-1})$	$6,65 \times 10^{-4} \exp(38,28/RT)$
K_{H_2O}	$1,77 \times 10^5 \exp(-88,68/RT)$

* Entalpias de adsorção em kJ/mol.

III.2 – Modelagem do Reformador Primário

O balanço de massa de cada componente no reformador primário é dado pelas seguintes expressões (Froment e Bischoff, 1990):

Para o metano:

$$\frac{dx_{CH_4}}{dz} = \Omega \frac{r_B h_{CH_4} R_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (18)$$

Para a água:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dz} = \Omega \frac{r_B h_{H_2O} R_{H_2O}}{F_{CH_4}^0} \quad (19)$$

Para o dióxido de carbono:

$$\frac{dx_{CO_2}}{dz} = \Omega \frac{r_B h_{CO_2} R_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (20)$$

Para o hidrogênio:

$$\frac{dx_{H_2}}{dz} = \Omega \frac{r_B h_{H_2} R_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (21)$$

Para o monóxido de carbono:

$$\frac{dx_{CO}}{dz} = \Omega \frac{r_B h_{CO} R_{CO}}{F_{CH_4}^0} \quad (22)$$

onde:

x_i – conversão do componente i [adimensional];

z – comprimento do tubo [m];

Ω – área transversal dos tubos do reformador [m²];

ρ_B – densidade *bulk* do catalisador [kg/m³];

η_i – efetividade do componente i [adimensional];

R_i – taxa de reação para o componente i [kmol/kgcat·h];

$F_{CH_4}^0$ – vazão de entrada de metano por tubo do reformador [kmol/h].

A conversão de cada componente foi definida da seguinte maneira (Soliman *et al.*, 1988):

Para o metano:

$$x_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - n_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (23)$$

Para a água:

$$x_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}^0 - n_{H_2O}}{F_{CH_4}^0} \quad (24)$$

Para o dióxido de carbono:

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} - F_{CO_2}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (25)$$

Para o hidrogênio:

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2} - F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (26)$$

Para o monóxido de carbono:

$$x_{CO} = \frac{n_{CO} - F_{CO}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (27)$$

onde:

F_i^0 – vazão de entrada do componente i por tubo do reformador [kmol/h];

n_i – vazão do componente i em um determinado ponto do reformador [kmol/h].

Para a modelagem do reformador primário, foram utilizadas as equações de taxa de reação (r_1 , r_2 e r_3) propostas por Xu e Froment (1989) e cujas expressões foram previamente apresentadas na Seção III.1.1. Desta forma, as taxas de reação de cada componente são obtidas através das seguintes equações:

Para o metano:

$$R_{CH_4} = r_1 + r_3 \quad (28)$$

Para a água:

$$R_{H_2O} = r_1 + r_2 + 2r_3 \quad (29)$$

Para o dióxido de carbono:

$$R_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (30)$$

Para o hidrogênio:

$$R_{H_2} = 3r_1 + r_2 + 4r_3 \quad (31)$$

Para o monóxido de carbono:

$$R_{CO} = r_1 - r_2 \quad (32)$$

O balanço de energia no reformador primário é dado pela seguinte expressão (Froment e Bischoff, 1990):

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{c_p u_s} \left[r_B (\sum (-\Delta H_i) r_i h_i) - 4 \frac{U}{d_i} (T - T_r) \right] \quad (33)$$

onde:

T – temperatura da mistura reacional em um determinado ponto do reformador [K];

c_p – capacidade calorífica da mistura reacional [kJ/kg·K];

u_s – velocidade superficial mássica [kg/m²·h];

ΔH_i – variação de entalpia das reações I, II e III [kJ/kmol];

r_i – taxa das reações I, II e III [kmol/kgcat·h];

η_i – fator de efetividade da reação i [adimensional];

U – coeficiente global de transferência de calor [kJ/m²·h·K];

d_i – diâmetro interno dos tubos do reformado [m];

T_r – temperatura das redondezas [K].

Considerando-se comportamento de gás ideal para a mistura reacional, as variações de entalpia de cada reação foram calculadas da seguinte maneira:

$$\Delta H_i = \Delta H_i^{298} + \int_{298}^T \Delta c_{p_i} dT \quad [\text{kJ/kmol}] \quad (34)$$

onde:

ΔH_i^{298} – variação da entalpia da reação i na temperatura de 298 K.

A variação de capacidade calorífica para cada reação (I, II e III) pode ser calculada a partir da seguinte equação:

$$\Delta c_{p_i} = \sum a(c_p)_{\text{produtos}} - \sum b(c_p)_{\text{reagentes}} \quad [\text{kJ/kmol·K}] \quad (35)$$

onde:

a – coeficiente estequiométrico dos produtos;

b – coeficiente estequiométrico dos reagentes.

As constantes de equilíbrio das reações I, II e III podem ser determinadas através da seguinte equação:

$$\ln \left(\frac{K_i}{K_i^{298}} \right) = \int_{298}^T \frac{\Delta H_i}{RT^2} dT \quad (36)$$

onde:

$$\ln(K_i^{298}) = -\frac{\Delta G_i^0}{RT}$$

ΔG_i^0 – energia livre de formação de Gibbs [kJ/kmol];

R – constante universal dos gases [J/mol·K].

A Tabela 8 apresenta os valores de ΔH_i^{298} e ΔG_i^{298} para os componentes envolvidos na reforma a vapor do gás natural, enquanto que a Tabela 9 apresenta as expressões de c_p para os mesmos componentes.

Tabela 8: Valores de entalpia de formação e energia livre de formação.

Componente	Entalpia de formação a 298 K (kcal/mol)	Energia livre de formação a 298 K (kcal/mol)
CH ₄	-17,889	-12,140
H ₂ O	-57,7979	-54,6351
H ₂	0	0
CO ₂	-94,052	-94,260
CO	-26,416	-32,808

FONTE: Perry (1997).

Tabela 9: Coeficientes da equação cúbica para c_p .

$$c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \text{ [kJ / kmol.K]}$$

Componente	A	B	C	D
CH ₄	19,247	5,212x10 ⁻²	1,197x10 ⁻⁵	-1,131x10 ⁻⁸
H ₂ O	32,236	1,923x10 ⁻³	1,055x10 ⁻⁵	-3,596x10 ⁻⁹
H ₂	27,138	9,272x10 ⁻³	-1,381x10 ⁻⁵	7,644x10 ⁻⁹
CO ₂	19,791	7,342x10 ⁻²	-5,601x10 ⁻⁵	1,715x10 ⁻⁸
CO	30,863	-1,285x10 ⁻²	2,789x10 ⁻⁵	-1,271x10 ⁻⁸

FONTE: Froment e Bischoff (1990)

O coeficiente global de transferência de calor foi estimado a partir da seguinte equação (Xu e Froment, 1989):

$$\frac{1}{U} = \frac{d_i}{2\lambda_{st}} \ln\left(\frac{d_e}{d_i}\right) + \frac{1}{\alpha_i} \quad (37)$$

onde:

d_i – diâmetro interno dos tubos do reformador [m];

d_e – diâmetro externo dos tubos do reformador [m];

λ_{st} – condutividade térmica dos tubos do reformador [kJ/m·h·K];

α_i – coeficiente convectivo de transferência de calor [kJ/m²·h·K].

Cabe a ressalva de que, devido à dificuldade de encontrar valores de U (coeficiente global de transferência de calor) e η (fator de efetividade) para o reformador primário, os mesmos foram estimados a partir de dados encontrados na literatura. No caso do coeficiente global de transferência de calor, estimou-se um valor para o coeficiente convectivo de modo que o valor de U encontrado fosse o mais próximo possível de

valores típicos (Perry, 1997) para o processo em questão. Já o valor do fator de efetividade foi considerado constante ao longo do reformador e estimado a partir do gráfico apresentado na Figura 9.

È importante destacar que a temperatura da parede externa do tubo (T_r) corresponde ao perfil de temperatura da parede externa dos tubos do reformador, apresentado na Figura 7, que varia de acordo com o tipo de aquecimento do processo. As expressões de T_r foram obtidas através de um ajuste das curvas de perfil de temperatura apresentadas na Figura 7.

Para a queima no topo, temos que:

$$T_r = -0,0388z^4 + 1,3631z^3 - 16,461z^2 + 75,05z + 1062,9 \quad [\text{K}] \quad (38)$$

$$R^2 = 0,9995$$

Para a queima lateral, temos que:

$$T_r = -1,8241z^2 + 38,536z + 973,19 \quad [\text{K}] \quad (39)$$

$$R^2 = 1$$

Isto posto, o seguinte sistema de equações diferenciais foi resolvido pelo simulador desenvolvido utilizando-se o método de resolução numérica de Runge-Kutta com passo automático e acurácia monitorada (*Numerical Recipes in C++*):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_{CH_4}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{CH_4} R_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \\ \frac{dx_{H_2O}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{H_2O} R_{H_2O}}{F_{CH_4}^0} \\ \frac{dx_{CO_2}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{CO_2} R_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \\ \frac{dx_{H_2}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{H_2} R_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \\ \frac{dx_{CO}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{CO} R_{CO}}{F_{CH_4}^0} \\ \frac{dT}{dz} = \frac{1}{c_p u_s} \left[\mathbf{r}_B (\sum (-\Delta H_i) r_i \mathbf{h}_i) - 4 \frac{U}{d_i} (T - T_r) \right] \end{array} \right.$$

Com as seguintes condições iniciais:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{CH_4}^0 = x_{H_2O}^0 = x_{CO_2}^0 = x_{H_2}^0 = x_{CO}^0 = 0 \\ T^0 = T_{\text{entrada no reformador}} \end{array} \right.$$

III.3 – Modelos Cinéticos para a Reação de Shift

Três dos principais modelos de taxa de reação disponíveis na literatura para a reação de *shift* serão brevemente abordados nesta seção. Maior ênfase será dada ao modelo de Temkin (1979), já que este foi o modelo utilizado no presente trabalho.

III.3.1 – Modelo de Temkin

A taxa da reação de *shift* a alta temperatura obtida por Temkin (1979) é expressa em termos do volume do CO (medido a 0°C e 760 mmHg) que reage por segundo numa unidade de volume de leito catalítico e é dada pela seguinte expressão:

$$r = \frac{k \left(P_{H_2O} \cdot P_{CO} - \frac{1}{K} P_{CO_2} \cdot P_{H_2} \right)}{A \cdot P_{H_2O} + P_{CO_2}} \quad (40)$$

onde:

k – constante de taxa expressa em $s^{-1} \text{atm}^{-1}$. Sua dependência com a temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$\log k = - \left(\frac{34000}{4,57T} \right) + 10,3 \quad (41)$$

A – constante adimensional do modelo. Sua dependência com a temperatura é dada pela seguinte expressão:

$$\log A = - \left(\frac{8800}{4,57T} \right) + 2,31 \quad (42)$$

K – constante de equilíbrio da reação [adimensional];

P_i – pressão parcial do componente i [atm].

III.3.2 – Modelo de Singh e Saraf

A taxa de reação de Singh *et al.* (1977) para a reação de *shift* de alta temperatura possui dimensão de mol/g·h e é dada pela seguinte expressão:

$$r = 2,32 \times 10^{13} (x_{CO} - x_{CO}^*) \exp\left(\frac{-27760}{RT}\right) \quad (43)$$

onde:

x_{CO} – fração molar do CO;

x_{CO}^* – fração molar do CO no equilíbrio.

III.3.3 – Modelo de Podolski e Kim

Podolski et al. (1974) propuseram uma expressão para a taxa da reação de *shift* de alta temperatura com dimensão de mol/g·h dada pela seguinte expressão:

$$r = \frac{k \cdot K_{CO} \cdot K_{H_2O} \left(P_{CO} \cdot P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{K} \right)}{\left(1 + K_{CO} \cdot P_{CO} + K_{H_2O} \cdot P_{H_2O} + K_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \right)^2} \quad (44)$$

As constantes cinéticas são dadas por:

$$k = \exp\left(-\frac{29364}{1,987T} + \frac{40,32}{1,987}\right) \quad (45)$$

$$K_{CO} = \exp\left(\frac{3064}{1,987T} - \frac{6,74}{1,987}\right) \quad (46)$$

$$K_{H_2O} = \exp\left(-\frac{6212}{1,987T} + \frac{12,77}{1,987}\right) \quad (47)$$

$$K_{CO_2} = \exp\left(\frac{1252}{1,987T} - \frac{18,45}{1,987}\right) \quad (48)$$

III.4 – Modelagem do Reator de Shift

O balanço de massa de cada componente no reator de *shift* é dado pelas equações apresentadas a seguir.

Para o monóxido de carbono:

$$\frac{dx_{CO}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \cdot \mathbf{h}_{CO} R_{CO}}{F_{CO}^0} \quad (49)$$

Para a água:

$$\frac{dx_{H_2O}}{dz} = \Omega \frac{r_B h_{H_2O} R_{H_2O}}{F_{CO}^0} \quad (50)$$

Para o dióxido de carbono:

$$\frac{dx_{CO_2}}{dz} = \Omega \frac{r_B h_{CO_2} R_{CO_2}}{F_{CO}^0} \quad (51)$$

Para o hidrogênio:

$$\frac{dx_{H_2}}{dz} = \Omega \frac{r_B h_{H_2} R_{H_2}}{F_{CO}^0} \quad (52)$$

onde:

x_i – conversão do componente i [adimensional];

z – comprimento do reator [m];

Ω – área transversal do reator [m²];

ρ_B – densidade *bulk* do catalisador [kg/m³];

η_i – efetividade do componente i [adimensional];

R_i – taxa de reação para o componente i [kmol/kgcat-h];

F_{CO}^0 – vazão de entrada de monóxido de carbono no reator [kmol/h].

A conversão de cada componente foi definida como segue:

Para o monóxido de carbono:

$$x_{CO} = \frac{F_{CO}^0 - n_{CO}}{F_{CO}^0} \quad (53)$$

Para a água:

$$x_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}^0 - n_{H_2O}}{F_{CO}^0} \quad (54)$$

Para o dióxido de carbono:

$$x_{CO_2} = \frac{n_{CO_2} - F_{CO_2}^0}{F_{CO}^0} \quad (55)$$

Para o hidrogênio:

$$x_{H_2} = \frac{n_{H_2} - F_{H_2}^0}{F_{CO}^0} \quad (56)$$

onde:

F_i^0 – vazão de entrada do componente i no reator [kmol/h];

n_i – vazão do componente i em um determinado ponto do reator [kmol/h].

Para a modelagem do reator de *shift*, foi utilizada a equação de taxa de reação (r) de Temkin (1979), cuja expressão foi previamente apresentada na seção III.3.1. Desta forma, as taxas de reação de cada componente são obtidas através das seguintes equações:

Para o monóxido de carbono:

$$R_{CO} = r \quad (57)$$

Para a água:

$$R_{H_2O} = r \quad (58)$$

Para o dióxido de carbono:

$$R_{CO_2} = r \quad (59)$$

Para o hidrogênio:

$$R_{H_2} = r \quad (60)$$

O balanço de energia no reator de *shift* é dado pela seguinte expressão (Froment e Bischoff, 1990):

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{c_p u_s} \left[\mathbf{r}_B (\sum (-\Delta H_i) r_i \eta_i) - 4 \frac{U}{d_i} (T - T_r) \right] \quad (61)$$

onde:

T – temperatura da mistura reacional em um determinado ponto do reator [K];

c_p – capacidade calorífica da mistura reacional [kJ/kg·K];

u_s – velocidade superficial mássica [kg/m²·h];

ΔH_i – variação de entalpia da reação de *shift* [kJ/kmol];

r_i – taxa da reação de *shift* [kmol/kgcat·h];

η_i – efetividade da reação de *shift* [adimensional];

U – coeficiente global de transferência de calor [kJ/m²·h·K];

d_i – diâmetro interno do reator [m];

T_r – temperatura das redondezas [K].

As variações de entalpia, as capacidades caloríficas, o coeficiente de transferência de calor e a constante de equilíbrio da reação de *shift* foram calculados de maneira análoga à modelagem do reformador primário.

Cabe salientar que o valor da efetividade foi considerado constante ao longo do reator e estimado a partir dos resultados experimentais apresentados por Twigg (1989).

É importante destacar que a temperatura das redondezas (T_r) corresponde à temperatura da camisa do reator de *shift*, que é constante em todo o comprimento do reator.

Desta forma, o seguinte sistema de equações diferenciais foi resolvido pelo simulador desenvolvido utilizando-se o método de resolução numérica de Runge-Kutta com passo automático e acurácia monitorada (*Numerical Recipes in C++*):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dx_{CO}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{CO} R_{CO}}{F_{CO}^0} \\ \frac{dx_{H_2O}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{H_2O} R_{H_2O}}{F_{CO}^0} \\ \frac{dx_{CO_2}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{CO_2} R_{CO_2}}{F_{CO}^0} \\ \frac{dx_{H_2}}{dz} = \Omega \frac{\mathbf{r}_B \mathbf{h}_{H_2} R_{H_2}}{F_{CO}^0} \\ \frac{dT}{dz} = \frac{1}{c_p u_s} \left[\mathbf{r}_B (\sum (-\Delta H_i) r_i \mathbf{h}_i) - 4 \frac{U}{d_i} (T - T_r) \right] \end{array} \right.$$

Com as seguintes condições iniciais:

$$\left\{ \begin{array}{l} x_{CO}^0 = x_{H_2O}^0 = x_{CO_2}^0 = x_{H_2}^0 = 0 \\ T^0 = T_{\text{entrada no shift}} \end{array} \right.$$

CAPÍTULO IV – SIMULADOR SMR-SIM

O simulador desenvolvido no presente trabalho recebeu o nome de SMR-SIM (*Steam Methane Reforming – Simulator*). O mesmo foi implementado utilizando-se a linguagem de programação C/C++ do Microsoft Visual Studio.NET versão 7.1. O sistema de interface com o usuário fez uso da biblioteca IUP/LED, desenvolvida pelo Tecgraf (PUC-Rio). Os métodos numéricos utilizados na resolução dos sistemas de equações diferenciais de primeira ordem foram obtidos a partir de *Numerical Recipes in C++*.

Este capítulo apresentará uma descrição do simulador desenvolvido neste trabalho. Os componentes do *software* serão apresentados, seguidos de um breve manual de uso do simulador.

IV.1 – Componentes do Simulador

Ao executar o simulador, a janela principal, ilustrada na Figura 18, será aberta. Ela estará preenchida com um conjunto de valores *default* de condições operacionais. A janela principal é composta por três campos de preenchimento de dados: *Condições Operacionais*, *Dados do Reformador Primário* e *Dados do Reator de Shift*. Além disso, a janela apresenta dois *canvas* onde serão traçadas os perfis de conversão e temperatura ao longo do reformador e do reator de *shift*, bem como os botões *Simular* e *Fechar* (Figura 19).

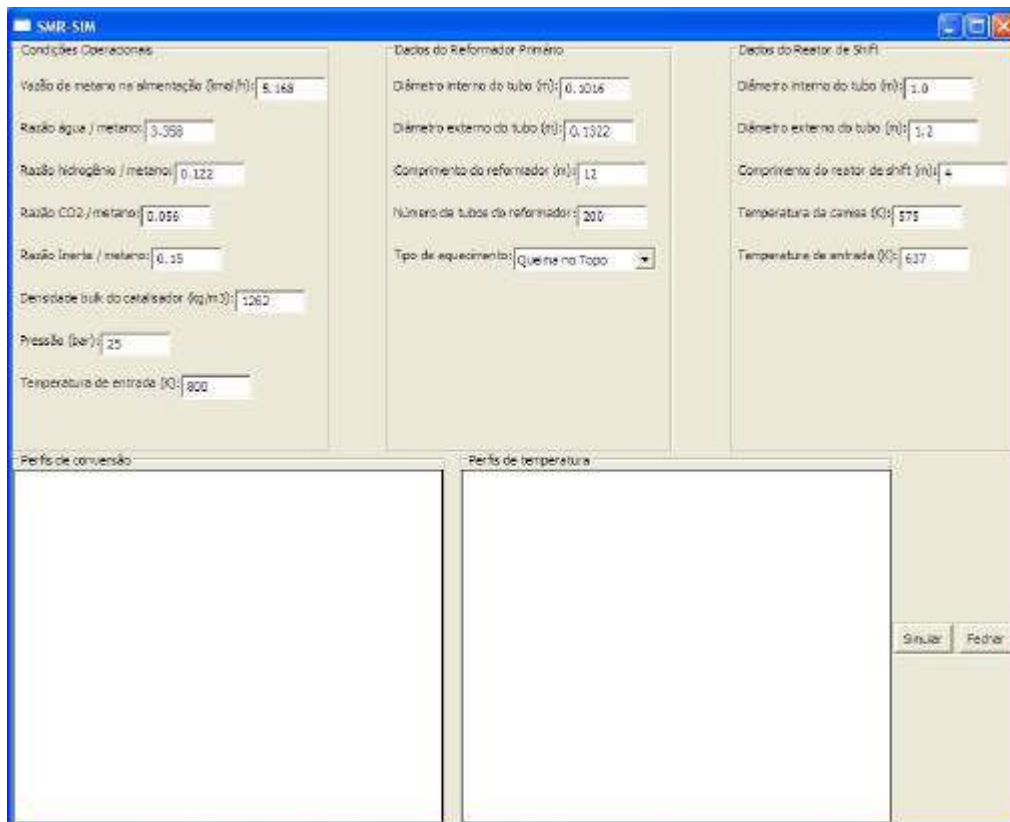


Figura 18: Janela principal do simulador SMR-SIM.

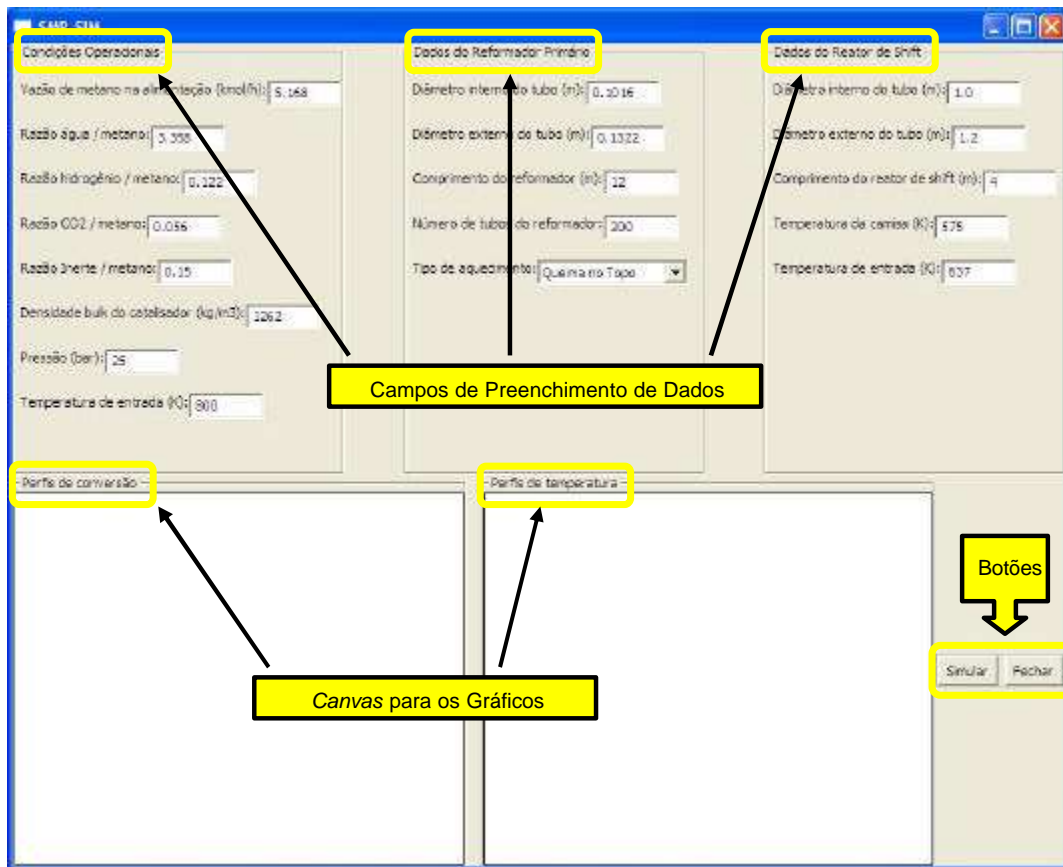


Figura 19: Componentes da janela principal.

IV.1.1 – Campos de preenchimento de dados

Conforme mencionado anteriormente, a tela consiste de três campos de preenchimento de dados, que serão descritos a seguir.

Condições Operacionais

Neste campo, o usuário pode preencher as condições operacionais na entrada do reformador primário. Estas são:

- *Vazão de metano na alimentação:* vazão de entrada de metano em cada tubo do reformador primário [kmol/h];
- *Razão água/metano:* relação molar entre a quantidade de vapor d'água e de metano na carga do reformador;
- *Razão hidrogênio/metano:* relação molar entre a quantidade de hidrogênio e de metano na carga do reformador;
- *Razão CO₂/metano:* relação molar entre a quantidade de dióxido de carbono e de metano na carga do reformador;
- *Razão inerte/metano:* relação molar entre a quantidade de inerte e de metano na carga do reformador;
- *Densidade bulk do catalisador:* massa de catalisador por volume do leito [kg/m³];
- *Pressão:* pressão de operação da unidade simulada [bar];

- *Temperatura*: temperatura da corrente de entrada no reformador primário [K].

Dados do Reformador Primário

Neste campo, o usuário pode preencher as características físicas do reformador primário, assim como escolher o tipo de aquecimento. Os campos disponíveis para preenchimento são:

- *Diâmetro interno do tubo*: diâmetro interno dos tubos do reformador [m];
- *Diâmetro externo do tubo*: diâmetro externo dos tubos do reformador [m];
- *Comprimento do reformador*: comprimento dos tubos do reformador [m];
- *Número de tubos do reformador*: quantidade de tubos presentes no interior do reformador [adimensional]
- *Tipo de aquecimento*: Queima no Topo (queimadores localizados no topo do reformador) e Queima Lateral (queimadores localizados ao longo do comprimento do reformador).

Dados do Reator de Shift

Neste campo, o usuário pode preencher as propriedades físicas do reator de *shift*. Os campos disponíveis para preenchimento são:

- *Diâmetro interno do tubo*: diâmetro interno do reator [m];
- *Diâmetro externo do tubo*: diâmetro externo do reator [m];
- *Comprimento do reator de shift*: comprimento do reator de *shift* [m];
- *Temperatura da camisa*: temperatura do fluido que circula na camisa do reator de *shift* [K];
- *Temperatura de entrada*: temperatura da corrente de entrada no reator [K].

IV.2 – Procedimento para Simulação

Há duas opções de simulação: o usuário pode simular as condições default apresentadas na tela ou pode personalizar sua simulação. Caso deseje simular condições operacionais diferentes das apresentadas na tela, o usuário deve clicar no campo que deseja modificar, apagar o valor atual e digitar o valor desejado.

O campo *Tipo de Aquecimento* merece especial atenção. Para selecionar o tipo de aquecimento do reformador primário, deve-se clicar na seta ao lado do campo *Tipo de Aquecimento* e escolher, dentre as opções apresentadas, o tipo desejado.

Após o preenchimento de todos os campos e a seleção do tipo de aquecimento, o usuário deve clicar no botão *Simular* para iniciar a simulação do processo. Em qualquer momento, o usuário pode encerrar o aplicativo clicando no botão *Fechar*.

IV.3 – Apresentação dos Resultados da Simulação

Ao término do processamento dos dados, os resultados da simulação serão apresentados através dos perfis de conversão e temperatura, traçados nos *canvas*, bem como através de uma tabela de valores finais, apresentada em uma janela *pop-up*.

É importante salientar que, para que o usuário consiga efetuar novamente qualquer comando na janela principal, será necessário, primeiramente, fechar a janela de resultados.

A Figura 20 ilustra os gráficos obtidos após uma simulação, enquanto que a Figura 21 apresenta a janela de resultados finais.

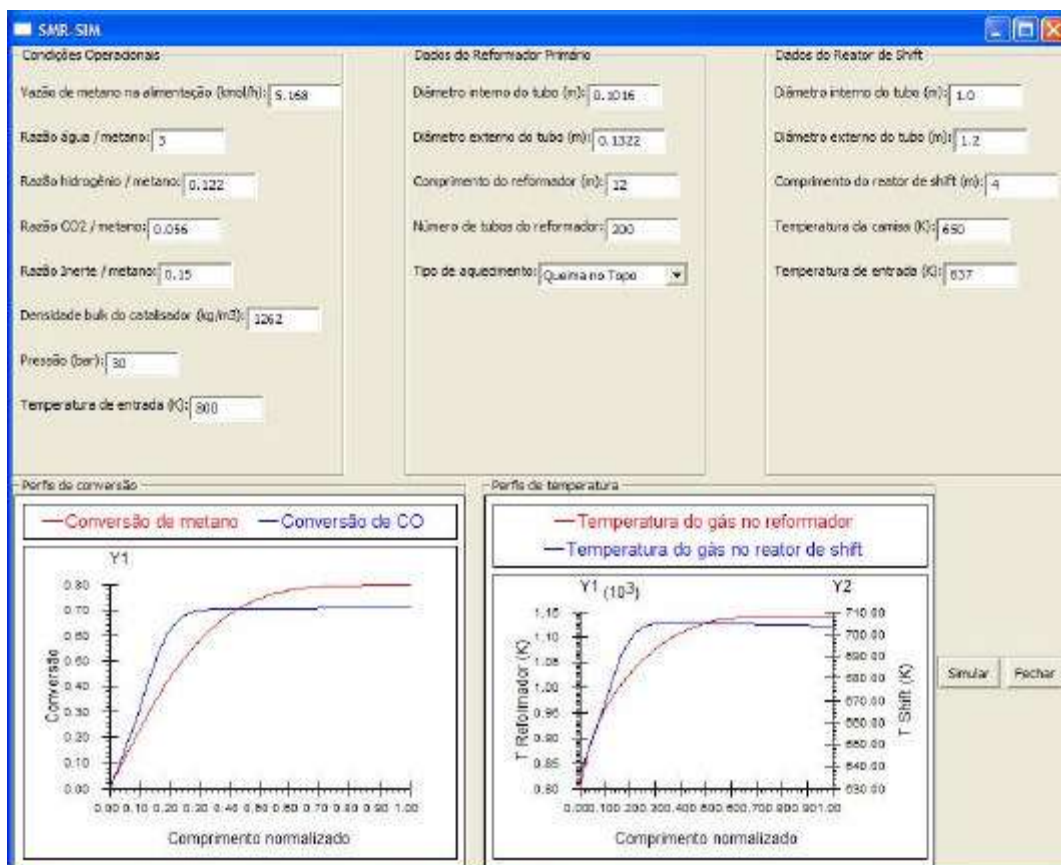


Figura 20: Perfis de conversão e temperatura obtidos em uma simulação.

The 'Resultados Finais' window displays the following data:

Conversão de metano	0.797
T reformador (K)	1142.5
Relação H ₂ /CO	5.2
Relação H ₂ O/CO	3.6
Conversão de CO	0.707
T shift (K)	703.7
Relação H ₂ /CO final	20.0
Vazão total de H ₂ (kmol/h)	3259.1

Figura 21: Janela de Resultados Finais.

Convém salientar que os perfis apresentados na cor vermelha correspondem à conversão de metano e temperatura da corrente gasosa ao longo do comprimento do reformador

primário. Já os perfis apresentados na cor azul referem-se de maneira análoga ao reator de *shift*.

A tabela de resultados finais apresenta os valores dos seguintes dados de processo:

- *Conversão de metano*: conversão de metano na saída do reformador;
- *T reformador*: temperatura da corrente gasosa na saída do reformador [K];
- *Relação H_2/CO* : razão entre hidrogênio e monóxido de carbono na corrente gasosa que deixa o reformador;
- *Relação H_2O/CO* : razão entre vapor d'água e monóxido de carbono na corrente gasosa que deixa o reformador;
- *Conversão de CO*: conversão de monóxido de carbono na saída do reator de *shift*;
- *T shift*: temperatura da corrente gasosa na saída do reator de *shift* [K];
- *Relação H_2/CO final*: razão entre hidrogênio e monóxido de carbono na corrente gasosa que deixa o reator de *shift*;
- *Vazão total de H_2* : produção de hidrogênio [kmol/h].

CAPÍTULO V – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo apresentará, primeiramente, a validação do simulador proposto no presente trabalho. Em seguida, será realizada uma análise de sensibilidade das principais variáveis do processo de reforma a vapor e a proposta de malhas de controle para o reformador primário.

V.1 – Validação do Simulador Proposto

O simulador SMR-SIM foi validado a partir de resultados disponíveis na literatura. A Tabela 10 confronta os resultados finais da simulação realizada com parâmetros sem ajuste com os valores típicos destas mesmas variáveis encontrados na literatura.

Tabela 10: Comparação entre os valores simulados (condições default) e os valores encontrados na literatura para o reformador primário.

<i>Variável</i>	<i>Simulação</i>	<i>Literatura*</i>
Conversão de CH ₄	85,8%	Acima de 80%
Temperatura de saída (K)	1141,8 K	1073 – 1223 K
Razão H ₂ /CO	5,3	3 – 6

* FONTE: Dybkjaer, 1995; Rostrup-Nielsen *et al.*, 2002.

Analisando-se a Tabela 10, pode-se perceber que o simulador proposto apresenta valores que estão bem próximos dos valores disponíveis na literatura. Desta forma, fica claro que o simulador desenvolvido apresenta coerência com os dados disponibilizados na literatura. É importante salientar que a comparação entre os resultados obtidos neste trabalho através da simulação e os dados industriais apresentados nos Casos 1 e 2 da seção II.2 não é válida, pois os reformadores atuais apresentam fluxos de calor quase duas vezes maiores que a prática industrial de 20 anos atrás.

O processo de *shift* foi validado a partir de dados industriais de uma planta em operação no estado de Sergipe coletados em julho de 1992 (Melo Jr., 1996). A Tabela 11 apresenta as condições operacionais do reator de *shift*, bem como os resultados da simulação obtidos através do simulador proposto e os resultados industriais.

Tabela 11: Comparação entre os valores simulados e os valores encontrados na literatura para o reator de shift.

<i>Variável</i>	<i>Entrada</i>	<i>Simulação</i>	<i>Saída</i>
		<i>Simulação</i>	<i>Industrial</i>
Temperatura (K)	637,85	705,4	705,35
Pressão (bar)	30,8	–	30,2
Razão H ₂ O/CO	4,7	–	17,6
Razão H ₂ /CO	–	24,1	23,5

Analisando-se a Tabela 11, pode-se perceber que o simulador proposto apresenta valores que estão bem próximos dos valores industriais de referência. De maneira análoga ao reformador, o simulador apresentou resultados satisfatórios para a reação de *shift*.

V.2 – Análise das Variáveis do Processo

O simulador SMR-SIM foi utilizado no estudo do processo de reforma a vapor. As variáveis de entrada analisadas foram razão H_2O/CH_4 , pressão e tipo de aquecimento, já que as mesmas desempenham um papel importante no processo, conforme se verifica na literatura.

V.2.1 – Efeito da razão molar H_2O/CH_4

As Figuras 22 a 25 mostram a variação dos perfis de conversão de metano ao longo do reformador primário e a variação da conversão de monóxido de carbono ao longo do reator de *shift*. Analisando-se estas figuras, nota-se que o aumento da razão H_2O/CH_4 na corrente de alimentação do processo provoca o aumento na conversão de metano na saída do reformador, bem como o aumento na conversão de monóxido de carbono na saída do reator de *shift*. Este efeito era esperado, pois o aumento da razão vapor/metano provoca o deslocamento do equilíbrio na direção da conversão do metano. Além disso, a razão H_2O/CO na entrada do reator de *shift* aumenta com o aumento da razão vapor/metano, favorecendo a conversão de monóxido de carbono.

Confrontando-se os perfis de conversão de metano ao longo do reformador primário que foram obtidos para os dois tipos de aquecimento, percebe-se que a conversão de metano no reformador com queima no topo atinge um valor muito próximo do seu valor final aproximadamente na metade do reformador (comprimento $\cong 6$ m). Por outro lado, a conversão de metano no reformador com queima lateral apresenta um perfil com crescimento contínuo ao longo de toda a extensão do reformador. Este fato pode ser explicado analisando-se as Figuras 26 e 28, que apresentam os perfis de temperatura ao longo do reformador primário para os dois tipos de aquecimento. De fato, verifica-se que a temperatura atinge seu valor máximo aproximadamente na metade do reformador com queima no topo, enquanto que no reformador com queima lateral, a temperatura é máxima somente no final do reformador (comprimento = 12 m).

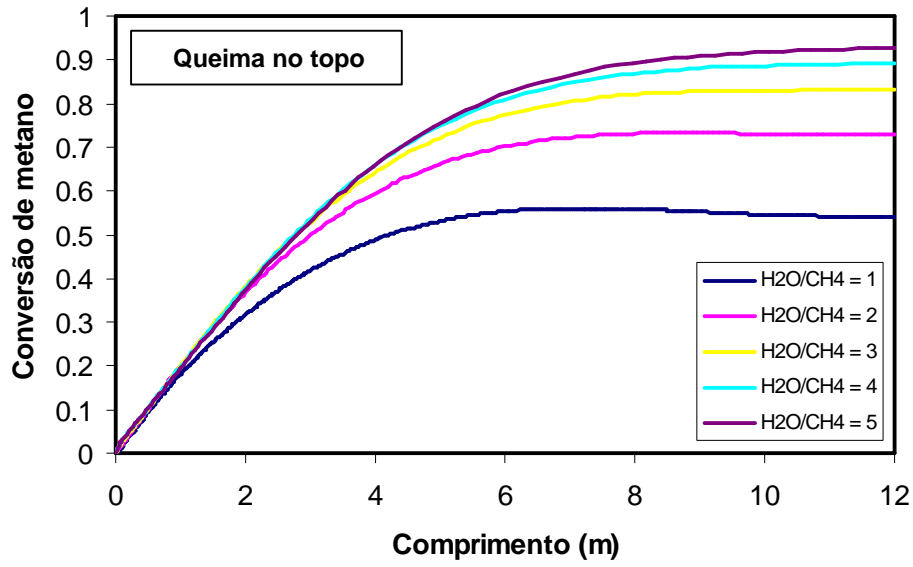


Figura 22: Variação da conversão de metano ao longo do reformador em função da razão molar vapor/metano na alimentação (condições sem ajuste).

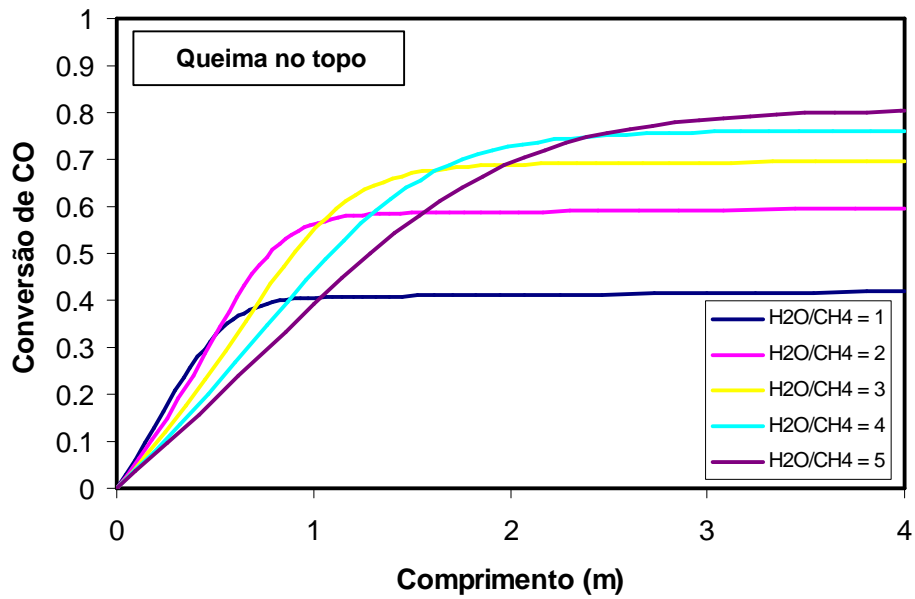


Figura 23: Variação da conversão de monóxido de carbono ao longo do reator de *shift* em função da razão molar vapor/metano na alimentação (condições sem ajuste).

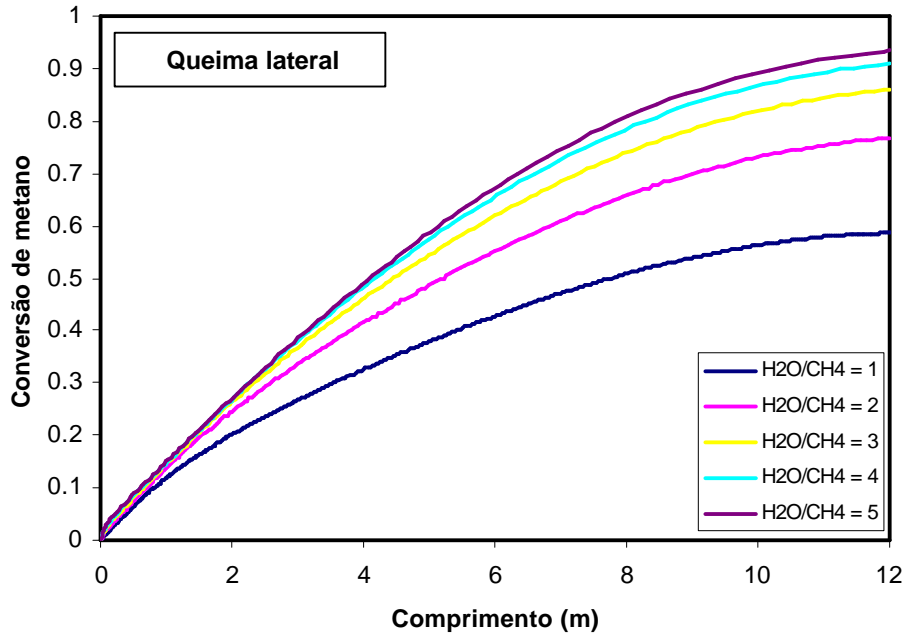


Figura 24: Variação da conversão de metano ao longo do reformador em função da razão molar vapor/metano na alimentação (condições sem ajuste)

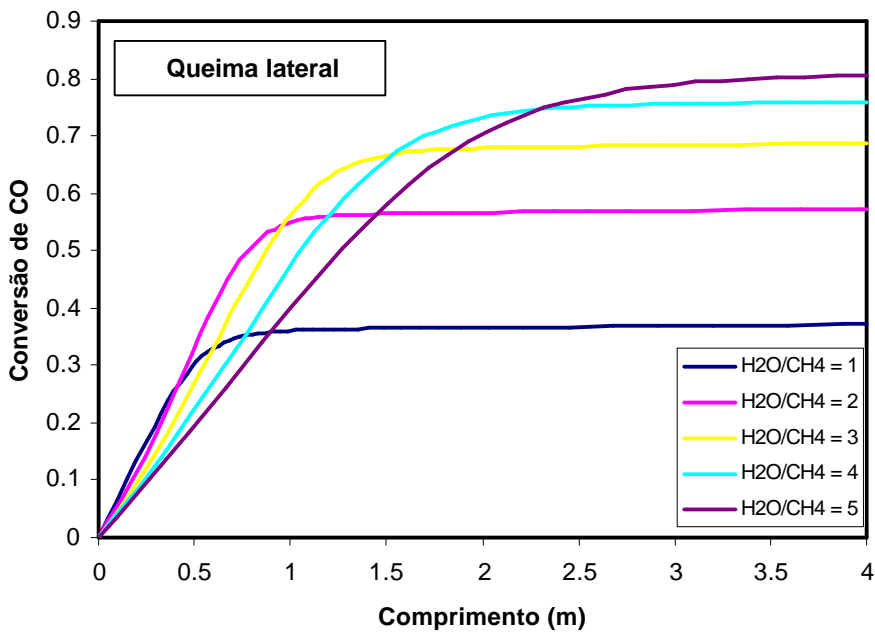


Figura 25: Variação da conversão de monóxido de carbono ao longo do reator de *shift* em função da razão molar vapor/metano na alimentação (condições sem ajuste).

As Figuras 26 a 29 apresentam os perfis de temperatura no reformador e no reator de *shift*. Analisando-se os perfis de temperatura obtidos, nota-se que, para razão estequiométrica vapor/metano, tanto a reação de reforma quanto a reação de *shift* não são favorecidas e a quantidade de massa no sistema é menor. Desta maneira, a

temperatura de saída no reformador é maior. Para razões vapor/metano superiores à estequiométrica, a temperatura de saída do reformador diminui fracamente com o aumento da razão e este fato pode ser explicado pelo aumento da quantidade de massa nesse equipamento e no conseqüente aumento da conversão de metano na saída do reformador.

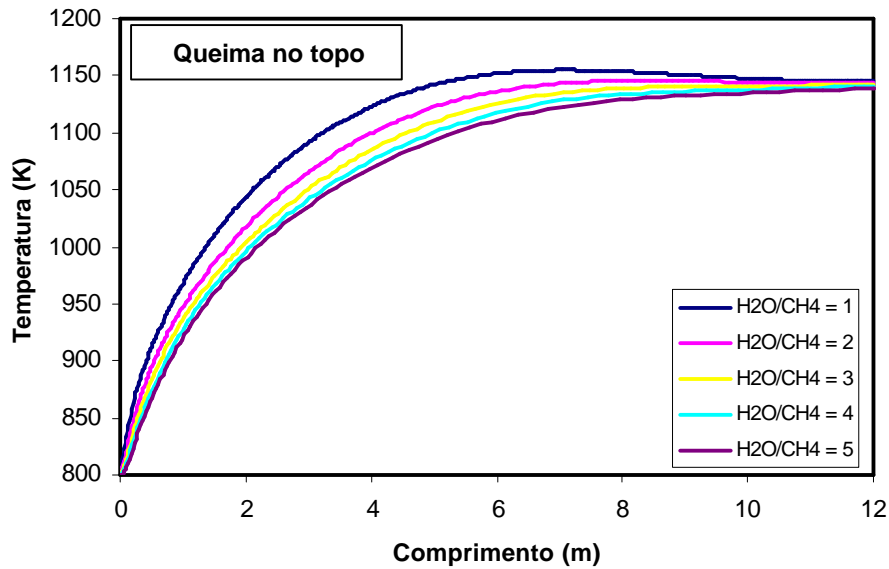


Figura 26: Variação do perfil de temperatura no reformador em função da razão molar vapor/metano (condições sem ajuste).

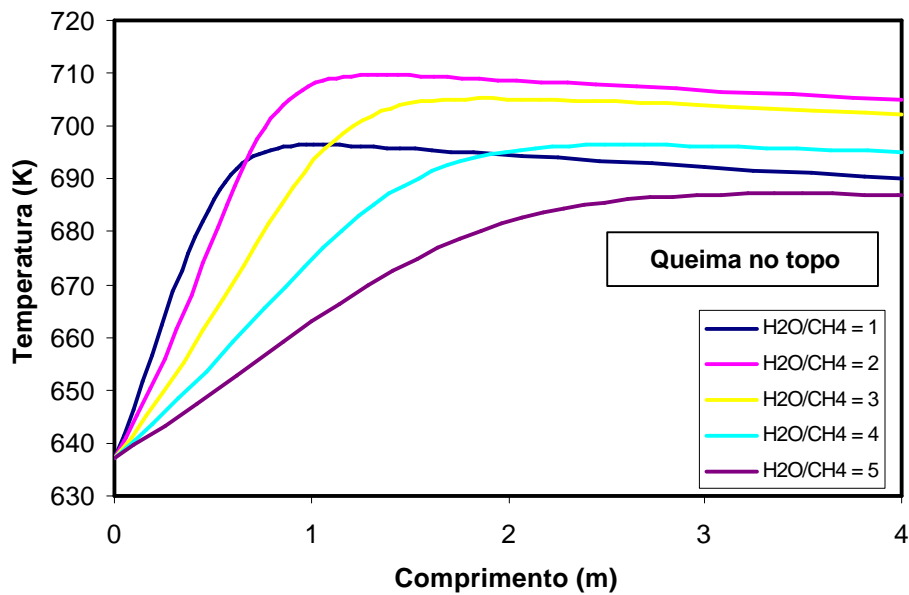


Figura 27: Variação do perfil de temperatura no reator de *shift* em função da razão molar vapor/metano (condições sem ajuste).

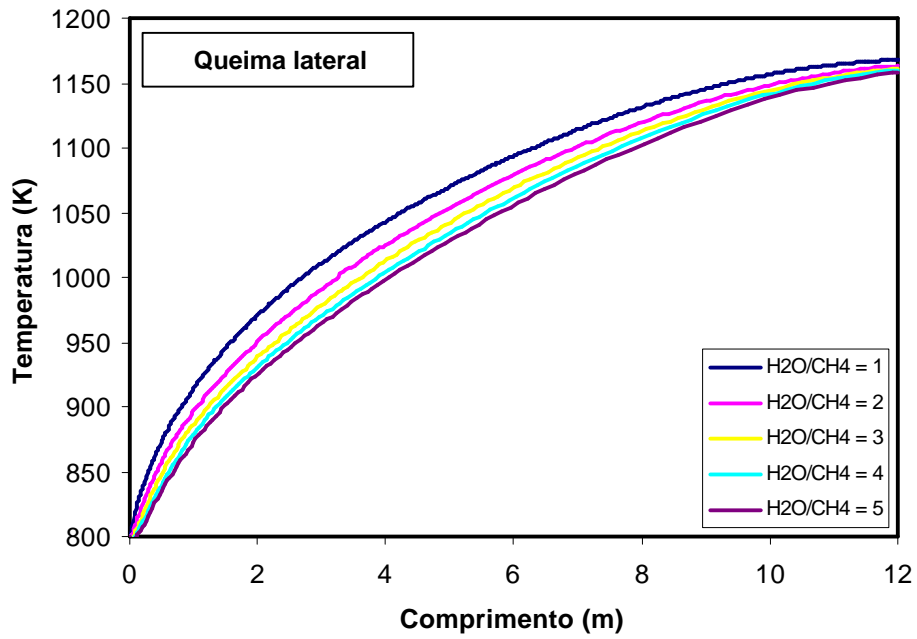


Figura 28: Variação do perfil de temperatura no reformador em função da razão molar vapor/metano (condições sem ajuste).

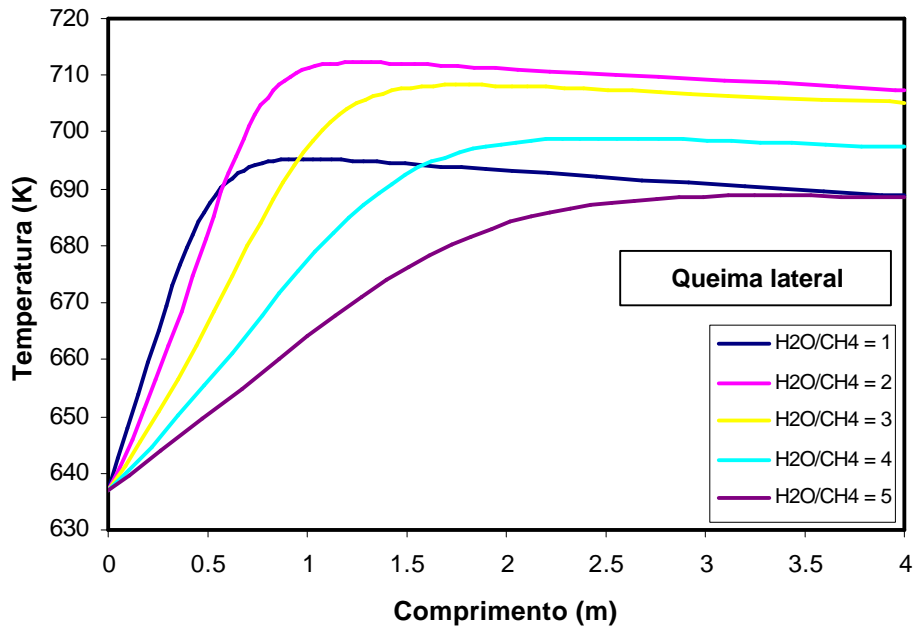


Figura 29: Variação do perfil de temperatura no reator de *shift* em função da razão molar vapor/metano (condições sem ajuste).

Como a reação de *shift* é exotérmica, a mesma é favorecida a baixas temperaturas. Assim, para razões molares vapor/metano superiores à estequiométrica, o aumento da razão provoca a redução da temperatura de saída e, conseqüentemente, o aumento da conversão de monóxido de carbono. Para uma razão estequiométrica, a reação de *shift* não é favorecida e, deste modo, a temperatura de saída é menor, pois a reação não se desenvolveu.

As Figuras 30 e 31 apresentam a variação da relação molar H_2/CO nas saídas do reformador primário e do reator de *shift* em função da razão molar de H_2O/CH_4 para reformador com queima no topo e com queima na lateral, respectivamente.

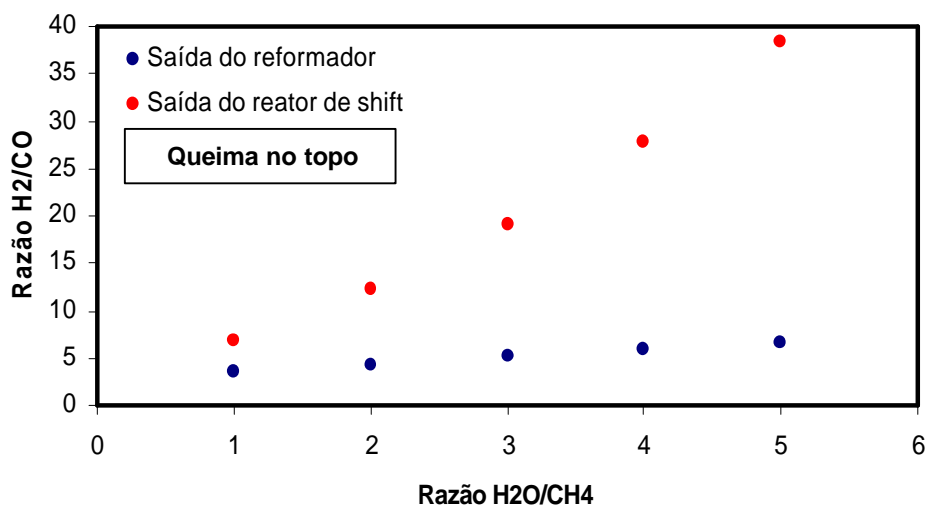


Figura 30: Variação da razão molar H_2/CO em função da razão molar H_2O/CH_4 na alimentação.

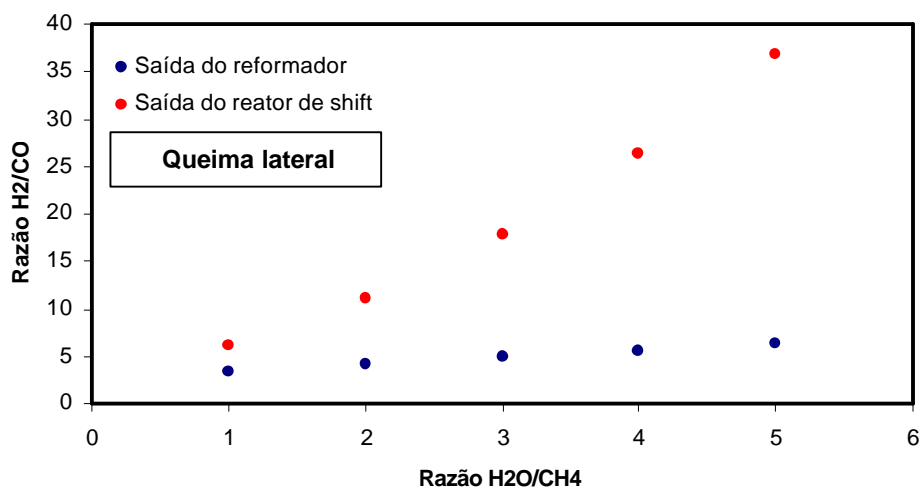


Figura 31: Variação da razão molar H_2/CO em função da razão molar H_2O/CH_4 na alimentação.

Analisando-se as Figuras 30 e 31, é fácil notar que o aumento na razão vapor/metano de alimentação provoca o aumento da razão H_2/CO de saída nos dois equipamentos. Na saída do reformador, a razão molar H_2/CO varia entre 4 e 7, valor superior à razão estequiométrica (3). Isto acontece devido à ocorrência paralela da reação de *shift* no reformador, que leva à conversão de CO e aumenta o rendimento de H_2 . Como no reator de *shift* o CO produzido na reforma é convertido, a saída do reator de *shift* apresenta valores de razão H_2/CO muito superiores.

Cabe ressaltar a variação da produção de hidrogênio em função da relação vapor/metano na alimentação, conforme ilustra a Figura 32. Como pode ser visto, o aumento da razão vapor/metano aumenta a produção de hidrogênio.

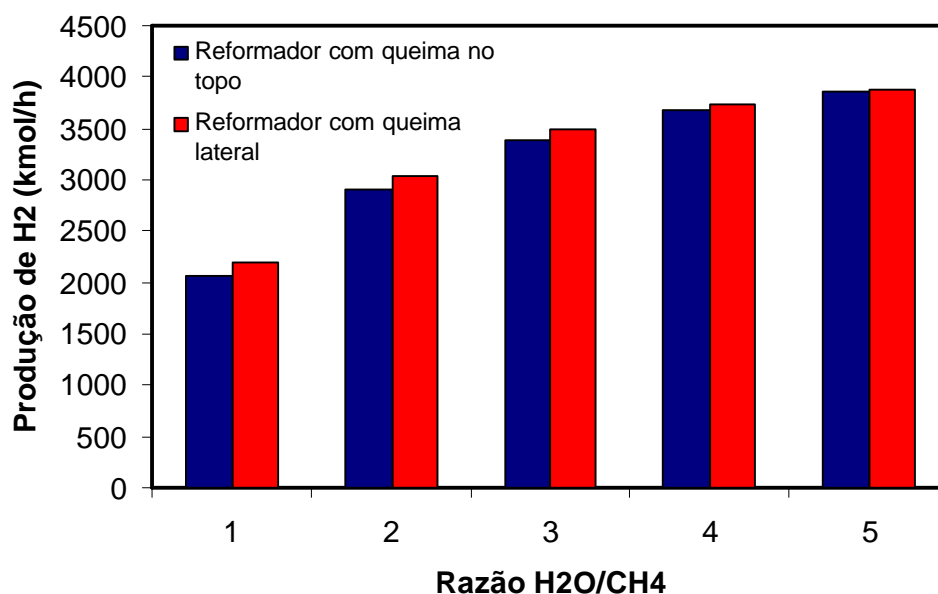


Figura 32: Variação da produção de hidrogênio em função da razão molar H_2O/CH_4 na alimentação.

V.2.2 – Efeito da pressão

A Figura 33 e a Figura 34 apresentam a variação da conversão de metano na saída do reformador primário e a variação da conversão de monóxido de carbono na saída do reator de *shift*, respectivamente. Analisando-se a Figura 33, nota-se que o aumento da pressão na corrente de alimentação do processo provoca a redução da conversão de metano na saída do reformador. Isto ocorre devido ao fato de que o aumento de pressão desfavorece as reações com expansão de volume, como a reação de reforma. A reação de *shift* não é influenciada termodinamicamente pela pressão de operação. No entanto, o aumento da pressão provoca o aumento das pressões parciais dos reagentes, o que pode explicar o ligeiro aumento da conversão de CO na saída do reator de *shift*.

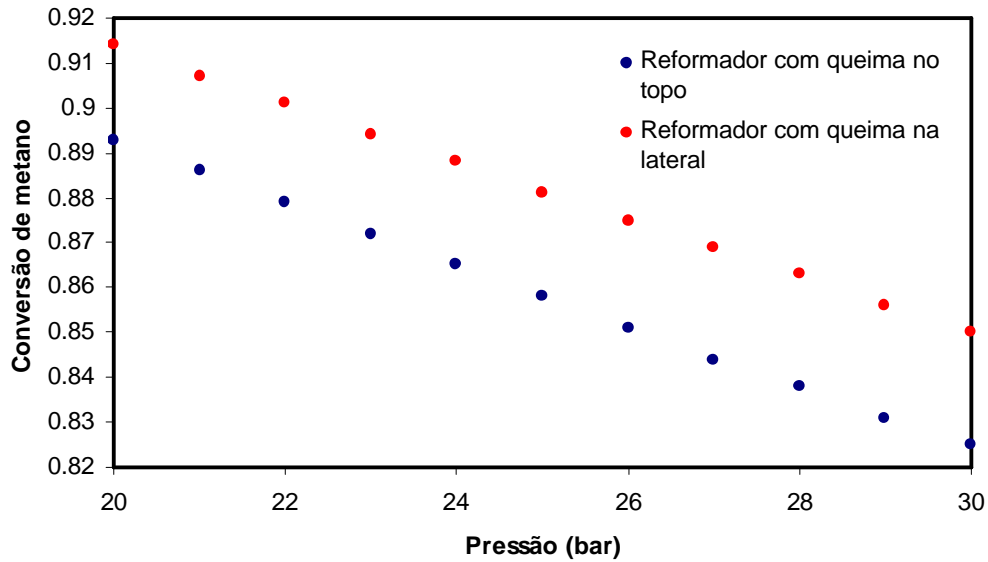


Figura 33: Variação da conversão de metano na saída do reformador em função da pressão de operação.

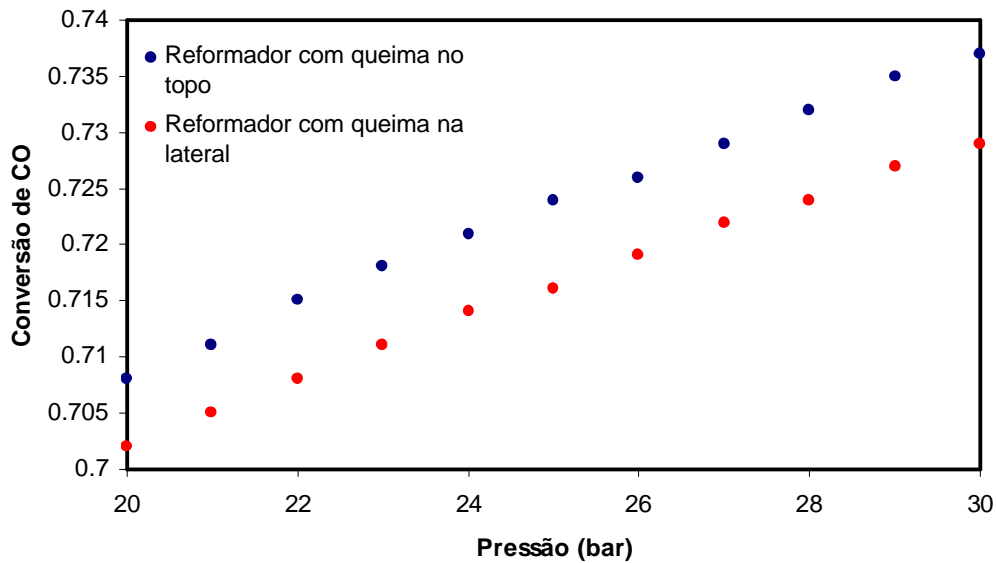


Figura 34: Variação da conversão de CO na saída do reator de *shift* em função da pressão de operação.

V.2.3 – Efeito do perfil de temperatura

As Figuras 35 e 36 apresentam a variação da conversão de metano na saída do reformador primário e a variação da conversão de monóxido de carbono na saída do

reator de *shift*, respectivamente, em função do tipo de aquecimento no reformador primário.

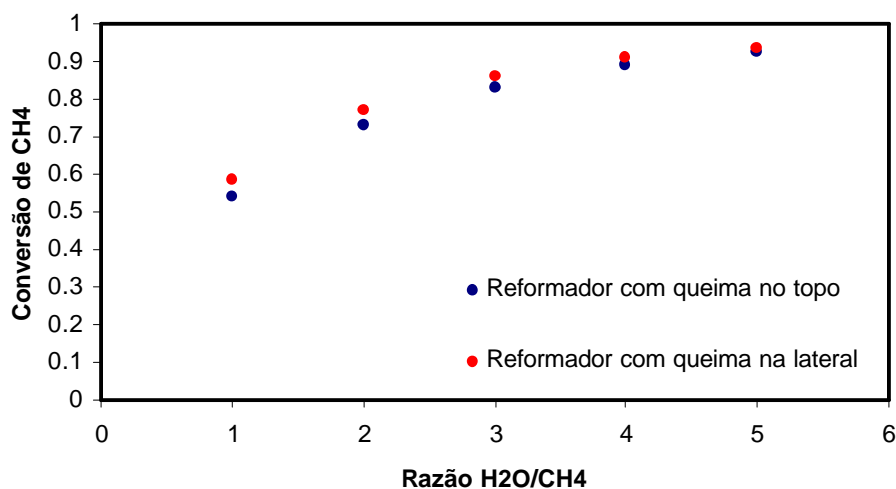


Figura 35: Variação da conversão de metano na saída do reformador em função da razão molar H₂O/CH₄ de acordo com o tipo de aquecimento.

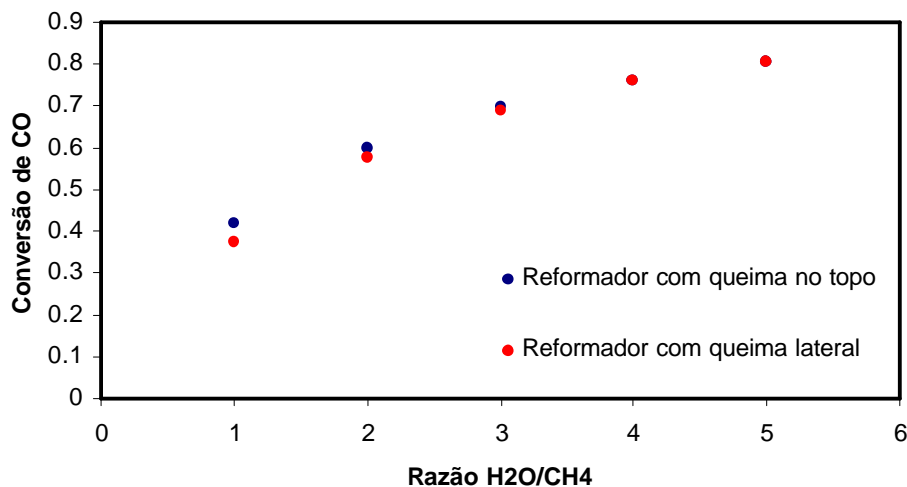


Figura 36: Variação da conversão de CO na saída do reator de *shift* em função da razão molar H₂O/CH₄ de acordo com o tipo de aquecimento no reformador.

Analisando-se as figuras acima, percebe-se que a conversão de metano na saída do reformador é ligeiramente superior para o caso de aquecimento por queima lateral, enquanto que a conversão de monóxido de carbono na saída do reator de *shift* é ligeiramente inferior para este tipo de aquecimento. Estas duas tendências estão relacionadas da seguinte maneira: o reator com queima lateral apresenta maiores valores de temperatura de saída e, conseqüentemente, maiores valores de conversão, já que a reação de reforma é endotérmica. Por outro lado, o aumento da conversão de metano

provoca a redução da razão molar H₂O/CO na entrada do reator de *shift*, desfavorecendo a conversão de monóxido de carbono no reator de *shift*.

V.3 – Análise de ganhos do processo

Ao longo das últimas décadas, a evolução tecnológica tem provocado mudanças radicais no controle de processos industriais (Valdman, 1999). De fato, isto pode ser explicado pelo fato de que um sistema de controle confiável permite operar próximo aos limites impostos pela segurança, pelo meio-ambiente e pelo processo (temperatura máxima, pureza mínima, *etc.*), o que significa tornar condições favoráveis, técnica e economicamente, em condições normais de operação.

É importante destacar que controlar um processo significa atuar sobre ele ou sobre as condições às quais ele está sujeito. Através do controle, visa-se manter o processo sempre próximo a um determinado estado estacionário, mesmo que, e principalmente quando efeitos externos tentam desviá-lo desta condição. Visto a importância do estudo do controle de processos industriais, cabe discutir, em maiores detalhes, o estudo realizado a fim de se propor as malhas de controle do processo de reforma a vapor do gás natural. Cabe a ressalva de que o escopo deste trabalho inclui somente a proposta das malhas de controle do reformador primário.

V.3.1 – Matriz de Ganhos Relativos

A matriz de ganhos relativos (MGR) é atualmente o conceito mais empregado na determinação das interações entre as variáveis de um processo (Ogunnaike *et al.*, 1994). Ela representa uma organização matricial quadrada dos ganhos relativos do processo, conforme ilustra a Figura 37, sendo uma matriz que relaciona os efeitos das possíveis variáveis manipuladas com as possíveis variáveis controladas.

$$MGR = \begin{bmatrix} I_{11} & I_{12} & \dots & I_{1n} \\ I_{21} & I_{22} & \dots & I_{2n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ I_{n1} & I_{n2} & \dots & I_{nn} \end{bmatrix}$$

Figura 37: Forma geral de uma matriz de ganhos relativos (MGR).

Os ganhos relativos do processo (λ_{ij}) representam uma medida da influência das interações do processo quando a variável manipulada j é usada para controlar a variável i e são dados pela seguinte razão entre dois ganhos estáticos:

$$I_{ij} = \left(\frac{Ganho_{malha_aberta}}{Ganho_{malha_fechada}} \right), \text{ para malha } i \text{ manipulada pela variável } j$$

Convém destacar que os elementos de uma MGR ao longo de qualquer linha ou coluna da matriz somam 1, isto é:

$$\sum_{i=1}^n \mathbf{I}_{ij} = \sum_{j=1}^n \mathbf{I}_{ij} = 1$$

Além disso, é importante salientar que os ganhos relativos (λ_{ij}) são medidas da interação em **estado estacionário** que deve resultar da malha i de um sistema multivariável quando a variável controlada i é manipulada pela variável j . Logo, é necessário apenas considerar as interações em estado estacionário das variáveis manipuladas e controladas do processo.

É possível determinar a MGR a partir do modelo em estado estacionário do processo. No entanto, na ausência de um modelo, é possível determinar os ganhos relativos de um processo através de dados experimentais. Neste caso, deve-se provocar perturbações degrau em cada uma das variáveis manipuladas e observar a variação final no valor de cada variável controlada. Desta forma, é possível obter os ganhos estáticos do processo (k_{ij}), que podem ser definidos como a razão entre a variação observada na variável controlada (Δ_i) e a variação degrau na variável manipulada (Δ_j), isto é:

$$k_{ij} = \frac{\Delta_j}{\Delta_i}$$

Realizando-se este cálculo para todos os possíveis pares de variáveis manipuladas e controladas, obtém-se a matriz de ganhos estáticos (MGE), que é uma organização matricial dos ganhos estáticos do processo, podendo ou não ser quadrada. A partir da MGE, torna-se possível calcular a MGR do processo, calculando-se, primeiramente, a matriz R da seguinte maneira:

$$R = (MGE^{-1})^T$$

Considerando-se que R é composta pelos elementos r_{ij} , e que a MGE é composta pelos elementos k_{ij} , os ganhos relativos podem, finalmente, ser obtidos através do seguinte cálculo:

$$\mathbf{I}_{ij} = k_{ij} r_{ij}$$

Cabe destacar que o cálculo apresentado acima representa uma multiplicação elemento por elemento, e não deve ser confundido com o produto matricial de R e MGE.

Em posse das matrizes de ganhos relativos do processo, deve-se proceder à análise dos valores de ganhos relativos. Com este intuito, cabe mencionar as cinco categorias nas quais os ganhos relativos podem ser classificados:

1. Valores de $\lambda_{ij} = 1$:

Indicam que o ganho da malha aberta é idêntico ao ganho da malha fechada. Neste caso, a malha i não será influenciada pela ação das outras malhas de controle quando todas estiverem fechadas. Considera-se que a variável manipulada j pode ser usada para controlar a variável i sem que haja interferência das outras malhas de controle. Desta forma, o par de variáveis i - j é ideal para o processo em questão.

2. Valores de $\lambda_{ij} = 0$:

Indicam que o ganho da malha aberta é nulo. Logo, constata-se que a variável manipulada j não apresenta influência alguma sobre a variável controlada i . Este par de variáveis deve, portanto, ser rejeitado.

3. Valores de $0 \leq \lambda_{ij} \leq 1$:

Indicam que o ganho da malha aberta é menor que o ganho da malha fechada. Neste caso, a malha i é influenciada pelas outras malhas de controle do processo, sendo que esta influência “auxilia” no controle da variável i . Pode-se escolher trabalhar com o par de variáveis $i-j$, recomendando-se, apenas, evitar o par quando $\lambda_{ij} \leq 0,5$.

4. Valores de $\lambda_{ij} > 1$:

Indicam que o ganho da malha aberta é maior que o ganho da malha fechada. Neste caso, a influência das outras malhas sobre a malha i existe e é oposta ao efeito da malha i . Quanto maior o valor do ganho relativo, maior será a oposição causada pelas outras malhas de controle, e menos adequado será o par de variáveis $i-j$.

5. Valores de $\lambda_{ij} < 0$:

Indicam que o ganho da malha aberta e o da malha fechada possuem sinais opostos. Neste caso, quando todas as outras malhas estiverem abertas, o efeito da malha i será o contrário do seu efeito quando todas as malhas estiverem fechadas. Esta situação pode se tornar perigosa, já que a malha i poderá se tornar instável quando todas as outras malhas forem abertas. Deve-se, portanto, evitar a escolha do par de variáveis $i-j$.

Tendo em vista as informações acima, sugere-se que a escolha dos pares de variáveis manipuladas e controladas seja feita de maneira que o ganho relativo correspondente ao par de variáveis escolhido seja positivo e o mais próximo de 1 possível (Ogunnaike *et al.*, 1994).

V.3.2 – Determinação da MGR

Esta seção abordará o procedimento realizado para o cálculo dos ganhos relativos do reformador primário.

Primeiramente, foram determinadas todas as possíveis variáveis manipuladas e controladas para o reformador primário, conforme ilustra a Tabela 12.

Tabela 12: Possíveis variáveis manipuladas e controladas para o reformador primário.

<i>Variáveis manipuladas</i>	<i>Variáveis controladas</i>
T_{ent}	H_2/CO
F_{H_2O}	x_{CH_4}
F_{CH_4}	$T_{saída}$
P	
Perfil T	

onde:

T_{ent} – Temperatura da corrente de entrada no reformador;

F_{H_2O} – Vazão de H_2O na entrada do reformador;

F_{CH_4} – Vazão de CH_4 na entrada do reformador;

P – Pressão no reformador;

Perfil T – Perfil de temperatura na parede externa dos tubos do reformador;

H_2/CO – Razão H_2/CO na saída do reformador;

x_{CH_4} – Conversão de CH_4 ;

$T_{saída}$ – Temperatura da corrente de saída do reformador.

Conforme discutido na seção V.3.1, na ausência de um modelo para o processo, pode-se obter a matriz de ganhos relativos experimentalmente, através da aplicação de perturbações degrau ao processo. Neste sentido, o simulador desenvolvido foi utilizado para simular perturbações degrau de $\pm 10\%$ em cada uma das variáveis manipuladas. Foi feita uma simulação para cada perturbação, mantendo-se todas as outras variáveis manipuladas constantes. Através deste procedimento, foi possível perceber que todas as variáveis controladas apresentaram variação de seus valores finais ao serem submetidas a perturbações degrau.

De modo a ilustrar o procedimento de obtenção dos ganhos relativos, a simulação da perturbação degrau no perfil de temperatura obtido através do aquecimento por queima no topo será discutida em maior detalhe.

É importante salientar que o modelo matemático do processo não apresenta correlação entre a quantidade de combustível gasoso queimada e o perfil de temperatura obtido na parede externa dos tubos do reformador. Desta forma, a perturbação de $\pm 10\%$ no perfil de temperatura foi realizada através da utilização de um fator de multiplicação aplicado na expressão do perfil de temperatura. Os perfis resultantes estão apresentados nas Figuras 38 e 39. Cabe destacar que os perfis apresentados visam representar, de maneira aproximada, o comportamento da temperatura ao longo da parede externa dos tubos do reformador após uma perturbação na vazão de combustível gasoso.

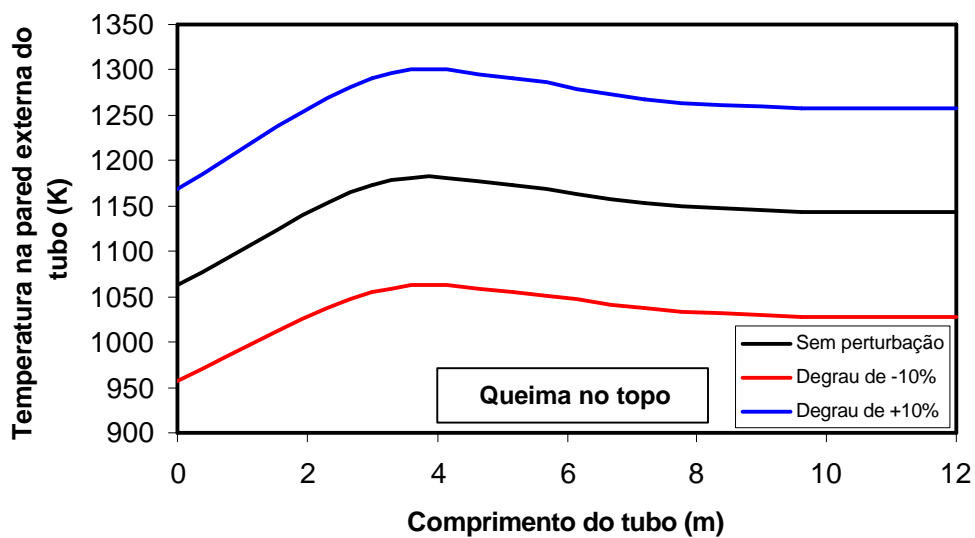


Figura 38: Perfil de temperatura com e sem perturbação.

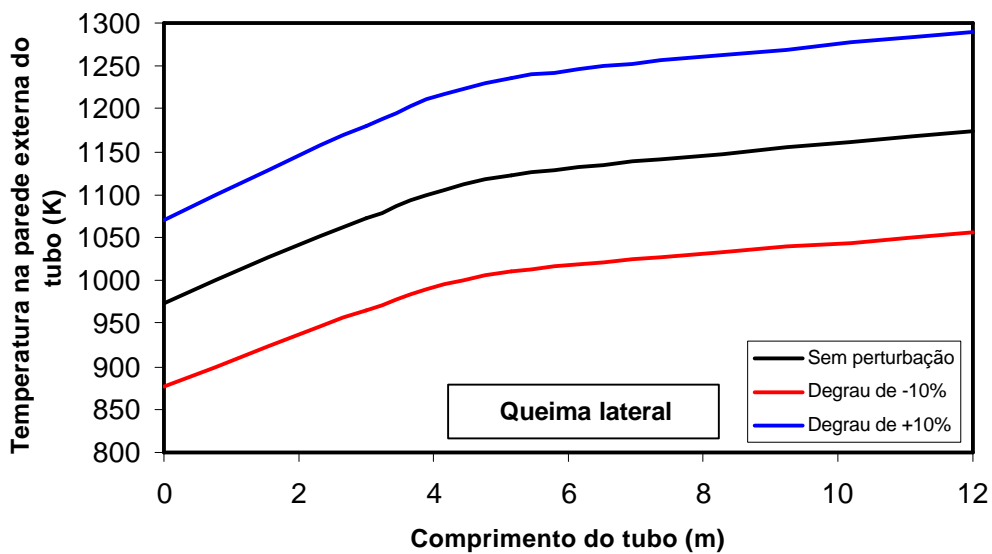


Figura 39: Perfil de temperatura com e sem perturbação.

As Figuras 40 a 42 apresentam os resultados finais obtidos das simulações realizadas para o reformador primário com aquecimento por queima no topo.

Resultados Finais	
Conversão de metano	0.857
T reformador (K)	1141.7
Relação H2/CO	5.3
Relação H2O/CO	3.9
Conversão de CO	0.724
T shift (K)	700.0
Relação H2/CO final	21.8
Vazão total de H2 (kmol/h)	3509.7

Figura 40: Resultados Finais obtidos para simulação sem perturbação no perfil de temperatura (aquecimento por queima no topo).

Resultados Finais	
Conversão de metano	0.974
T reformador (K)	1257.9
Relação H2/CO	4.5
Relação H2O/CO	2.9
Conversão de CO	0.689
T shift (K)	714.3
Relação H2/CO final	16.6
Vazão total de H2 (kmol/h)	3917.4

Figura 41: Resultados Finais obtidos para simulação com degrau de +10% no perfil de temperatura (aquecimento por queima no topo).

Resultados Finais	
Conversão de metano	0.591
T reformador (K)	1028.4
Relação H2/CO	8.2
Relação H2O/CO	9.0
Conversão de CO	0.798
T shift (K)	671.2
Relação H2/CO final	44.4
Vazão total de H2 (kmol/h)	2511.8

Figura 42: Resultados Finais obtidos para simulação com degrau de -10% no perfil de temperatura (aquecimento por queima no topo).

A partir dos resultados obtidos, foi possível calcular os ganhos estáticos e, conseqüentemente, montar a matriz de ganhos estáticos. Cabe a ressalva de que a análise foi feita apenas para dados estáticos e não levou em consideração aspectos relacionados à não-linearidade do processo. O cálculo dos ganhos estáticos (k) para os resultados apresentados nas Figuras 41 e 42 foi feito da seguinte maneira:

$$k_+ = \frac{\Delta_{\text{resultado}}}{\Delta_{\text{degrau+}}}$$

$$k_- = \frac{\Delta_{\text{resultado}}}{\Delta_{\text{degrau}}}$$

$$k = \frac{k_+ + k_-}{2}$$

Logo, para a razão H₂/CO como variável controlada:

$$k_+ = \frac{4,5 - 5,3}{106,29} = -0,00753$$

$$k_- = \frac{8,2 - 5,3}{-106,29} = -0,0273$$

$$k_{H_2/CO} = \frac{-0,00753 - 0,0273}{2} = -0,0174$$

Para a conversão de metano como variável controlada:

$$k_+ = \frac{0,974 - 0,857}{106,29} = 0,00110$$

$$k_- = \frac{0,591 - 0,857}{-106,29} = 0,00250$$

$$k_{x_{CH_4}} = \frac{0,00110 + 0,00250}{2} = 0,00180$$

Para a temperatura de saída como a variável controlada:

$$k_+ = \frac{1257,9 - 1141,6}{106,29} = 1,094$$

$$k_- = \frac{1028,4 - 1141,6}{-106,29} = 1,065$$

$$k_{T_s} = \frac{1,094 + 1,065}{2} = 1,080$$

Convém mencionar que foram feitas duas matrizes de ganhos estáticos, uma considerando que o aquecimento do reformador é feito através da queima no topo

(Tabela 13) e outra considerando que o aquecimento é feito através da queima lateral (Tabela 14). Os valores de $k_{H_2/CO}$, $k_{x_{CH_4}}$ e k_{T_s} correspondem aos ganhos localizados na última coluna da Tabela 13. Os valores de ganho estático que se encontram nas outras colunas tanto da Tabela 13 quanto da Tabela 14 foram calculados de maneira análoga aos ganhos apresentados acima.

Tabela 13: Matriz referente aos ganhos estáticos para aquecimento por queima no topo.

	T_{ent}	F_{H_2O}	F_{CH_4}	P	Perfil T
H_2/CO	0	0,144	-0,484	0,02	-0,0174
x_{CH_4}	$6,6 \times 10^{-6}$	0,012	-0,0493	-0,0068	0,0018
$T_{saída}$	$2,6 \times 10^{-3}$	-0,288	-2,224	0,02	1,080

Tabela 14: Matriz referente aos ganhos estáticos para aquecimento por queima lateral.

	T_{ent}	F_{H_2O}	F_{CH_4}	P	Perfil T
H_2/CO	0	0,75	-0,290	0,02	-0,0169
x_{CH_4}	0	0,010	-0,052	-0,0064	0,00188
$T_{saída}$	$4,6 \times 10^{-3}$	-0,317	-7,544	-0,018	1,267

A primeira análise que pode ser feita diz respeito à temperatura da corrente de entrada no reformador. Conforme apresentado em ambas as matrizes acima, os valores dos ganhos estáticos relativos à temperatura da corrente de entrada são nulos ou muito próximos de zero. Assim, pode-se considerar que esta variável não apresenta influência significativa nas variáveis controladas do processo e, portanto, a mesma pode ser descartada nas análises posteriores.

Eliminando-se a temperatura da corrente de entrada como uma variável manipulada, o sistema restante é do tipo 3 x 4 (3 variáveis controladas e 4 variáveis manipuladas). Visto que as matrizes de ganho relativo devem necessariamente ser quadradas, torna-se necessário agrupar as sete variáveis em sistemas do tipo 3 x 3. Considerando-se que a alteração na ordem das colunas altera a análise proveniente das matrizes, tem-se um total de 24 matrizes de ganho relativo para cada tipo de aquecimento. As matrizes obtidas para aquecimento por queima no topo são as apresentadas de MGR I a MGR XXIV. As matrizes obtidas para aquecimento por queima lateral são as apresentadas de MGR XXV a MGR XLVIII.

MGR I

	F_{H2O}	F_{CH4}	P
H₂/CO	0,582	0,209	0,210
x_{CH4}	0,108	0,107	0,785
T_{saída}	0,309	0,685	0,005

MGR II

	F_{CH4}	P	Perfil T
H₂/CO	0,738	0,204	0,058
x_{CH4}	0,224	0,789	-0,013
T_{saída}	0,038	0,007	0,955

MGR III

	F_{H2O}	P	F_{CH4}
H₂/CO	0,582	0,210	0,208
x_{CH4}	0,108	0,785	0,107
T_{saída}	0,309	0,005	0,685

MGR IV

	F_{CH4}	Perfil T	P
H₂/CO	0,738	0,058	0,204
x_{CH4}	0,224	-0,013	0,789
T_{saída}	0,038	0,955	0,007

MGR V

	F_{CH4}	F_{H2O}	P
H₂/CO	0,208	0,582	0,210
x_{CH4}	0,107	0,108	0,785
T_{saída}	0,685	0,309	0,005

MGR VI

	P	F_{H2O}	F_{CH4}
H₂/CO	0,210	0,582	0,208
x_{CH4}	0,785	0,108	0,107
T_{saída}	0,006	0,309	0,685

MGR VII

	F_{CH4}	P	F_{H2O}
H₂/CO	0,208	0,210	0,582
x_{CH4}	0,107	0,785	0,108
T_{saída}	0,685	0,006	0,309

MGR VIII

	P	F_{CH4}	F_{H2O}
H₂/CO	0,210	0,208	0,582
x_{CH4}	0,785	0,107	0,108
T_{saída}	0,006	0,685	0,309

MGR IX

	P	F_{CH4}	Perfil T
H₂/CO	0,204	0,738	0,058
x_{CH4}	0,789	0,224	-0,013
T_{saída}	0,007	0,038	0,955

MGR X

	P	Perfil T	F_{CH4}
H₂/CO	0,204	0,058	0,738
x_{CH4}	0,729	-0,013	0,224
T_{saída}	0,007	0,955	0,038

MGR XI

	Perfil T	P	F_{CH4}
H₂/CO	0,058	0,204	0,738
x_{CH4}	-0,013	0,729	0,224
T_{saída}	0,955	0,007	0,038

MGR XII

	Perfil T	F_{CH4}	P
H₂/CO	0,058	0,738	0,204
x_{CH4}	-0,013	0,224	0,729
T_{saída}	0,955	0,038	0,007

MGR XIII

	F_{H2O}	P	Perfil T
H₂/CO	0,810	0,212	-0,023
x_{CH4}	0,208	0,780	0,012
T_{saída}	-0,018	0,007	1,011

MGR XIV

	F_{H2O}	Perfil T	P
H₂/CO	0,810	-0,023	0,212
x_{CH4}	0,208	0,012	0,780
T_{saída}	-0,018	1,011	0,007

MGR XV

	P	F_{H2O}	Perfil T
H₂/CO	0,212	0,810	-0,023
x_{CH4}	0,780	0,208	0,012
T_{saída}	0,007	-0,018	1,011

MGR XVI

	P	Perfil T	F_{H2O}
H₂/CO	0,212	-0,023	0,810
x_{CH4}	0,780	0,012	0,208
T_{saída}	0,007	1,011	-0,018

MGR XVII

	Perfil T	F_{H2O}	P
H₂/CO	-0,023	0,810	0,212
x_{CH4}	0,012	0,208	0,780
T_{saída}	1,011	-0,018	0,007

MGR XVIII

	Perfil T	P	F_{H2O}
H₂/CO	-0,023	0,212	0,810
x_{CH4}	0,012	0,780	0,208
T_{saída}	1,011	0,007	-0,018

MGR XIX

	F_{H2O}	F_{CH4}	Perfil T
H₂/CO	-19,223	18,253	1,971
x_{CH4}	18,873	-20,116	2,243
T_{saída}	1,35	2,864	-3,214

MGR XX

	F_{H2O}	Perfil T	F_{CH4}
H₂/CO	-19,223	1,971	18,253
x_{CH4}	18,873	2,243	-20,116
T_{saída}	1,35	-3,214	2,864

MGR XXI

	F_{CH4}	F_{H2O}	Perfil T
H₂/CO	18,253	-19,223	1,971
x_{CH4}	-20,116	18,873	2,243
T_{saída}	2,864	1,35	-3,214

MGR XXII

	F_{CH4}	Perfil T	F_{H2O}
H₂/CO	18,253	1,971	-19,223
x_{CH4}	-20,116	2,243	18,873
T_{saída}	2,864	-3,214	1,35

MGR XXIII

	Perfil T	F_{CH4}	F_{H2O}
H₂/CO	1,971	18,253	-19,223
x_{CH4}	2,243	-20,116	18,873
T_{saída}	-3,214	2,864	1,35

MGR XXIV

	Perfil T	F_{H2O}	F_{CH4}
H₂/CO	1,971	-19,223	18,253
x_{CH4}	2,243	18,873	-20,116
T_{saída}	-3,214	1,35	2,864

MGR XXV

	F_{H2O}	F_{CH4}	P
H₂/CO	0,908	0,034	0,057
x_{CH4}	0,063	-0,208	1,145
T_{saída}	0,029	1,177	-0,202

MGR XXVI

	F_{CH4}	P	Perfil T
H₂/CO	0,571	0,262	0,167
x_{CH4}	0,294	0,803	-0,097
T_{saída}	0,136	-0,065	0,930

MGR XXVII

	F_{H2O}	P	F_{CH4}
H₂/CO	0,908	0,057	0,034
x_{CH4}	0,063	1,145	-0,208
T_{saída}	0,029	-0,202	1,177

MGR XXVIII

	F_{CH4}	Perfil T	P
H₂/CO	0,571	0,167	0,262
x_{CH4}	0,294	-0,097	0,803
T_{saída}	0,136	0,930	-0,065

MGR XXIX

	F_{CH4}	F_{H2O}	P
H₂/CO	0,034	0,908	0,057
x_{CH4}	-0,208	0,063	1,145
T_{saída}	1,177	0,029	-0,202

MGR XXX

	P	F_{H2O}	F_{CH4}
H₂/CO	0,057	0,908	0,034
x_{CH4}	1,145	0,063	-0,208
T_{saída}	-0,202	0,029	1,177

MGR XXXI

	F_{CH4}	P	F_{H2O}
H₂/CO	0,034	0,057	0,908
x_{CH4}	-0,208	1,145	0,063
T_{saída}	1,177	-0,202	0,029

MGR XXXII

	P	F_{CH4}	F_{H2O}
H₂/CO	0,057	0,034	0,908
x_{CH4}	1,145	-0,208	0,063
T_{saída}	-0,202	1,177	0,029

MGR XXXIII

	P	F_{CH4}	Perfil T
H₂/CO	0,262	0,571	0,167
x_{CH4}	0,803	0,294	-0,097
T_{saída}	-0,065	0,136	0,930

MGR XXXIV

	P	Perfil T	F_{CH4}
H₂/CO	0,262	0,167	0,571
x_{CH4}	0,803	-0,097	0,294
T_{saída}	-0,065	0,930	0,136

MGR XXXV

	Perfil T	P	F_{CH4}
H₂/CO	0,167	0,262	0,571
x_{CH4}	-0,097	0,803	0,294
T_{saída}	0,930	-0,065	0,136

MGR XXXVI

	Perfil T	F_{CH4}	P
H₂/CO	0,167	0,571	0,262
x_{CH4}	-0,097	0,294	0,803
T_{saída}	0,930	0,136	-0,065

MGR XXXVII

	F_{H2O}	P	Perfil T
H₂/CO	0,967	0,044	-0,011
x_{CH4}	0,037	1,003	-0,04
T_{saída}	-0,004	-0,047	1,05

MGR XXXVIII

	F_{H2O}	Perfil T	P
H₂/CO	0,967	-0,011	0,044
x_{CH4}	0,037	-0,04	1,003
T_{saída}	-0,004	1,05	-0,047

MGR XXXIX

	P	F_{H2O}	Perfil T
H₂/CO	0,044	0,967	-0,011
x_{CH4}	1,003	0,037	-0,04
T_{saída}	-0,047	-0,004	1,05

MGR XL

	P	Perfil T	F_{H2O}
H₂/CO	0,044	-0,011	0,967
x_{CH4}	1,003	-0,04	0,037
T_{saída}	-0,047	1,05	-0,004

MGR XLI

	Perfil T	F_{H2O}	P
H₂/CO	-0,011	0,967	0,044
x_{CH4}	-0,04	0,037	1,003
T_{saída}	1,05	-0,004	-0,047

MGR XLII

	Perfil T	P	F_{H2O}
H₂/CO	-0,011	0,044	0,967
x_{CH4}	-0,04	1,003	0,037
T_{saída}	1,05	-0,047	-0,004

MGR XLIII

	F_{H2O}	F_{CH4}	Perfil T
H₂/CO	1,162	-0,115	-0,046
x_{CH4}	-0,148	1,472	-0,324
T_{saída}	-0,014	-0,355	1,371

MGR XLIV

	F_{H2O}	Perfil T	F_{CH4}
H₂/CO	1,162	-0,046	-0,115
x_{CH4}	-0,148	-0,324	1,472
T_{saída}	-0,014	1,371	-0,355

MGR XLV

	F_{CH4}	F_{H2O}	Perfil T
H₂/CO	-0,155	1,162	-0,046
x_{CH4}	1,472	-0,148	-0,324
T_{saída}	-0,355	-0,014	1,371

MGR XLVI

	F_{CH4}	Perfil T	F_{H2O}
H₂/CO	-0,115	-0,046	1,162
x_{CH4}	1,472	-0,324	-0,148
T_{saída}	-0,355	1,371	-0,014

MGR XLVII

	Perfil T	F_{CH4}	F_{H2O}
H₂/CO	-0,046	-0,115	1,162
x_{CH4}	-0,324	1,472	-0,148
T_{saída}	1,371	-0,355	-0,014

MGR XLVIII

	Perfil T	F_{H2O}	F_{CH4}
H₂/CO	-0,046	1,162	-0,115
x_{CH4}	-0,324	-0,148	1,472
T_{saída}	1,371	-0,014	-0,355

V.3.3 – Análise das MGRs obtidas

A partir das matrizes de ganho relativo, foi possível escolher os melhores pares de variáveis controladas e manipuladas. Esta escolha baseou-se no fato de que as melhores matrizes de ganhos relativos são aquelas cujos valores da diagonal principal são positivos e próximos de 1. Em uma primeira análise, as matrizes que possuem elementos negativos em sua diagonal principal foram eliminadas. A seguir, as matrizes que apresentam valores mais próximos de 1 na diagonal principal foram selecionadas. Nesta etapa, as matrizes de ganhos relativos apresentadas na Tabela 15 foram selecionadas.

Tabela 15: Matrizes de ganho relativo pré-selecionadas.

<i>Queima no topo</i>	<i>Queima lateral</i>
MGR II	MGR XXVI
MGR III	MGR XXVII
MGR XIII	MGR XXXVII
	MGR XLIII

Seguindo-se a pré-seleção das matrizes, as diagonais principais de cada matriz selecionada foram comparadas umas com as outras, de forma a determinar aquela(s) cujos valores mais se aproximavam de 1. Desta forma, as matrizes escolhidas estão apresentadas a seguir.

Queima no topo MGR XIII				Queima lateral MGR XXXVII			
	F_{H_2O}	P	Perfil T		F_{H_2O}	P	Perfil T
H_2/CO	0,810	0,212	-0,023	H_2/CO	0,967	0,044	-0,011
x_{CH_4}	0,208	0,780	0,012	x_{CH_4}	0,037	1,003	-0,04
$T_{saída}$	-0,018	0,007	1,011	$T_{saída}$	-0,004	-0,047	1,05

Cabe mencionar que as matrizes escolhidas não somente satisfazem a análise matemática (diagonal principal com valores positivos e próximos de 1), mas também apresentam significado físico. De fato, a mudança na vazão de água na corrente de entrada no reformador influencia o equilíbrio da reação, favorecendo ou não a formação de hidrogênio e, conseqüentemente, aumentando ou diminuindo a razão H_2/CO . Além disso, a pressão de operação está fortemente relacionada à conversão de metano obtida, já que a reação de reforma apresenta expansão de volume. Finalmente, a temperatura da corrente de saída do reformador está intimamente relacionada com o perfil de temperatura ao longo da parede externa dos tubos do reformador.

Com base nas matrizes apresentadas acima, os pares de variáveis manipuladas e controladas sugeridos encontram-se na Tabela 16. A partir dos pares selecionados, torna-se possível propor malhas de controle para o processo de reforma a vapor do gás

natural. O reformador, juntamente com suas malhas de controle, encontra-se na Figura 43. Vale ressaltar que a malha apresentada vale tanto para o reformador com queima no topo quanto para aquele com queima lateral, já que as variáveis manipuladas e controladas são as mesmas para ambos os casos.

Tabela 16: Pares de variáveis manipuladas e controladas.

Variável manipulada	Variável controlada
F_{H_2O}	H_2/CO
P	x_{CH_4}
Perfil T	$T_{saída}$

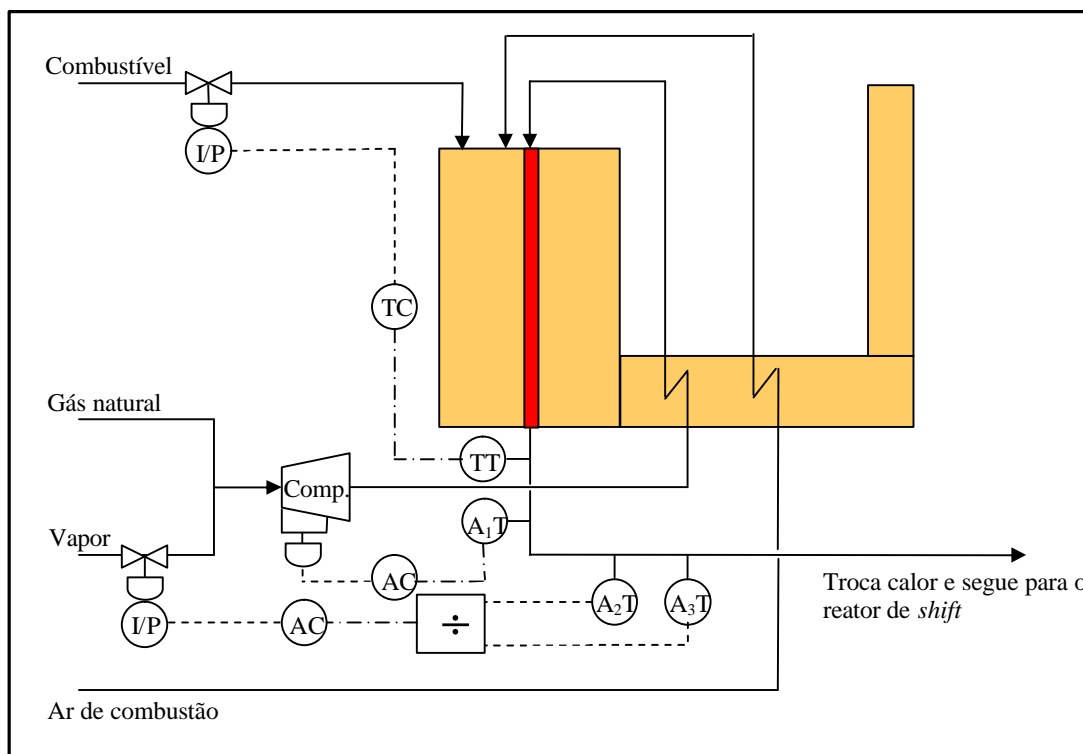


Figura 43: Malhas de controle para o reformador primário.

Onde:

- TC – Controlador de temperatura;
- TT – Transmissor de temperatura;
- I/P – Conversor I/P;
- AC – Controlador de composição;
- A_1T – Analisador de metano;
- A_2T – Analisador de hidrogênio;
- A_3T – Analisador de monóxido de carbono;
- Comp. – Compressor.

A instrumentação do Diagrama P&I proposto na Figura 43 inclui válvulas de controle como instrumento de atuação tanto na linha do vapor quanto na linha de combustível. Em relação à malha de pressão, a atuação é feita diretamente no compressor. Em termos

dos instrumentos de transmissão, deve-se mencionar que o transmissor de temperatura sugerido é um termopar e que os transmissores de composição propostos são analisadores de metano, hidrogênio e monóxido de carbono. Merece destaque o analisador de hidrogênio, que embora seja uma tecnologia relativamente recente, já é empregado industrialmente. Além disso, convém destacar o módulo de controle da razão H_2/CO , que é programado diretamente no instrumento *field bus*. Desta forma, os sinais de composição de hidrogênio e de monóxido de carbono na corrente de saída do reformador são enviados para este módulo, que calcula a razão H_2/CO .

Vale salientar que a malha proposta inclui instrumentação do tipo *Digital Foundation Field Bus*, em que os algoritmos de controle são configurados como módulos nos transmissores. Todos os instrumentos e válvulas encontram-se, então, conectados a um instrumento supervisor localizado em uma sala de controle distante do reformador.

CAPÍTULO VI – CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Utilizando-se o *software* desenvolvido como uma ferramenta de simulação, foi possível analisar o efeito da variação das seguintes variáveis: razão vapor/metano na corrente de entrada, pressão de operação e configuração de aquecimento do reformador primário.

Primeiramente, foi analisado o efeito da variação da razão molar H_2O/CH_4 na conversão de metano na saída do reformador primário, bem como na conversão de monóxido de carbono na saída do reator de *shift*. Neste sentido, verificou-se que o aumento da razão molar H_2O/CH_4 resulta no aumento tanto da conversão de metano quanto da conversão de monóxido de carbono. Além disso, percebe-se que o aumento na relação H_2O/CH_4 acarreta no aumento da relação H_2/CO tanto na saída do reformador quanto na saída do reator de *shift*. Em seguida, foi analisada a variação da pressão de operação, onde foi possível verificar que o aumento na pressão provoca a redução da conversão de metano na saída do reformador e o aumento da conversão de monóxido de carbono na saída do reator de *shift*. Em relação às duas configurações de aquecimento do reformador primário, percebeu-se que os valores de conversão de metano obtidos para a configuração de queima lateral foram superiores aos obtidos para a queima no topo. Por outro lado, a conversão de monóxido de carbono no reator de *shift* mostrou-se inferior no caso em que o reator era precedido por um reformador com queima lateral, quando comparada a uma configuração onde o reformador apresenta queima no topo.

Além da análise de sensibilidade dos parâmetros acima citados, também foi feita uma proposta de malha de controle para o reformador primário baseando-se no estudo dos ganhos relativos do processo. Com base nas matrizes de ganhos relativos, foi possível sugerir os melhores pares de variáveis manipuladas e controladas. Assim, três malhas foram propostas para o controle do reformador: malha de controle da razão H_2/CO , tendo como variável manipulada a vazão de vapor d'água na corrente de entrada do reformador; malha de controle da conversão de metano, manipulando-se a pressão de operação; malha de controle da temperatura da corrente de saída do reformador, onde a variável manipulada foi a vazão de combustível queimada para o aquecimento do reformador.

Convém destacar que as análises realizadas através do simulador proposto neste trabalho mostraram-se condizentes com dados encontrados na literatura. Neste sentido, o simulador proposto pode ser considerado como uma ferramenta útil para análises do processo de reforma a vapor do gás natural.

No entanto, alguns aprimoramentos ainda podem ser propostos ao simulador desenvolvido. Dentre eles, destaca-se a determinação de valores de coeficiente convectivo de transferência de calor mais próximos de valores industriais, já que os mesmos foram estimados, neste trabalho, a partir de valores típicos encontrados em Perry (1997). Além disso, seria interessante alimentar o simulador com dados industriais de uma planta de reforma em operação, de modo a verificar a acurácia do simulador proposto. Finalmente, seria válida a implementação de um modelo de queima no topo e de queima lateral que levasse em consideração a influência das variações da vazão de combustível e de ar de combustão.

Visando-se dar continuidade ao trabalho, poderia se sugerir a implementação de funções de otimização, com base em dados técnico-econômicos, objetivando a transformação do simulador em um otimizador de processo. Outro tópico a ser abordado com maior profundidade seria o estudo das malhas de controle sugeridas no presente trabalho, isto é, determinar o tipo de controlador a ser utilizado, realizar a sintonia das malhas, bem como realizar simulações dinâmicas do processo com as malhas propostas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Controle de Processos [página na Internet]. Rio de Janeiro: Departamento de Química PUC-RIO; c2001 [Acesso em 12 jul. 2006]. Notas de Aula: Capítulo I [2 telas]. Disponível em: http://wwwusers.rdc.puc-rio/werneckr/cp_cap0100.htm

Criscuoli, A., A. Basile, E. Drioli & O. Loiacono. “An economic feasibility study for water gas shift membrane reactor”, Journal of Membrane Science, 181, 2001.

Dybkjaer, I. “Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas – an overview of available processes”, Fuel Processing Technology, 42, 1995.

Froment, G.F. & K.B. Bischoff. Chemical Reactor Analysis and Design, 2ª edição, John Wiley & Sons, New York, 1990.

Kim, G.P., J.R. Mayor & J. Ni. “Parametric study of microreactor design for water gas shift reactor using an integrated reaction and heat exchange model”, Chemical Engineering Journal, 110, 2005.

Komenko, A.A., L.O. Apel’baum, F.S. Shub, Y.S. Snagorskii & M.I. Temkin. Kinet. Catal., 12 (367), 1971.

Larsen, J., M. Michel, J. Zschlommler, M. Whysall & S. Vanheertum. “Large-scale hydrogen plants. Uhde and UOP’s experience”, AIChE Spring Meeting, New Orleans, Março 2003.

Melo Jr., P.A. “Estudo da Desativação Catalítica no Processo de Deslocamento de Monóxido de Carbono”, Relatório Final de Iniciação Científica (UFSE), Aracaju, 1996.

National Science Foundation. Simulation-Based Engineering Science – Revolutionizing Engineering Science through Simulation. Report of the National Science Foundation Blue Ribbon Panel on Simulation-Based Engineering Science, Fevereiro 2006.

Numerical Recipes [homepage na Internet]. Cambridge: Numerical Recipes; [Acesso em 03 nov. 2005]. Numerical Recipes in C++: Capítulo 16; [4 telas]. Disponível em: <http://www.nr.com>

Ogunnaike, B.A. & W.H. Ray. Process Dynamics, Modeling, and Control, Oxford University Press, New York, 1994.

Perry, H.R. (coord.). Manual de Engenharia Química, Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1997.

Podolski, W.F. & Y.G. Kim. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 13 (4), 1974.

Ruthardt, K., K.R. Radtke & J. Larsen. “Hydrogen Trends”, Hydrocarbon Engineering, Novembro 2005.

Rostrup-Nielsen, J.R., J. Sehested & J.K. Norskov. "Hydrogen and Synthesis Gas by Steam- and CO₂ Reforming", Advances in Catalysis, 47, 2002.

Shreve, R.N. & J.A. Brink, Jr. Indústrias de Processos Químicos, 4^a edição, Editora Guanabara, Rio de Janeiro, 1997.

Singh, C.P.P. & D.N. Saraf. "Simulation of High Temperature Water Gas Shift Reactors", Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 16 (3), 1977.

Soliman, M.A., S.S.E.H. El-Nashaie, A.S. Al-Ubaid & A. Adris. "Simulation for Steam Reformers for Methane", 1988.

Temkin, M.I. "The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions", Advances in Catalysis, 28, 1979.

Twigg, M.V. (Editor) Catalyst Handbook, 2^a edição, Wolfe Publishing Ltd., 1989.

Uhde [homepage na Internet]. Dortmund: Uhde GmbH; c2003 [Acesso em 29 maio 2006]. Hydrogen; [Brochure]. Disponível em: http://www.uhde.biz/cgi-bin/byteserver-pl/archive/upload/uhde_brochures_pdf_en_7.00.pdf

United Nations Conference on Trade and Development [homepage na Internet]. Genebra: UNCTAD; c2002 [Acesso em 29 maio 2006]. Natural Gas: Market Information in the Commodities Area; [1 tela]. Disponível em: <http://www.unctad.org/infocomm/anglais/gas/characteristics.htm>

Valdman, B. Dinâmica e Controle de Processos, Editora Tórculo, Santiago, 1999.

Xu, J. & G.F. Froment. "Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics", AIChE Journal, 35 (1), 1989.