UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REFORMAS DO METANO (OXIDATIVA E AUTOTÉRMICA), DO ETANOL E DA NAFTA

CÍCERO NAVES DE ÁVILA NETO

Uberlândia - MG

2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ANÁLISE TERMODINÂMICA DAS REFORMAS DO METANO (OXIDATIVA E AUTOTÉRMICA), DO ETANOL E DA NAFTA

Autor: Cícero Naves de Ávila Neto

Orientador: Prof. Dr. Adilson José de Assis
Co-Orientadora: Prof[a]. Dr[a]. Carla Eponina Hori

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química

Uberlândia - MG
2009

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

A958a Ávila Neto, Cícero Naves de, 1982-
Análise termodinâmica das reformas do metano (oxidativa e autotérmica), do etanol e da nafta / Cícero Naves de Ávila Neto. - 2009.
120 f. : il.

Orientador: Adilson José Assis.
Co-orientadora: Carla Eponina Hori.
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.
Inclui bibliografia.

1. Hidrogênio - Teses. 2. Metano - Teses. 3. Álcool - Teses. 4. Nafta - Teses. I. Assis, Adilson José. II. Hori, Carla Eponina. III. Universidade Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. III. Título.

CDU: 66.074.36

Elaborada pelo Sistema de Bibliotecas da UFU / Setor de Catalogação e Classificação

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA QUÍMICA, EM 18 DE FEVEREIRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Adilson José de Assis
Orientador (PPG-EQ/UFU)

Profª. Drª. Carla Eponina Hori
Co-Orientadora (PPG-EQ/UFU)

Prof. Dr. Martín Aznar
(PPG-EQ/UNICAMP)

Profª. Drª. Lucienne Lobato Romanielo
(PPG-EQ/UFU)

A todas as pessoas que se esforçaram para manter a minha paz de espírito neste momento de mudanças tão profundas. Obrigado mãe, pai, Flaviana e Fabrício.

AGRADECIMENTOS

Agradeço com grande respeito toda a Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela excelente formação profissional e orientação pessoal disponibilizada aos seus alunos. Agradeço, particularmente, os meus orientadores e amigos, Prof. Dr. Adilson José de Assis e Profª. Drª. Carla Eponina Hori, com todo o respeito, por suas atitudes, incentivos e disponibilidade para a realização deste trabalho. Acredito que os bons orientadores realmente se preocupam com seus alunos, e posso dizer que, nesses dois últimos anos, fui sempre recebido de braços abertos em todas as ocasiões em que precisei de ajuda. Obrigado Profª. Drª. Lucienne Lobato Romanielo pelos conselhos relativos ao desenvolvimento dos modelos matemáticos. Agradeço também os meus colegas de laboratório e amigos Fabiano de Almeida Silva e Sandra Cristina Dantas, pela amizade, pelas conversas, pelos conselhos profissionais, pessoais e, principalmente, pelo grande apoio que me forneceram neste último ano de trabalho. Serei eternamente grato a todas essas pessoas que acreditaram em meu potencial e me ajudaram a conquistar os meus objetivos.

Gostaria de agradecer minha colega de graduação Karin Schmidt Godinho pela disponibilidade em me enviar os dados necessários para as simulações relativas à reforma da nafta, sem os quais os resultados não seriam representativos.

Agradeço também minha amiga Alice Gussoni e meus amigos Vinício Coeli e Thiago Jacinto pelas conversas, conselhos, apoio e, principalmente, pela grande fidelidade e companheirismo que mantivemos durante a nossa amizade.

Agradeço acima de tudo todos os integrantes de minha família. Minha irmã, Flaviana Franco Naves, por sua amizade, seus sorrisos sinceros, sua alta estima, e o grande apoio que me deu durante meus momentos de dificuldade. Meu irmão, Fabrício Franco Naves, que apesar de estar longe, continua a ser um grande amigo, uma boa influência, uma ótima pessoa na qual eu sempre me inspirei. Meu pai, Cícero Naves de Ávila Junior, pela paixão que ensinou a ter pela vida, por seus gostos, sua paciência com os filhos, por seu caráter e pela excelente formação que me proporcionou. Finalmente, minha mãe, Carmen Tereza de Oliveira Franco Naves, pelo carinho, apoio, incentivo, por sua amizade, nossas conversas, enfim, por sua forte e insubstituível presença em minha vida.

Seria difícil enumerar individualmente todas as pessoas que contribuíram ao enriquecimento deste projeto, mas eu guardo de cada um a lembrança dos bons momentos que passamos juntos nesta fase de minha vida.

"Um dos requisitos fundamentais do verdadeiro cientista é a humildade. Ela se baseia na certeza de que as nossas mais sólidas convicções se diluirão em algum momento do futuro."
(Flávio Gikovate, 2007)

SUMÁRIO

Lista de Figuras ..... *vi*
Lista de Tabelas ..... *viii*
Lista de Símbolos ..... *ix*
Resumo ..... *xii*
Abstract ..... *xiii*

CAPÍTULO 1 . INTRODUÇÃO 14

CAPÍTULO 2 . ANÁLISE TERMODINÂMICA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 18

2.1. INTRODUÇÃO 18
2.2. MÉTODOS 19
2.2.1. Método da avaliação das constantes de equilíbrio (Método ACE) 19
2.2.2. Método dos multiplicadores de Lagrange (Método ML) 21
2.3. CORRELAÇÕES 23
2.3.1. A variação da energia de Gibbs padrão 23
2.3.2. O coeficiente de fugacidade 25
2.3.3. O segundo coeficiente do virial 26
2.3.4. O parâmetro de interação binária, k_{ij} 31

CAPÍTULO 3 . ANÁLISE GERAL DAS REFORMAS DO METANO, DO ETANOL E DA NAFTA 34

3.1. REFORMA DO METANO 34
3.1.1. Reforma a Vapor do Metano (RVM) 34
3.1.2. Reforma Seca ou Reforma com CO_2 do Metano (RSM) 38
3.1.3. Reforma Oxidativa do Metano (ROM) 40
3.1.4. Reforma Autotérmica do Metano (ATM) 43
3.2. REFORMA DO ETANOL 45
3.3. REFORMA DA NAFTA 53

CAPÍTULO 4 . RESULTADOS E DISCUSSÃO 62

4.1. REFORMA DO METANO 62
4.1.1. Reforma Oxidativa do Metano (ROM) 63
4.1.2. Reforma Autotérmica do Metano (ATM) 70
4.2. REFORMA DO ETANOL 77
4.2.1. Reforma a Vapor do Etanol (RVE) 77
4.2.2. Reforma Seca ou com CO_2 do Etanol (RSE) 84
4.2.3. Reforma Oxidativa do Etanol (ROE) 88
4.2.4. Reforma Autotérmica do Etanol (ATE) 93
4.3. COMPARAÇÃO ENTRE A REFORMA DO METANO E A REFORMA DO ETANOL 97
4.4. REFORMA DA NAFTA 101

CAPÍTULO 5 . CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS ... 106

5.1. CONCLUSÕES 106
5.2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 108

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 110

APÊNDICE A. ESPÉCIES QUÍMICAS PRESENTES NAS REAÇÕES DE REFORMA DO METANO, DO ETANOL E DA NAFTA 117

APÊNDICE B. TABELAS RELATIVAS ÀS VALIDAÇÕES DOS RESULTADOS DAS REAÇÕES DE REFORMA DO METANO..... 121

APÊNDICE C. TABELAS RELATIVAS ÀS VALIDAÇÕES DOS RESULTADOS DAS REAÇÕES DE REFORMA DO ETANOL..... 123

APÊNDICE D. TABELAS COM OS RESULTADOS DETALHADOS DAS SIMULAÇÕES PARA AS REFORMAS DO METANO 127

APÊNDICE E. TABELAS COM OS RESULTADOS DETALHADOS DAS SIMULAÇÕES PARA AS REFORMAS DO ETANOL 135

APÊNDICE F. TABELAS COM OS RESULTADOS DETALHADOS DAS SIMULAÇÕES PARA A REFORMA DA NAFTA 148

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 *Energia de Gibbs total em função da coordenada da reação.* *18*

Figura 3.1 *Fluxograma simplificado de uma unidade de reforma a vapor do metano.* *36*

Figura 3.2 *Perfil de temperatura típico de um reator de reforma autotérmica (Gudlavalleti et al., 2007).* *45*

Figura 3.3 *Fluxograma simplificado de uma unidade de reforma catalítica de nafta.* *55*

Figura 4.1 *Distribuição dos produtos da ROM em função da temperatura e da razão O_2/CH_4 na alimentação (1 atm): (a) $O_2/CH_4 = 0$; (b) $O_2/CH_4 = 0,5$; (c) $O_2/CH_4 = 1$; (d) $O_2/CH_4 = 2$. (·····) Conversão de CH_4.* *65*

Figura 4.2 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma oxidativa do metano ($O_2/CH_4 = 0,5$, 1 atm).* *68*

Figura 4.3 *Parâmetros de desempenho da ROM em função da razão O_2/CH_4 na alimentação, temperatura e pressão: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. (1) 673 K e 1 atm; (2) 1273 K e 1 atm; (3) 673 K e 10 atm; (4) 1273 K e 10 atm.* *70*

Figura 4.4 *Distribuição dos produtos da ATM em função da temperatura e das razões O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 na alimentação (1 atm): (a) $H_2O:O_2:CH_4 = 1:0:1$; (b) $H_2O:O_2:CH_4 = 2:0:1$; (c) $H_2O:O_2:CH_4 = 1:0,5:1$; (d) $H_2O:O_2:CH_4 = 2:0,5:1$. (·····) Conversão de CH_4.* *72*

Figura 4.5 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma a vapor do metano ($H_2O/CH_4 = 1$, 1 atm).* *73*

Figura 4.6 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma autotérmica do metano ($H_2O:O_2:CH_4 = 1:0,5:1$, 1 atm).* *75*

Figura 4.7 *Parâmetros de desempenho da ATM em função da razão de alimentação O_2/CH_4, temperatura e pressão: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. $H_2O/CH_4 = 2$: (1) 673 K, 1 atm; (2) 1273 K, 1 atm; (3) 673 K, 10 atm; (4) 1273 K, 10 atm. $H_2O/CH_4 = 1$: (5) 1273 K, 1 atm.* *76*

Figura 4.8 *Distribuição dos produtos da RVE em função da temperatura e da razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH (1 atm): (a) $H_2O/C_2H_5OH = 0$; (b) $H_2O/C_2H_5OH = 1$; (c) $H_2O/C_2H_5OH = 3$; (d) $H_2O/C_2H_5OH = 6$.* *79*

Figura 4.9 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma a vapor do etanol (1 atm): (a) $H_2O/C_2H_5OH = 0$; (b) $H_2O/C_2H_5OH = 1$.* *81*

Figura 4.10 *Distribuição dos produtos da RVE em função a razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH a 1273 K e 1 atm.* *82*

Figura 4.11 *Parâmetros de desempenho da RVE em função da temperatura, pressão e razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. (1) $H_2O/C_2H_5OH = 3$, 1 atm; (2) $H_2O/C_2H_5OH = 6$, 1 atm; (3) $H_2O/C_2H_5OH = 3$, 10 atm; (4) $H_2O/C_2H_5OH = 6$, 10 atm.* *83*

Figura 4.12 *Distribuição dos produtos da RSE em função da temperatura e da razão de alimentação CO_2/C_2H_5OH (1 atm): (a) $CO_2/C_2H_5OH = 1$; (b) $CO_2/C_2H_5OH = 4$.* *85*

Figura 4.13 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma seca do etanol (1 atm): (a) $CO_2/C_2H_5OH = 1$; (b) $CO_2/C_2H_5OH = 4$.* *86*

Figura 4.14 *Parâmetros de desempenho da RSE em função da temperatura, pressão e razão de alimentação CO_2/C_2H_5OH: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. (1) $CO_2/C_2H_5OH = 1$, 1 atm; (2) $CO_2/C_2H_5OH = 4$, 1 atm; (3) $CO_2/C_2H_5OH = 4$, 10 atm; (4) $CO_2/C_2H_5OH = 4$, 10 atm.* *87*

Figura 4.15 *Distribuição dos produtos da ROE em função da temperatura e da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH (1 atm): (a) $O_2/C_2H_5OH = 0,5$; (b) $O_2/C_2H_5OH = 1$; (c) $O_2/C_2H_5OH = 1,5$; (d) $O_2/C_2H_5OH = 3$...* *89*

Figura 4.16 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma oxidativa do etanol (1 atm): (a) $O_2/C_2H_5OH = 0,5$; (b) $O_2/C_2H_5OH = 1$.* *90*

Figura 4.17 *Distribuição dos produtos da ROE em função da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH (1273 K e 1 atm).* *92*

Figura 4.18 *Parâmetros de desempenho da ROE em função da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH, temperatura e pressão: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. (1) 673 K, 1 atm; (2) 1273 K, 1 atm; (3) 673 K, 10 atm; (4) 1273 K, 10 atm.* *93*

Figura 4.19 *Distribuição dos produtos da ATE em função da temperatura e da razão H_2O/C_2H_5OH na alimentação (O_2/C_2H_5OH = 0,5 e 1 atm): (a) H_2O/C_2H_5OH = 3; (b) H_2O/C_2H_5OH = 6.* *95*

Figura 4.20 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma autotérmica do etanol (O_2/C_2H_5OH = 0,5 e 1 atm): (a) H_2O/C_2H_5OH = 3; (b) H_2O/C_2H_5OH = 6.* *96*

Figura 4.21 *Parâmetros de desempenho da ATE em função da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH, temperatura e pressão: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. H_2O/C_2H_5OH = 3: (1) 673 K, 1 atm; (2) 1273 K, 1 atm; (3) 673 K, 10 atm; (4) 1273 K, 10 atm. (5) 1273 K, 1 atm e H_2O/C_2H_5OH = 6.* *97*

Figura 4.22 *Comparação entre os rendimentos de H_2 das reformas do metano e do etanol.* *99*

Figura 4.23 *Comparação entre os fatores de desempenho das reformas do metano e do etanol. (a) deposição de coque e (b) seletividade H_2/CO.* *99*

Figura 4.24 *Fração molar de H_2 e dos gases de craqueamento (GC) na reforma da nafta. (a) Função da temperatura e pressão (H_2/Nafta = 6): (1) 1 atm, (2) 12,5 atm e (3) 25 atm. (b) Função da razão H_2/Nafta (793 K e 12,5 atm). (—) H_2, (·····) GC.* *103*

Figura 4.25 *Deposição de coque para a reforma da nafta. (a) Função da temperatura e da pressão (H_2/Nafta = 6): (1) 1 atm, (2) 12,5 atm e (3) 25 atm. (b) Função da razão H_2/Nafta (793 K e 12,5 atm).* *104*

Figura 4.26 *Seletividade dos aromáticos leves sobre o reformado leve na reforma da nafta. (a) Função da temperatura e da pressão (H_2/Nafta = 6): (1) 1 atm, (2) 12,5 atm e (3) 25 atm. (b) Função da razão H_2/Nafta (793 K e 12,5 atm).* *104*

Figura 4.27 *Seletividade dos aromáticos pesados sobre os aromáticos leves na reforma da nafta. (a) Função da temperatura e da pressão (H_2/Nafta = 6). (1) 1 atm, (2) 12,5 atm e (3) 25 atm. (b) Função da razão H_2/Nafta (793 K e 12,5 atm).* *105*

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 *Lista expandida das possíveis espécies envolvidas no equilíbrio termodinâmico das reações de reforma do etanol (Rabenstein e Hacker, 2008).* *49*

Tabela 2 *Reações predominantes na reforma catalítica da nafta.* *56*

Tabela 3 *Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma oxidativa do metano.* *63*

Tabela 4 *Tabela estequiométrica das reações envolvidas na reforma a vapor do etanol para temperaturas mais altas.* *64*

Tabela 5 *Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do metano.* *71*

Tabela 6 *Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma a vapor do etanol.* *78*

Tabela 7 *Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma seca do etanol.* *84*

Tabela 8 *Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma oxidativa do etanol.* *88*

Tabela 9 *Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do etanol.* *94*

Tabela 10 *Valores das variáveis operacionais que, dentro das condições estudadas neste trabalho, aprimoram os fatores de desempenho das reformas oxidativa e autotérmica do metano e do etanol.* *98*

Tabela 11 *Valores das variáveis operacionais que, dentro das condições estudadas neste trabalho, aprimoram os fatores de desempenho das reformas a vapor e seca do metano e do etanol.* *98*

LISTA DE SÍMBOLOS

A	1º coeficiente da equação de C_P^o	adimensional
a	Coeficiente relacionado ao momento de dipolo de uma molécula	adimensional
ACE	Método da Avaliação das Constantes de Equilíbrio	
a_{ik}	Número de átomos do k-ésimo elemento presente em cada molécula da espécie química i	adimensional
$\hat{a}_i$	Atividade da espécie i na mistura reacional	adimensional
A_k	Número total de massas atômicas do k-ésimo elemento	adimensional
AL	Aromáticos Leves	
AP	Aromáticos Pesados	
ATE	Reforma Autotérmica do Etanol	
ATM	Reforma Autotérmica do Metano	
B	Segundo coeficiente do virial	adimensional
b	Coeficiente de moléculas associadas	adimensional
B_{ii}	2º coeficiente da equação da equação de C_P^o	adimensional
B_{ij}	Segundo coeficiente do virial cruzado	adimensional
C	3º coeficiente da equação da equação de C_P^o	adimensional
C_P^o	Capacidade calorífica padrão de reação	$M^0L^2T^{-2}\theta^{-1}$
D	4º coeficiente da equação da equação de C_P^o	adimensional
E	5º coeficiente da equação da equação de C_P^o	adimensional
$f^{(0)}$	Termo esférico da equação de B_{ij}	adimensional
$f^{(1)}$	Termo apolar da equação de B_{ij}	adimensional
$f^{(2)}$	Termo polar, associado ou quântico da equação de B_{ij}	adimensional
$\hat{f}_i$	Fugacidade da espécie i na mistura reacional	$M^1L^1T^{-2}\theta^0$
f_i^o	Fugacidade da espécie i no estado padrão.	$M^1L^1T^{-2}\theta^0$
GC	Gases de craqueamento	
G^t	Energia livre de Gibbs total	$M^1L^2T^{-2}\theta^0$
G_i^o	Energia de Gibbs padrão da espécie i	$M^1L^2T^{-2}\theta^0$
GRM	Gases ricos em metano	
h	Constante de Planck	$M^1L^2T^{-1}\theta^0$
H_2/CO	Seletividade de hidrogênio em relação ao monóxido de carbono	mol^1mol^{-1}
H_2O/CH_4	Razão de água em relação ao metano na alimentação	mol^1mol^{-1}
H_2O/C_2H_5OH	Razão de água em relação ao etanol na alimentação	mol^1mol^{-1}
$H_2/Nafta$	Razão de hidrogênio em relação à carga de nafta na alimentação	mol^1mol^{-1}
I_i	Potencial de ionização da espécie i	$M^1L^2T^{-2}\theta^0$
K_j	Constante de equilíbrio da reação j	adimensional
k_{ij}	Parâmetro de interação binária	adimensional

ML	Método dos Multiplicadores de Lagrange	
m	Massa molecular da molécula	$M^1L^0T^0\theta^0$
m_p	Parâmetro sem significado físico	adimensional
n_{ci}	Quantidade de carbono presente na espécie *i*	adimensional
n_i	Número de moles da espécie *i*	mol
$n_{o,i}$	Número de moles inicial da espécie *i*	mol
n_T	Número de moles total presente em um sistema	mol
O_2/CH_4	Razão de oxigênio em relação ao metano na alimentação	mol^1mol^{-1}
O_2/C_2H_5OH	Razão de oxigênio em relação ao etanol na alimentação	mol^1mol^{-1}
P	Pressão	$M^1L^1T^{-2}\theta^0$
P^o	Pressão do estado padrão	$M^1L^1T^{-2}\theta^0$
P_{ci}	Pressão crítica da espécie *i*	$M^1L^1T^{-2}\theta^0$
P_{cij}	Pressão crítica cruzada	$M^1L^1T^{-2}\theta^0$
R	Constante universal dos gases	adimensional
RL	Reformado Leve	
RP	Reformado Pesado	
ROE	Reforma Oxidativa do Etanol	
ROM	Reforma Oxidativa do Metano	
RSE	Reforma Seca do Etanol	
RSM	Reforma Seca do Metano	
RVM	Reforma a Vapor do Metano	
RVE	Reforma a Vapor do Etanol	
R_{H_2,CH_4}	Rendimento de hidrogênio para as reações de reforma do metano	%
$R_{H_2,Et}$	Rendimento de hidrogênio para as reações de reforma do etanol	%
$R_{x,y}$	*y*-ésima reação linearmente independente que representa o sistema de reforma *x*	
$S_{H_2/CO}$	Seletividade do hidrogênio em relação ao monóxido de carbono	mol^1mol^{-1}
T	Temperatura	$M^0L^0T^0\theta^1$
T_0	Temperatura de referência	$M^0L^0T^0\theta^1$
T_{ci}	Temperatura crítica da espécie *i*	$M^0L^0T^0\theta^1$
T_{cij}	Temperatura crítica cruzada	$M^0L^0T^0\theta^1$
T_r	Temperatura relativa	$M^0L^0T^0\theta^1$
T_{ri}	Temperatura relativa da espécie *i*	$M^0L^0T^0\theta^1$
T_{rij}	Temperatura relativa cruzada	$M^0L^0T^0\theta^1$
X_{CH_4}	Conversão de metano	%
X_{Et}	Conversão de etanol	%
y_i	Fração molar da espécie *i*	%
Z_i	Fator de compressibilidade da espécie *i*	adimensional
Z_{ij}	Fator de compressibilidade cruzado	adimensional

	Letras gregas	
δ_{ik}	Termo da equação para o cálculo de $\hat{\phi}_i$	
ΔC_P^o	Variação da capacidade calorífica padrão de reação	$M^0L^2T^{-2}\theta^{-1}$
ΔH^o	Entalpia de reação padrão	$M^1L^2T^{-2}\theta^0$
ΔH_0^o	Calor de reação padrão na temperatura de referência T_0	$M^1L^2T^{-2}\theta^0$
ΔG^o	Energia de Gibbs de reação padrão	$M^1L^2T^{-2}\theta^0$
ΔG_0^o	Energia de Gibbs de reação padrão na temperatura de referência T_0	$M^1L^2T^{-2}\theta^0$
ΔG_{fi}^o	Variação da energia de Gibbs padrão de formação para a espécie *i*	$M^1L^{-1}T^{-1}\theta^0$
ε	Energia característica	$M^1L^2T^{-2}\theta^0$
Λ^*	Comprimento de onda reduzido de de Broglie	adimensional
λ_k	Multiplicador de Lagrange do *k*-ésimo elemento	
μ_r	Momento de dipolo reduzido	Debye
v_i	Coeficiente estequiométrico da espécie *i*	adimensional
v	Somatório dos coeficientes estequiométricos das espécies de uma reação	adimensional
ξ_j	Coordenada da reação *j*	mol
σ	Diâmetro da esférica com mesmo diâmetro da molécula	$M^0L^1T^0\theta^0$
τ	Razão de temperaturas: T/T_0	adimensional
v_{ci}	Volume crítico da espécie *i*	$M^0L^3T^0\theta^0$
v_{cij}	Volume crítico cruzado	$M^0L^3T^0\theta^0$
$\hat{\phi}_i$	Coeficiente de fugacidade da espécie *i* na mistura	adimensional
ω_i	Fator acêntrico da espécie *i*	adimensional
ω_{ij}	Fator acêntrico cruzado	adimensional
	Subscritos	
c	Propriedade crítica	
f	Propriedade na condição de formação	
G	Fase gasosa	
i	Espécie *i* na mistura	
j	Espécie *j* na mistura	
k	Espécie *k* na mistura	
L	Fase líquida	
o	Propriedade na condição inicial	
0	Estado de referência	
c	Propriedade crítica	
S	Fase gasosa	
	Sobrescritos	
o	Propriedade na condição padrão	

RESUMO

A reforma catalítica de hidrocarbonetos ou de outras substâncias orgânicas é uma tecnologia frequentemente utilizada no aprimoramento das fontes de energia tradicionais ou na produção de fontes de energia alternativas. Dentre as tecnologias utilizadas para o aprimoramento das fontes de energia tradicionais está a reforma catalítica da nafta petroquímica. Apesar de poder ser utilizada para produzir hidrogênio, o objetivo principal desta reforma é transformar compostos naftênicos e parafinas em isoparafinas de cadeia ramificada e compostos aromáticos, utilizados para produzir polímeros e aumentar a octanagem da gasolina. No caso em que os processos de reforma são aplicados à produção de fontes de energia alternativa, tem-se dirigido bastante atenção à produção de hidrogênio. A maior parte do hidrogênio é atualmente produzida a partir de combustíveis fósseis, particularmente pela reforma catalítica a vapor do metano, principal componente do gás natural, e em refinarias, pela reforma oxidativa de hidrocarbonetos mais pesados. Mais recentemente, tem-se estudado a produção de hidrogênio a partir da reforma catalítica do etanol. Esta última apresenta a vantagem da diminuição das emissões de dióxido de carbono, além de facilidade de armazenamento e distribuição do etanol e um rendimento maior para o hidrogênio produzido. A composição do reformado é extremamente dependente das variáveis envolvidas no processo, tais como temperatura, pressão e razão de alimentação dos reagentes. Os efeitos destas variáveis podem então ser estudados a partir da definição e análise de parâmetros de desempenho, tais como a conversão, rendimento, seletividade, deposição de carbono na forma de coque, entre outros. Usualmente, a primeira etapa deste tipo de investigação é a realização de uma análise termodinâmica através de métodos de minimização da energia livre de Gibbs. Estes métodos resultam em sistemas de equações algébricas não-lineares, resolvidos numericamente em softwares apropriados. Neste trabalho, são conduzidas análises termodinâmicas das reações de reforma oxidativa e autotérmica do metano, das reformas a vapor, seca, oxidativa e autotérmica do etanol, e da reforma da nafta, baseadas no método dos Multiplicadores de Lagrange. Têm-se como objetivos principais a determinação das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico de cada reforma e prever as melhores condições nas quais cada sistema reacional deve ser operado para alcançar objetivos específicos. Para a validação, os resultados são comparados com dados experimentais e/ou de simulação, específicos de equilíbrio termodinâmico, publicados na literatura. O conjunto de reações linearmente independentes referentes a cada sistema foi determinado e validado através de balanços molares para as espécies. Os sistemas de reforma do etanol apresentaram rendimentos para o hidrogênio superiores aos sistemas de reforma do metano. Entre as reformas do metano, a reforma oxidativa apresentou o maior rendimento, com um valor de 200%, para uma temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm, sem haver alimentação de oxigênio. Entre as reformas do etanol, o máximo rendimento para o hidrogênio, no valor de 479%, foi obtido para a reforma a vapor em uma temperatura de 1110 K, pressão de 1 atm e razão H_2O/C_2H_5OH igual a 6. Entre as reformas do metano, a reforma autotérmica apresentou a menor deposição de carbono, ou seja, 0,03 mols. Entre as reformas do etanol, a reforma autotérmica também apresentou a menor deposição de carbono, no valor de 0,02 mols. Para a reforma da nafta, verificou-se que as espécies formadas em maior quantidade são o hidrogênio e o metano. A deposição de carbono aumentou bastante com o aumento da temperatura, mas foi possível diminuí-la na mesma magnitude com o aumento da pressão e da razão H_2/Nafta na alimentação. Para aumentar o rendimento dos aromáticos, foi preciso aumentar tanto a temperatura quanto a pressão. A resolução do sistema de equações não-lineares foi feita no “software” livre Scilab.

ABSTRACT

Catalytic reforming of hydrocarbons or other organic species is a technology usually employed in either improving traditional energy sources or producing alternative energy sources. Amongst the technologies employed in improving traditional energy sources, one can include catalytic reforming of petrochemical naphtha. Although being also employed to produce hydrogen, the main goal of this reforming is to transform naphthenic compounds and paraffins in branched-chain isoparaffins and aromatic compounds, used to produce polymers and to increase gasoline octane rating. When the reforming processes are applied to produce alternative energy sources, attention has mostly been given to hydrogen production. Hydrogen is mainly produced from non-renewable fossil fuels, especially by means of steam catalytic reforming of methane, main component of natural gas, and in refineries, through oxidative reforming of higher hydrocarbons. More recently, hydrogen production from catalytic reforming of ethanol has also been studied. It has the advantage of reduced carbon dioxide emission, easiness of storage and distribution of ethanol and a higher yield of hydrogen. The composition of the reformate is very dependent on the variables involved in the process, such as pressure, temperature and reactant feed ratios. The effect of these variables can be studied by means of definition and analysis of some performance parameters such as conversion, yield, selectivity, coke deposition and others. Usually, the first step for this type of investigation is the accomplishment of a thermodynamic analysis for each process through methods of Gibbs free energy minimization. These methods result in non-linear algebraic equation systems, solved numerically with the aid of appropriated software. In this work, a Lagrange Multipliers method based thermodynamic analysis is conducted for the oxidative and autothermal reforming of methane; steam, dry, oxidative and autothermal reforming of ethanol; and naphtha reforming. The main goals of this work are to determine the linearly independent reactions which represent the chemical equilibrium of each reforming system and to foresee the best conditions in which each reaction system should be operated to reach specific goals. To validate the simulations, the results are compared with experimental and simulation data specific of chemical equilibrium. The set of linearly independent reactions of each reforming system was determined and validated through mole balances for each species involved in the process. Ethanol reforming systems showed higher hydrogen yields compared to those of methane reforming. Among all methane reforming systems, oxidative reforming showed the higher yield, with a value of 200%, for a temperature of 1273 K, atmospheric pressure, without feeding oxygen. For ethanol reforming systems, the higher hydrogen yield, with a value of 479%, was obtained for steam reforming in a temperature of 1110 K, 1 atm of pressure and H_2O/C_2H_5OH feed ratio equal to 6. Among the methane reforming systems, autothermal reforming deposited the lesser amount of coke (0,03 moles). Concerning the ethanol reforming systems, autothermal reforming also deposited the lesser amount of coke, with a value of 0,02 moles. For naphtha reforming, it was verified that hydrogen and methane are the most abundant species constituting the reformate. Carbon formation increased a lot when increasing the operational temperature, but it was possible to decrease it in the same magnitude increasing the operational pressure and the H_2/Naphtha feed ratio. To increase the aromatics yield, it was necessary to raise both the temperature and the pressure. The resolution of the non-linear algebraic equation systems was carried out with the open-source software Scilab.

CAPÍTULO 1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, os problemas ambientais derivados da geração de energia através do processamento de combustíveis fósseis e da conseqüente diminuição das reservas mundiais desses combustíveis, levaram a um constante aprimoramento e desenvolvimento de novas tecnologias para a produção de energia. A reforma catalítica de hidrocarbonetos ou de outras substâncias orgânicas, na qual a estrutura molecular dos reagentes é modificada para alterar suas propriedades, é uma tecnologia frequentemente utilizada no aprimoramento das fontes de energia tradicionais ou na produção de fontes de energia alternativas. Desta forma, a escolha do tipo de reagente mais apropriado para ser alimentado a um reator de reforma depende da aplicação final que será dada aos produtos reformados, o que determinará a composição do gás reformado e a escala de produção (Melo e Morlanés, 2005).

Dentro das tecnologias utilizadas para o aprimoramento das fontes de energia tradicionais está a reforma catalítica da nafta petroquímica. Este é um dos mais importantes processos aplicados às indústrias de refino do petróleo e de produção de petroquímicos (Mazzieri *et al*., 2008). Apesar de poder ser utilizada para produzir hidrogênio (Hou *et al*., 2006), o objetivo principal desta reforma é transformar compostos naftênicos e parafinas em isoparafinas de cadeia ramificada e compostos aromáticos. Este reformado é utilizado para aumentar a octanagem da gasolina e fornecer aromáticos de cadeia carbônica entre seis e oito carbonos (C_6-C_8) como matéria-prima para a produção de polímeros (Mazzieri *et al*., 2008). As reações de hidrogenólise e craqueamento de parafinas são indesejáveis, pois produzem gases leves de baixo valor comercial e diminuem o rendimento de hidrocarbonetos com cadeia carbônica maior que cinco (C_{5+}) (Boutzeloit *et al*., 2006). Desta forma, é de fundamental importância determinar meios para maximizar a produção de isoparafinas e aromáticos e minimizar a ocorrência de reações paralelas.

No caso em que os processos de reforma são aplicados à produção de fontes de energia alternativa, tem-se dirigido bastante atenção ao desenvolvimento e aperfeiçoamento das tecnologias de produção de hidrogênio. Além de possibilitar a armazenagem e transporte de energia para aplicações potenciais em células combustíveis para produção de eletricidade (Pistonesi *et al*., 2007), este vetor energético é usado como matéria-prima ou intermediário em uma variedade de processos químicos, petroquímicos e metalúrgicos, incluindo processos de hidrogenação de combustíveis, redução de minerais e produção de amônia (Li *et al*., 2008). Além disso, o hidrogênio não é tóxico e sua oxidação não gera gases que contribuem para o

efeito estufa (Barbir, 2008). A produção desta substância pode ser feita a partir de uma grande variedade de recursos naturais renováveis, como a biomassa, energia solar, eólica, hidráulica, entre outras, e de recursos não-renováveis, como os combustíveis fósseis. A maior parte do hidrogênio é atualmente produzida a partir de combustíveis fósseis, particularmente pela reforma catalítica a vapor do metano, principal constituinte do gás natural, e em refinarias, pela oxidação parcial de hidrocarbonetos mais pesados (Barbir, 2008).

A reforma catalítica a vapor do metano (RVM) é um sistema envolvendo duas reações independentes. A reação de reforma a vapor, altamente endotérmica, produz monóxido de carbono e hidrogênio, enquanto que a reação de deslocamento gás-água (*water-gas shift*) consome o monóxido de carbono gerado na primeira reação para produzir dióxido de carbono e mais hidrogênio. Outras reações secundárias também estão envolvidas, sendo que algumas delas levam à deposição de carbono na forma de coque (De Falco *et al*., 2007).

Existem, no entanto, outras formas de produzir hidrogênio a partir do metano. A reforma seca ou com CO_2 deste gás (RSM) tem a vantagem de processar os dois gases que mais contribuem para o efeito estufa (metano e dióxido de carbono), produzindo hidrogênio e monóxido de carbono em proporções adequadas para a produção de metanol, utilização na síntese de Fischer-Tropsch e em reações de hidroformilação (Chang *et al*., 2006; Djaidja *et al*., 2006; O'Connor *et al*., 2006). A reforma seca pode também ser aplicada a gases provenientes da decomposição da biomassa, como o biogás, que apresenta metano e dióxido de carbono em proporções adequadas para a reação. Esse processo é de um interesse particular, pois possibilita tirar vantagem do dióxido de carbono presente no biogás como oxidante da reação, diminuindo os custos de concentração de dióxido de carbono (Benito *et al*., 2007).

Alternativamente, a reforma oxidativa do metano (ROM), um sistema de reações exotérmico, atinge conversões próximas a 100% e rendimentos para o hidrogênio maiores que 90%, e requer tempos de contanto extremamente pequenos (frações de segundos) entre os reagentes para a reação ser completamente processada. Quando este sistema é alimentado com baixas razões de oxigênio em relação ao metano (O_2/CH_4), evita-se a oxidação total e, consequentemente, a formação de dióxido de carbono e vapor de água, e privilegia-se a formação de monóxido de carbono e hidrogênio (Corbo e Migliardini, 2007).

Como mencionado anteriormente, a reforma a vapor do metano é um processo endotérmico e necessita de um fornecimento de energia externa para ocorrer de forma viável. Geralmente, o aquecimento interno é mais eficiente que o aquecimento externo, e a inserção

de uma reação que libere energia no leito catalítico pode tornar o processo de produção de gás de síntese mais econômico energeticamente (Li *et al*., 2004). A reforma a vapor do metano é então considerada ocorrer em condições autotérmicas (ATM), quando é realizada adiabaticamente juntamente às reações de oxidação parcial e total do metano, visando produzir uma razão H_2/CO viável com a diminuição do consumo externo de energia (Dias e Assaf, 2004).

Apesar de todo o estudo realizado envolvendo a produção de hidrogênio a partir do metano proveniente do gás natural, a utilização de fontes não-renováveis não resolveria os problemas relacionados à emissão de gases poluentes na atmosfera. Além disso, o hidrogênio produzido desta maneira para ser utilizado como combustível, não conseguiria competir economicamente com os combustíveis tradicionais. Desta forma, o hidrogênio proveniente do gás natural faria sentido apenas em um período de transição, de forma a estabelecer uma infra-estrutura de fornecimento e ajudar a comercializar utilidades relacionadas à tecnologia, como as células combustíveis (Barbir, 2008).

Neste sentido, outra fonte renovável que pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de hidrogênio é o bio-etanol, produzido principalmente a partir da cana-de-açúcar no Brasil. Sua participação na produção brasileira de combustíveis aumentou de 14,6 bilhões de litros/ano na safra 2003/2004 para 22,2 bilhões de litros/ano na safra 2007/2008, o que representa aproximadamente 22% da produção anual de petróleo no Brasil (Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008; Estatísticas da Produção de Etanol do Brasil, 2008). A produção total de dióxido de carbono no ciclo de vida do bio-etanol é quase nula, exceto nos casos em que o processamento, transporte ou produção de fertilizantes envolve combustíveis fósseis. Assim, o bio-etanol pode ser considerado neutro em relação à emissão de carbono e, desta forma, não contribui para o agravamento do efeito estufa (Hotza e Da Costa, 2008). Apesar de a maioria dos estudos sobre a produção de hidrogênio a partir deste combustível estar direcionada à reforma a vapor, existem algumas publicações envolvendo reforma autotérmica e reforma oxidativa (Cai *et al*., 2008; Huang *et al*., 2008; Kugai *et al*., 2006; Youn *et al*., 2008; Youn *et al*., 2009).

A procura por novos catalisadores que apresentem melhores desempenhos e possam ser operados em melhores condições que os tradicionais é uma das maneiras mais plausíveis de maximizar a produção de hidrogênio, no caso das reformas do metano e do etanol (Rossi *et al*., 2008), e a produção de isoparafinas e aromáticos, no caso da reforma da nafta (Mazzieri *et al*., 2008). No entanto, a seletividade das reações que geram estas espécies sobre as demais

reações possíveis de um conjunto reacional, assim como a conversão do reagente principal e o rendimento dos produtos desejados, depende também das variáveis envolvidas no processo tais como a temperatura, pressão, razão de alimentação dos reagentes, entre outras. Assim, este trabalho tem como objetivos principais, (i) realizar uma análise termodinâmica detalhada das reações de reforma do metano, do etanol e da nafta com o intuito de verificar o impacto das variáveis relativas às condições operacionais na composição final do produto reformado; e (ii) determinar as reações linearmente independentes que descrevam de modo satisfatório a composição do produto reformado de cada sistema. O resultado possibilitará prever as melhores condições nas quais cada sistema de reações deverá ser operado para alcançar objetivos específicos. A validação dos resultados é feita através da comparação com dados experimentais e/ou de simulação, específicos de equilíbrio químico, publicados na literatura.

O estudo termodinâmico do equilíbrio químico é realizado pela técnica da minimização da energia de Gibbs total de um sistema hipoteticamente fechado. Neste trabalho, é utilizado o método dos Multiplicadores Indeterminados de Lagrange (método ML) relativos a cada espécie presente no sistema reacional. Para que este método possa ser utilizado, é preciso estipular com exatidão o conjunto de espécies que fazem parte do sistema, pois este conjunto é equivalente à escolha do número de reações independentes entre as espécies. Apesar de o método da Avaliação das Constantes de Equilíbrio (método ACE) não ter sido utilizado neste trabalho, as reações linearmente independentes para cada tipo de reforma foram determinadas pelo método de Denbigh (Denbigh, 1981) e então validadas através da realização de um balanço molar para as espécies. A aplicação do método dos Multiplicadores de Lagrange aos sistemas de reforma do metano, do etanol e da nafta resulta em sistemas de equações não-lineares que, neste trabalho, foram resolvidos numericamente com a utilização do "software" livre Scilab©INRIA-ENPC, através do método híbrido de Powell, presente na função "fsolve".

CAPÍTULO 2. ANÁLISE TERMODINÂMICA: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Introdução

Em termodinâmica, o estado de equilíbrio de um sistema fechado é aquele estado no qual a energia de Gibbs total, G^t, é um mínimo em relação a todas as possíveis mudanças na temperatura e na pressão do sistema. Isto quer dizer que, neste estado de equilíbrio,

$$\left(dG^t\right)_{T,P} = 0 \tag{2.1}$$

Desta forma, tomando-se uma mistura de espécies químicas que não está em estado de equilíbrio termodinâmico, qualquer reação que ocorra a temperatura, T, e pressão, P, constantes deve levar a uma diminuição da energia de Gibbs total deste sistema. A Figura 2.1 demonstra o significado deste fenômeno aplicado a uma reação química j com coordenada de reação ξ_j. Como esta variável caracteriza o progresso da reação e, consequentemente, a composição do sistema em um dado momento, então ela definirá também a energia de Gibbs total do sistema. No equilíbrio, $(G^t)_{T,P}$ será mínima e, desta forma, a reação estará em equilíbrio termodinâmico no ponto de mínimo da curva (Smith *et al*., 2000).

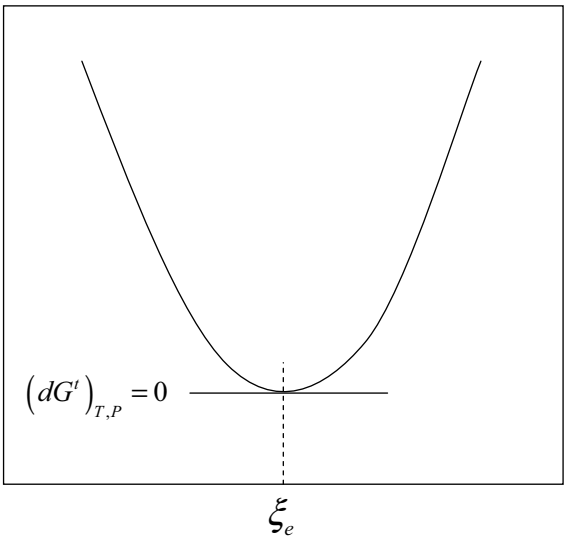

Figura 2.1 Energia de Gibbs total em função da coordenada da reação.

Quando T e P são fornecidas, a figura anterior apresenta duas características distintas que permitem determinar o sistema no estado de equilíbrio: a energia de Gibbs total G^t é um mínimo e sua diferencial é zero. De acordo com Smith *et al*. (2000), o critério de equilíbrio

mais utilizado é escrever uma expressão para G^t em função da coordenada de reação, ξ, diferenciá-la, igualá-la a zero e resolvê-la para achar a coordenada da reação em equilíbrio terodinâmico, ξ_e. Este procedimento dá origem ao método da Avaliação das Constantes de Equilíbrio (ACE). No entanto, quando é estendido a um sistema multi-reacional, a minimização direta de G^t é mais conveniente. Este último procedimento dá origem ao método dos Multiplicadores Indeterminados de Lagrange (ML), detalhado a seguir. Como os sistemas reacionais analisados neste trabalho contêm um grande número de espécies envolvidas, apenas este último método foi utilizado para a realização dos cálculos termodinâmicos. No entanto, como o método ACE é de grande importância no estudo da "dinâmica" das reações com a temperatura, pressão e razão de alimentação dos reagentes, ele também será explicado na próxima seção.

2.2. Métodos

O equilíbrio termodinâmico em um reator de reforma pode ser calculado de duas maneiras distintas: (i) avaliando-se as constantes de equilíbrio de cada reação independente (método ACE), e (ii) utilizando-se o método dos multiplicadores de Lagrange, sumarizados a seguir.

2.2.1. Método da avaliação das constantes de equilíbrio (Método ACE)

Para sistemas com múltiplas reações químicas independentes, cada reação está associada a uma coordenada de reação, ξ, e a uma constante de equilíbrio distinta, K_j. A constante de equilíbrio para cada reação j é descrita por Smith *et al*. (2000) através da seguinte expressão:

$$K_j = \exp\left(-\frac{\sum_i \nu_i G_i^o}{RT}\right) = \prod_i \left(\hat{a}_i\right)^{\nu_i} \tag{2.2}$$

na qual ν_i é o coeficiente estequiométrico da espécie i, R é a constante universal dos gases perfeitos e $\hat{a}_i$ é a atividade da espécie i na mistura reacional.

De acordo com Smith *et al*. (2000), como G_i^o é uma propriedade da espécie pura i no seu estado padrão a uma pressão fixa, ela depende somente da temperatura. Desta forma,

manipulando-se apenas os dois primeiros termos da Equação 2.2, pode-se prever o comportamento de K_j com a variação da temperatura do sistema reacional, ou seja,

$$-RT \ln K_j = \sum_i \nu_i G_i^o \equiv \Delta G^o \tag{2.3}$$

Na Equação 2.3, a variação da energia de Gibbs padrão da reação *j*, ΔG^o, é a forma convencional de se representar a grandeza $\sum_i \nu_i G_i^o$ (Smith *et al*., 2000).

O terceiro termo da Equação 2.2 representa o produto sobre as atividades, $\hat{a}_i$,de todas as espécies na mistura. Elas fornecem a conexão entre o estado de equilíbrio de interesse e os estados padrões das espécies individuais e são, por definição, relacionadas às fugacidades de cada espécie na mistura, $\hat{f}_i$, por:

$$\hat{a}_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} \tag{2.4}$$

sendo que f_i^o é a fugacidade da espécie *i* no seu estado padrão.

As reações de reforma ocorrem, geralmente, em estado gasoso e, consequentemente, a fugacidade da espécie *i* neste tipo de sistema reacional será a fugacidade da espécie *i* em estado gasoso na mistura. De acordo com Smith *et al*. (2000), "o estado padrão para um gás é o estado de gás ideal do gás puro na pressão do estado padrão P^o de 1 bar". Desta forma, para reações ocorrendo em fase gasosa, como a fugacidade de um gás ideal é igual à sua pressão, então $f_i^o = P^o$ para cada espécie *i*. A fugacidade $\hat{f}_i$ reflete, por sua vez, as não-idealidades da mistura em equilíbrio e é função da temperatura, da pressão e da composição. Para espécies em fase gasosa, ela está relacionada ao coeficiente de fugacidade da espécie *i* na mistura, $\hat{\phi}_i$, e à fração molar da espécie *i*, y_i, pela expressão:

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P \tag{2.5}$$

Assim, substituindo-se as Equações 2.4 e 2.5 na Equação 2.2, chega-se a uma expressão para o equilíbrio termodinâmico envolvendo a pressão e a composição:

$$\prod_i \left(y_i \hat{\phi}_i \right)^{\nu_i} = \left(\frac{P}{P^o} \right)^{-\nu} K_j \tag{2.6}$$

sendo que $\nu \equiv \sum_i \nu_i$. Os valores das frações molares de cada espécie *i*, y_i, podem ser substituídos pelos valores correspondentes das coordenadas de cada reação, ξ_j, através de um balanço estequiométrico. No entanto, a resolução de um sistema de equações deste tipo pode se complicar devido à dependência de $\hat{\phi}_i$ com a composição e, consequentemente, com os valores das coordenadas das reações envolvidas. Na verdade, esta é a etapa limitante de um sistema com comportamento não ideal, e deve ser tratada com grande atenção.

No método da avaliação das constantes de equilíbrio, é preciso estipular o sistema de reações em que se deseja estimar o equilíbrio termodinâmico. Um sistema com muitas espécies apresenta, geralmente, várias reações ocorrendo paralelamente ou em série, e a consideração das reações independentes mais importantes é de extrema importância para se conseguir resultados representativos. Um dos métodos bastante utilizados para a determinação destas reações independentes foi proposto por Denbigh (1981). Portanto, as reações independentes analisadas neste trabalho foram determinadas a partir deste método.

2.2.2. Método dos multiplicadores de Lagrange (Método ML)

Embora as equações deduzidas pelo método da avaliação das constantes de equilíbrio sejam facilmente resolvidas para sistemas com poucas reações, o método fica inviável para sistemas maiores. O fato é que, quando se tenta minimizar um conjunto de reações endotérmicas e exotérmicas com uma grande diferença entre suas entalpias de reação padrão, ΔH^o, torna-se complicado e, às vezes, até mesmo impossível determinar um conjunto de coordenadas de reação que as satisfaçam. Além disso, de acordo com Smith *et al*. (2000), este método não permite a si próprio uma padronização de modo a possibilitar que um programa geral seja escrito para solução em computador.

De acordo com a Equação 2.7, a energia de Gibbs total de um sistema é função da temperatura, pressão e da soma do número de mols de cada molécula presente no sistema.

$$\left(G^t\right)_{T,P} = g\left(n_1, n_2, n_3, \ldots, n_N\right) \tag{2.7}$$

Neste caso, o problema é resolvido encontrando-se um conjunto de n_i's que minimize G^t com *T* e *P* especificadas, sujeito às restrições do balanço de massa. Este tipo de procedimento está baseado no método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange, deduzido por Smith *et al*. (2000). O sistema de equações a ser minimizado é composto por *N* equações de

equilíbrio (Equação 2.8), sendo uma para cada molécula presente, w equações de balanço de massa (Equação 2.9), uma para cada elemento, e duas equações de restrição (Equações 2.10 e 2.11), representando o balanço de massa para a fase gasosa e o balanço de massa global do sistema, totalizando um conjunto de $N + w + 2$ equações. As incógnitas destas equações são o número de mols total de cada componente, n_i's, somando um total de N componentes, o número de mols total da fase gasosa, n_G, o número de mols total do sistema, n_T, e os multiplicadores de Lagrange, λ_k's, em um total de w. É preciso enfatizar que o sistema será minimizado somente quando as variáveis satisfizerem, além das duas primeiras equações, a equação de restrição.

$$\Delta G_{fi}^{o} + RT\ln\left(\hat{a}_i\right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad ; \quad \left(i = 1, 2, ..., N\right) \tag{2.8}$$

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad ; \quad \left(k = 1, 2, ..., w\right) \tag{2.9}$$

$$\sum_i n_i = n_G \quad ; \quad \left(i = 1, 2, ..., N-1\right) \tag{2.10}$$

$$\sum_i n_i = n_T \quad ; \quad \left(i = 1, 2, ..., N\right) \tag{2.11}$$

Nas Equações 2.8 e 2.9, os subscritos i e k representam a espécie química i e o elemento k, respectivamente. Desta forma, A_k é definido como o número total de massas atômicas do k-ésimo elemento no sistema e a_{ik} será o número de átomos do k-ésimo elemento presente em cada molécula da espécie química i.

A Equação 2.8 é válida tanto para espécies no estado gasoso quanto para espécies no estado líquido ou sólido. As reações de reforma são sistemas heterogêneos nos quais o reformado é constituído de uma fase gasosa e uma fase sólida, constituída, majoritariamente, por carbono. Como já foi visto, a atividade de uma determinada espécie i no estado gasoso é dada pelas Equações 2.4 e 2.5. Por outro lado, a pressão de vapor do carbono é praticamente nula nas condições de operação das reações estudadas[1], e a tendência é que ele seja formado e precipite logo em seguida, permanecendo no estado sólido até que o sistema atinja o equilíbrio. Na Equação 2.4, o coeficiente de atividade do carbono na mistura, $\hat{f}_C$, é igual ao coeficiente de atividade do carbono puro, f_C, pois este é considerado estar isolado na fase

[1] Faixa de temperatura: $273{,}15 \leq T \leq 1373{,}15$ K; faixa de pressão: $1 \leq P \leq 20$ atm.

sólida. Como o efeito da pressão nas condições de operação das reações de reforma é muito pequeno para um sólido, um erro desprezível é introduzido pela hipótese de que a razão f_C / f_C^o é unitária. Assim, no caso do carbono sólido, a Equação 2.8 é reescrita da seguinte maneira para todas as reformas:

$$\Delta G^o_{f,C_{(S)}} + \lambda_{C_{(S)}} = 0 \tag{2.12}$$

Diferente do método da avaliação das constantes de equilíbrio, o método dos multiplicadores de Lagrange não exige a determinação das reações envolvidas. Entretanto, a escolha de um conjunto de moléculas que representem o sistema é equivalente à escolha do número de reações independentes entre as espécies.

2.3. Correlações

2.3.1. A variação da energia de Gibbs padrão

"Como a temperatura do estado padrão é aquela da mistura em equilíbrio, as variações das propriedades padrões da reação, como ΔG^o e ΔH^o, variam com a temperatura de equilíbrio" (Smith *et al.*, 2000). De acordo com os autores, a dependência de ΔG^o em relação à temperatura é dada pela expressão abaixo:

$$\frac{d\left(\Delta G^o / RT\right)}{dT} = \frac{-\Delta H^o}{RT^2} \tag{2.13}$$

Desta forma, no caso da utilização do método ACE, a Equação 2.3 mostra que $\Delta G^o / RT = -\ln K$. Substituindo esta expressão na Equação 2.13, tem-se:

$$\frac{d \ln K_j}{dT} = \frac{\Delta H^o}{RT^2} \tag{2.14}$$

Considerando-se, então, a variação da entalpia padrão da reação como uma função independente da temperatura, a integração da Equação 2.14 de uma temperatura particular T_1 até uma temperatura arbitrária T, levaria à seguinte expressão:

$$\ln\frac{K}{K_1} = -\frac{\Delta H^o}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{2.15}$$

No entanto, as reações de reforma apresentam uma grande dependência em relação à temperatura do sistema, e, neste caso, a interpolação ou extrapolação de dados da constante de equilíbrio pela utilização da Equação 2.15 deve ser evitada (Franco *et al*., 2008). A dedução rigorosa do efeito da temperatura sobre a constante de equilíbrio é feita por Smith *et al*. (2000). A expressão geral resultante desta dedução é apresentada na Equação 2.16.

$$\frac{\Delta G^o}{RT} = \frac{\Delta G_0^o - \Delta H_0^o}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^o}{RT} + \frac{1}{T}\int_{T_0}^{T}\frac{\Delta C_P^o}{R}dT - \int_{T_0}^{T}\frac{\Delta C_P^o}{R}\frac{dT}{T} \tag{2.16}$$

A variação da capacidade calorífica dos gases em seu estado padrão, $\Delta C_P{}^o$, é dependente da temperatura e geralmente expressa como uma função empírica para cada molécula que se deseja representar. Smith *et al*. (2000) propõem correlações empíricas para o cálculo de $\Delta C_P{}^o$ relativo a diversas moléculas. Todavia, os autores não disponibilizam dados para as moléculas mais complexas presentes no equilíbrio termodinâmico das reformas do etanol e da nafta. A página de internet do *Korea thermophysical properties Data Bank (KDB)*, por sua vez, contém um banco de dados físico-químicos que abrange todas as moléculas consideradas neste trabalho, inclusive uma expressão para o cálculo de $\Delta C_P{}^o$, dada pela Equação 2.17. Portanto, a primeira e segunda integrais do lado direito da Equação 2.16, quando $\Delta C_P{}^o$ é representada pela Equação 2.17, são dadas pelas equações 2.18 e 2.19.

$$C_P^o = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 \tag{2.17}$$

$$\begin{aligned}\int_{T_0}^{T}\Delta C_P^o dT = {} & \Delta A T_0\left(\tau - 1\right) + \frac{\Delta B}{2}T_0^2\left(\tau^2 - 1\right) + \frac{\Delta C}{3}T_0^3\left(\tau^3 - 1\right) + \\ & + \frac{\Delta D}{4}T_0^4\left(\tau^4 - 1\right) + \frac{\Delta E}{5}T_0^5\left(\tau^5 - 1\right)\end{aligned} \tag{2.18}$$

$$\begin{aligned}\int_{T_0}^{T}\Delta C_P^o\frac{dT}{T} = {} & \Delta A\ln\left(\tau\right) + \Delta B T_0\left(\tau - 1\right) + \frac{\Delta C}{2}T_0^2\left(\tau^2 - 1\right) + \\ & + \frac{\Delta D}{3}T_0^3\left(\tau^3 - 1\right) + \frac{\Delta E}{4}T_0^4\left(\tau^4 - 1\right)\end{aligned} \tag{2.19}$$

sendo que $\tau \equiv T/T_0$ e $\Delta A = \sum_i \nu_i A_i$. As definições de ΔB, ΔC e ΔD são análogas à definição de ΔA.

2.3.2. O coeficiente de fugacidade

Quando um sistema gasoso envolvendo espécies químicas em equilíbrio encontra-se a pressões suficientemente baixas ou temperaturas suficientemente altas, a mistura tende a se comportar como um gás ideal. Isto quer dizer que, neste caso, o coeficiente de fugacidade, $\hat{\phi}_i$, é igual à unidade. Fora destas condições o sistema não é ideal, e para ser tratado como tal, deve-se estipular uma maneira de computar valores de $\hat{\phi}_i$ para cada espécie nas condições em que as reações estão ocorrendo.

O coeficiente de fugacidade de uma espécie em uma mistura de gases pode ser calculado pelo seguinte conjunto de equações (Smith *et al.*, 2000):

$$\ln \hat{\phi}_k = \frac{P}{RT}\left[B_{kk} + \frac{1}{2}\sum_i \sum_j y_i y_j \left(2\delta_{ik} - \delta_{ij}\right)\right] \tag{2.20}$$

$$\delta_{ik} \equiv 2B_{ik} - B_{ii} - B_{kk} \tag{2.21}$$

$$\delta_{ij} \equiv 2B_{ij} - B_{ii} - B_{jj} \tag{2.22}$$

sendo que os índices *i* e *j* varrem todas as espécies presentes na mistura, e $\delta_{ii} = 0$, $\delta_{kk} = 0$ etc., e $\delta_{ki} = \delta_{ik}$.

A Equação 2.20 é uma generalização da equação do virial truncada no segundo coeficiente que permite o cálculo do coeficiente de fugacidade de uma espécie em uma mistura de gases. O coeficiente do virial cruzado B_{ij} caracteriza uma interação bimolecular entre a molécula *i* e a molécula *j* e, consequentemente, $B_{ij} = B_{ji}$. Desta forma, as variáveis que apresentam dois índices, como no caso de B_{ij}, representam uma variável em que existe interação entre duas moléculas. Assim, como será visto mais adiante, ω_{ij}, T_{cij}, P_{cij}, Z_{ij} e υ_{cij} serão iguais ao fator acêntrico, temperatura crítica, fator de compressibilidade e volume crítico cruzados das moléculas *i* e *j*, respectivamente.

2.3.3. O segundo coeficiente do virial

O segundo coeficiente do virial reduzido ($B_{ij}P_{cij}/RT_{cij}$) pode ser representado como a soma de três expressões que são funções da temperatura reduzida, $T_{rij} = T/T_{cij}$ (Tsonopoulos, 2003):

$$\frac{B_{ij}P_{cij}}{RT_{cij}} = f^{(0)}\left(T_r\right) + \omega_{ij} f^{(1)}\left(T_r\right) + f^{(2)}\left(T_r\right) \tag{2.23}$$

Na Equação 2.23, $f^{(0)}$ é o termo esférico, $f^{(1)}$ é o termo apolar e $f^{(2)}$ é o termo polar, associado[2] (dimerizado) ou quântico (Meng *et al*., 2007). Assim, existem quatro tipos básicos de moléculas as quais a equação anterior pode representar, ou seja:

i. *Moléculas polares*: possuem maior concentração de carga negativa numa parte da nuvem eletrônica e maior concentração positiva em outro extremo. CO, HCl, H_2O e NH_3 podem ser citados como exemplos de moléculas polares;

ii. *Moléculas apolares*: a carga eletrônica está uniformemente distribuída, ou seja, não há concentração. CH_4, BF_4 e moléculas diatômicas do mesmo elemento como O_2, H_2 são exemplos deste tipo de molécula;

iii. *Moléculas associadas*: são moléculas que apresentam átomos de hidrogênio ligados a átomos eletronegativos (como oxigênio ou nitrogênio) por pontes de hidrogênio, formando dímeros. Exemplos típicos deste tipo de molécula são os álcoois, aminas e a água (Meng e Duan, 2007);

iv. *Moléculas quânticas*: são moléculas de peso molecular baixo cujas propriedades configuracionais são descritas pela mecânica quântica ao invés da mecânica clássica. Assim, as correlações de estado correspondentes para os coeficientes do virial de gases quânticos devem apresentar correções quânticas. H_2 (Hidrogênio), D_2 (Deutério), T_2 (Trítio), ^{3}He (Hélio-3), He (Hélio) e Ne (Néon) são exemplos desse tipo de molécula (Meng e Duan, 2007).

As regras de mistura propostas por Prausnitz *et al*. (1986) para calcular P_{cij}, T_{cij} e ω_{ij} da Equação 2.23 são dadas pelas Equações 2.24-2.28.

$$\omega_{ij} = \frac{\omega_i + \omega_j}{2} \tag{2.24}$$

[2] Do inglês "Associated term" (Meng *et al*., 2007).

$$T_{cij} = \left(T_{ci}T_{cj}\right)^{1/2}\left(1-k_{ij}\right) \tag{2.25}$$

$$P_{cij} = \frac{Z_{cij}RT_{cij}}{\upsilon_{cij}} \tag{2.26}$$

$$Z_{cij} = \frac{Z_{ci}+Z_{cj}}{2} \tag{2.27}$$

$$\upsilon_{cij} = \left(\frac{\upsilon_{ci}^{1/3}+\upsilon_{cj}^{1/3}}{2}\right)^3 \tag{2.28}$$

Voltando à Equação 2.23, Pitzer e Curl (1957) propuseram com sucesso uma correlação para o termo acêntrico e outra para o termo apolar a partir da regressão de dados experimentais (o termo $f^{(2)}$ ainda não havia sido cogitado):

$$f^{(0)} = 0{,}1445 - \frac{0{,}33}{T_r} - \frac{0{,}1385}{T_r^2} - \frac{0{,}0121}{T_r^3} \tag{2.29}$$

$$f^{(1)} = 0{,}073 + \frac{0{,}46}{T_r} - \frac{0{,}5}{T_r^2} - \frac{0{,}097}{T_r^3} - \frac{0{,}0073}{T_r^8} \tag{2.30}$$

A Equação 2.29 foi determinada a partir da regressão de dados de gases inertes pesados como o Argônio (Ar), Criptônio (Kr) e Xenônio (Xe), que possuem fator acêntrico igual a zero. Para a Equação 2.30, foram utilizados dados de regressão do benzeno e *n*-heptano. As duas correlações demonstraram bons ajustes em relação aos dados experimentais. Os autores também relatam que o termo em T_r^{-8} adicionado à Equação 2.30 é fundamental para ajustar dados a temperaturas mais baixas.

Tsonopoulos (1974) examinou os dados de Ar e Kr reportados por Pitzer e Curl (1957) e percebeu que a Equação 2.29 era insatisfatória para $T_r < 0{,}75$. Assim, Tsonopoulos (1974) propôs uma leve modificação desta equação, adicionando um quinto termo para ajustá-la melhor aos dados. A Equação 2.30 também foi modificada, e a função $f^{(2)}$ foi adicionada com o intuito de representar a contribuição de moléculas polares.

$$f^{(0)} = 0{,}1445 - \frac{0{,}33}{T_r} - \frac{0{,}1385}{T_r^2} - \frac{0{,}0121}{T_r^3} - \frac{0{,}000607}{T_r^8} \tag{2.31}$$

$$f^{(1)} = 0{,}0673 + \frac{0{,}331}{T_r^2} - \frac{0{,}423}{T_r^3} - \frac{0{,}008}{T_r^8} \tag{2.32}$$

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \tag{2.33}$$

De acordo com Tsonopoulos (1974), moléculas polares que não apresentam ponte de hidrogênio (moléculas não-associadas), como cetonas, éteres, etc., são representadas pelo termo *a*, sendo nulo o termo *b*. Para compostos dimerizados ou associados, é necessário acrescentar o termo *b*. O autor estipulou *a* = 0,0878 para todos os alcanóis e depois aperfeiçoou os valores de *b*, descobrindo que estes dependiam muito fracamente do momento de dipolo reduzido da molécula.

Após o reajuste dos dados feito por Tsonopoulos (1974), várias outras modificações foram feitas na correlação de Pitzer e Curl (1957), incluindo o reajuste dos coeficientes, inserção de termos polares, termos que representam moléculas que apresentam ponte de hidrogênio (moléculas associadas), aplicação de novos parâmetros, etc. (Meng *et al*., 2004). A correlação utilizada neste trabalho para o cálculo do segundo coeficiente do virial foi proposta por Meng *et al*. (2004) através do reajuste das correlações propostas anteriormente, e é dada por:

$$f^{(0)} = 0{,}13356 - \frac{0{,}30252}{T_r} - \frac{0{,}15668}{T_r^2} - \frac{0{,}00724}{T_r^3} - \frac{0{,}00022}{T_r^8} \tag{2.34}$$

$$f^{(1)} = 0{,}17404 - \frac{0{,}15581}{T_r} + \frac{0{,}38183}{T_r^2} - \frac{0{,}44044}{T_r^3} - \frac{0{,}00541}{T_r^8} \tag{2.35}$$

De acordo com Meng *et al*. (2004), o primeiro termo da Equação 2.23, $f^{(0)}$, foi obtido pelo ajuste de dados de moléculas esféricas pequenas (ω = 0), como o Argônio; e o segundo termo, $f^{(1)}$, pelo ajuste de dados de moléculas maiores, não-esféricas e apolares ($\omega \neq 0$), como o butano e o octano.

Como o terceiro termo $f^{(2)}$ é aquele que corrige os efeitos de moléculas polares e associadas, como explicado por Tsonopoulos (1974), Meng *et al*. (2007) resolveram

determinar uma função $f^{(2)}$ para cada tipo de molécula que não fosse apolar, ou seja, moléculas polares, associadas e quânticas. Desta forma, cada molécula teria uma função que corrigiria seus efeitos na correlação.

Para as moléculas polares não-associadas, Meng *et al*. (2007) propuseram a mesma correlação de Tsonopoulos (1974), ou seja,

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} \tag{2.36}$$

sendo que o parâmetro a foi proposto ser correlacionado ao momento de dipolo reduzido da molécula, μ_r, pela seguinte expressão Tsonopoulos (1974):

$$\mu_r = \frac{\mu^2 P_c}{1,01325 T_c^2} \tag{2.37}$$

Na equação acima, o momento de dipolo da molécula, μ, é expresso em Debyes (1 D = 3,33564 C m), a pressão crítica, P_c, é expressa em Pascais, e a temperatura crítica, T_c, em Kelvins. A relação entre a e μ_r, dada pela expressão 2.38, é válida para moléculas polares não-associadas (Tsonopoulos, 1974).

$$a = -2,140\times10^{-4}\mu_r - 4,308\times10^{-21}\mu_r^8 \tag{2.38}$$

Para representar o efeito das moléculas polares associadas, O'Connell e Prausnitz (1967) propuseram a seguinte equação para o cálculo do coeficiente do virial:

$$\frac{B_{ii}P_{ci}}{RT_{ci}} = f^{(0)}\left(T_r\right) + \omega_{Hi} f^{(1)}\left(T_r\right) + f_\mu\left(\mu_r, T_r\right) + \eta_i f_a\left(T_r\right) \tag{2.39}$$

sendo que $f^{(0)}$ e $f^{(1)}$ são dadas pelas Equação 2.29 e 2.30, respectivamente, e a função $f_\mu\left(\mu_r, T_r\right)$ foi determinada para dezessete fluidos polares, sendo válida para $\mu_r > 4$. A variável ω_{Hi} representa a molécula apolar homomórfica relativa a uma determinada molécula polar (A homomorfia de uma molécula polar é uma molécula apolar que apresenta aproximadamente o mesmo tamanho e forma da molécula polar. Exemplo: a molécula homomórfica da acetona é o iso-butano). O último termo representa as espécies polares associadas, e a função η_i reflete a tendência de uma substância, como por exemplo, um álcool, a se associar e formar dímeros. A função $f_a\left(T_r\right)$ é dada por:

$$f_a\left(T_r\right)=\exp\left[6,6\left(0,7-T_r\right)\right] \tag{2.40}$$

Como mencionado anteriormente, Tsonopoulos (1974) também tentou representar o efeito das moléculas polares associadas adicionando a variável *b* na função $f^{(2)}$ da Equação 2.33.

Mais recentemente, Iglesias-Silva e Hall (2001) desenvolveram uma correlação para o cálculo do segundo coeficiente do virial em função da temperatura de Boyle (temperatura na qual *B* se torna zero). A correlação permitia a estimação dos efeitos de moléculas apolares, polares, assim como de moléculas associadas e quânticas, mas difere das correlações anteriores pelo fato de não ser apresentada em uma forma polinomial. No entanto, ela ajusta bem os dados de Tsonopoulos (1974) e Hayden e O'Connell (1975).

A correlação utilizada neste trabalho para determinar os efeitos de moléculas associadas foi apresentada por Meng *et al*. (2007). Os autores simplificaram a equação de Tsonopoulos (1974), deixando apenas um termo na função $f^{(2)}$, como mostrado a seguir:

$$f^{(2)}\left(T_r\right)=\mu_r\vartheta\left(T_r\right) \tag{2.41}$$

na qual $\vartheta\left(T_r\right)$ é uma função polinomial da temperatura reduzida.

Meng *et al*. (2007) apresentaram uma função $\vartheta\left(T_r\right)$ para vários tipos de molécula, dentre as quais estão *1*-álcoois, álcoois de cadeia ramificada, aminas e a água. As funções apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

Finalmente, deve-se estipular uma correlação que represente os efeitos das moléculas quânticas. Como dito anteriormente, a correlação proposta por Iglesias-Silva e Hall (2001) pode também ser usada para espécies quânticas sem a necessidade de outros parâmetros. No entanto, este trabalho utilizará a correlação proposta por Meng *et al*. (2007), dada a seguir:

$$f^{(2)}\left(T_r\right)=\Lambda^*\varphi\left(T_r\right) \tag{2.42}$$

Na equação acima, Λ^* é o comprimento de onda reduzido de de Broglie, definido como:

$$\Lambda^*=\frac{h}{\sigma\sqrt{m\varepsilon}} \tag{2.43}$$

sendo que h é a constante de Planck ($h = 6,62607095 \times 10^{-34}$ Joule.s), m é a massa molecular de uma molécula (kg/molécula), ε é a energia característica (Joule) e σ é o diâmetro da esférica com mesmo diâmetro da molécula (metros). Os valores desses parâmetros foram publicados por Reid *et al*. (1987).

De acordo com Meng *et al*. (2007), a função $\varphi(T_r)$ foi encontrada a partir da regressão de valores experimentais de B para todos os fluidos quânticos estudados (H_2, D_2, T_2, ^3He, He e Ne) com $\omega = 0$. Para fluidos quânticos, fora o Hélio, os dados experimentais foram quase todos obtidos para $T_r < 20$, sendo esta a faixa de validade da Equação 2.44. Para $T_r > 20$, deve-se utilizar a Equação 2.45, sendo que, para $T_r = 20$, não há diferença significativa entre as duas equações.

$$\varphi(T_r) = -0,01405 + \frac{0,02191}{T_r^3} + \frac{0,00005}{T_r^8} \tag{2.44}$$

$$\varphi(T_r) = -0,01405 + \frac{0,02191}{T_r^3} + \frac{0,00005}{T_r^8} \tag{2.45}$$

2.3.4. O parâmetro de interação binária, k_{ij}

Voltando à Equação 2.25, o parâmetro de interação binária, k_{ij}, expressa o desvio de T_{cij} em relação à sua média geométrica. Existem diferentes métodos para calculá-lo, e os valores obtidos por cada método podem diferir entre si. Desta forma, o uso inapropriado desses valores pode levar a resultados errôneos na estimação de B_{ij} (Meng *et al*., 2007). De acordo com Chueh e Prausnitz (1967), para que haja uma boa aproximação com os dados experimentais, k_{ij} deve ser independente da temperatura, densidade e composição. Os autores publicaram uma tabela com valores de k_{ij} para vários pares de moléculas. Plyasunov *et al*. (2003) utilizaram a correlação de Tsonopoulos (1974) na regressão de dados de interação entre a água e compostos inorgânicos, entre a água e alguns compostos halogenados derivados do metano e também entre a água e alguns compostos halogenados derivados do eteno. Outra forma de estimar valores de k_{ij} é através de modelos que levam em consideração a interação entre os grupos funcionais das moléculas. O método, apesar de possuir a vantagem de estimar diferentes propriedades com apenas alguns poucos parâmetros (Oh e Sim, 2002), gerou, algumas vezes, resultados fisicamente impossíveis (Oh e Sim, 2002; Oh e Campbell, 1997).

Além disso, apesar de existir grande interesse na determinação de correlações para todos os grupos funcionais possíveis, ainda existem muitos grupos para os quais o método não pode ser aplicado.

Este trabalho utilizou os dados publicados por Tsonopoulos e Heidman (1990), Meng e Duan (2005) e Meng *et al*. (2007). Os segundos autores propuseram uma correlação para estimar a interação *n*-alcano/*n*-alcano dada pelas equações seguintes:

$$k_{ij} = m_p \left[\ln\left(n_{cj} - n_{ci} + 1 \right) \right]^{7/2} \tag{2.46}$$

$$m_p = \frac{0,00678}{1 + 0,336 n_{ci}} \tag{2.47}$$

sendo que n_{ci} e n_{cj} são as quantidades de carbono presentes nas espécies *i* e *j*, respectivamente, e m_p é um parâmetro sem significado físico.

Meng *et al*. (2007) apresentam uma lista com os valores já determinados para várias misturas binárias. Além disso, os autores também propuseram correlações para determinar a interação entre binários contendo monóxido de carbono, o qual apresenta um pequeno momento de dipolo, e binários H_2O/*n*-alcano, dadas pelas Equações 2.48 e 2.49, respectivamente.

$$k_{ij} = -0,0086 + 0,27\omega \tag{2.48}$$

$$k_{ij} = 0,31 + 0,0264 n_c \tag{2.49}$$

Nas equações acima, ω é fator acêntrico da espécie apolar e n_c o número de átomos de carbono presente no *n*-alcano. Para binários polar/polar, o parâmetro *a* da Equação 2.36 é determinado pela regra de mistura abaixo:

$$a_{ij} = 0,5\left(a_i + a_j \right) \tag{2.50}$$

No caso de binários contendo uma espécie quântica, Meng *et al*. (2007) apresentam uma correlação que faz uso do potencial de ionização da espécie *i*, I_i. O potencial de ionização é a energia necessária para retirar definitivamente um elétron de seu átomo isolado, no estado gasoso e no fundamental, formando um íon gasoso positivo. Assim, para determinar o parâmetro de interação binária dessas espécies, pode-se utilizar a Equação 2.51.

$$k_{ij} = -0,88 + 0,714\left(\frac{I_i}{I_j}\right) \quad \left(I_i > I_j\right) \tag{2.51}$$

CAPÍTULO 3. ANÁLISE GERAL DAS REFORMAS DO METANO, DO ETANOL E DA NAFTA

3.1. Reforma do Metano

A reforma do metano pode ser feita de quatro maneiras distintas, cada uma apresentando suas vantagens e desvantagens em relação aos objetivos finais aos quais os produtos reformados serão aplicados. Os sistemas de reforma do metano são separados em: (1) reforma a vapor, (2) reforma seca ou com CO_2, (3) reforma oxidativa e (4) reforma autotérmica. Apesar de as reformas a vapor e seca não serem analisadas neste trabalho, elas serão descritas a seguir, pois as reações independentes que as representam também fazem parte dos sistemas de reações que representam as reformas oxidativa e autotérmica. Cada sistema será explicado detalhadamente a seguir.

3.1.1. Reforma a Vapor do Metano (RVM)

Desenvolvida na década de 1930, a reforma catalítica a vapor do metano é, atualmente, o processo industrial mais importante e econômico para a produção de hidrogênio (Chen *et al*., 2007). Este processo produz gás de síntese (uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono) que é usado em diversos processos importantes incluindo a síntese de metanol e éter dimetílico, produção de amônia, hidroformilação de olefinas a aldeídos. Mais particularmente, a reforma a vapor do metano fornece a alimentação para a síntese de Fischer-Tropsch, método utilizado para a produção de combustíveis líquidos sintéticos através do processo de conversão *gas to liquid*. Após a separação do gás de síntese em correntes puras de hidrogênio e monóxido de carbono, estes podem também ser utilizados em diversas sínteses orgânicas e etapas do processamento do petróleo, tais como a carbonilação, a hidrodessulfurização e o craqueamento assistido por hidrogênio (*hydrocracking*). Não menos atrativo é o fato de que o hidrogênio puro é a principal fonte de alimentação para a produção de energia em células combustíveis (Cao *et al*., 2005).

Baseados em um extenso e bem elaborado modelo semi-empírico, Xu e Froment (1989) apresentaram três reações primordiais para representar o sistema de reforma a vapor do metano utilizando catalisadores comerciais Ni/Al_2O_3:

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 206,0 \ kJ/mol \qquad (3.1)$$

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -41,0 \ kJ/mol \qquad (3.2)$$

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 165,0 \ kJ/mol \qquad (3.3)$$

A primeira reação é responsável pela produção de monóxido de carbono, a segunda, denominada reação de deslocamento água-gás[3], pela produção de dióxido de carbono, e a terceira reação é igual à soma das duas anteriores. Como a reforma catalítica a vapor do metano é um conjunto de reações altamente endotérmico, é preciso fornecer uma grande quantidade de energia ao processo, o que aumenta muito o custo de operação. Assim, as reações são normalmente conduzidas a temperaturas relativamente altas, variando de 700 a 900 ^oC, para aumentar o rendimento dos produtos desejados (Hoang *et al*., 2005). Além disso, a necessidade de operar nestas condições severas leva à desativação do catalisador pela sinterização (queda da atividade catalítica devido à perda de área superficial ativa) ou pela formação de coque (carbono depositado sobre a superfície do catalisador), pois o catalisador passa a promover reações paralelas de formação de carbono (Equações 3.4-3.6) que se deposita na superfície do catalisador (Pedernera *et al*., 2007).

$$CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 74,5 \ kJ/mol \qquad (3.4)$$

$$2CO \leftrightarrow C_{(s)} + CO_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -173,0 \ kJ/mol \qquad (3.5)$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow C_{(s)} + H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -131,3 \ kJ/mol \qquad (3.6)$$

A Equação 3.4 representa a reação de decomposição do metano, a reação de Boudouard ou desproporcionamento é representada pela Equação 3.5, e a reação de redução de CO é a Equação 3.6 (Xu e Froment, 1989; Pedernera *et al*., 2007; Gallucci *et al*., 2008).

Um fluxograma simplificado do processo de reforma a vapor do metano pode ser visualizado na Figura 3.1. O processo é constituído por quatro etapas básicas. O gás natural alimentado ao sistema é primeiramente tratado cataliticamente com hidrogênio em um processo de desulfurização. Este tratamento é feito, primeiramente, através da hidrogenação

[3] Do inglês *water-gas shift*.

do enxofre orgânico com a produção de sulfeto de hidrogênio e, posteriormente, pela remoção desta espécie em um processo de adsorção, utilizando, por exemplo, óxido de zinco. Em seguida, o gás natural pré-tratado recebe uma quantidade de vapor de água e é reformado sob a atuação de um catalisador, gerando monóxido de carbono e hidrogênio (Equação 3.1). Utilizam-se, tradicionalmente, catalisadores a base de níquel espalhados em, aproximadamente, dez a doze metros de um reator tubular situado dentro de um forno em contato direto com fogo. Metais nobres como o rutênio (Ru), ródio (Rh), paládio (Pd), irídio (Ir) e platina (Pt) também são ativos para esta reação, mas não são utilizados em reatores industriais devido ao alto custo (Jones *et al*., 2008). Em um processo clássico de produção de gás de síntese, o gás que deixa o reformador é resfriado a, aproximadamente, 220 ^{o}C, e submetido à reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2) em um conversor operado a baixas temperaturas[4], seguido de um processo de absorção de dióxido de carbono. Em processos mais modernos são utilizados conversores que operam a altas temperaturas[5]. Nesses conversores, de 65 a 75% do monóxido de carbono e vapor contidos na corrente de alimentação são convertidos a hidrogênio e dióxido de carbono, e, aproximadamente, metade da quantidade de hidrogênio produzida é proveniente da água. O gás efluente do conversor é então purificado. As unidades com conversores de alta temperatura conseguem purificar o hidrogênio a frações maiores que 99% através da utilização de uma Unidade Geradora de Gás PSA (*Pressure Swing Adsorber*).

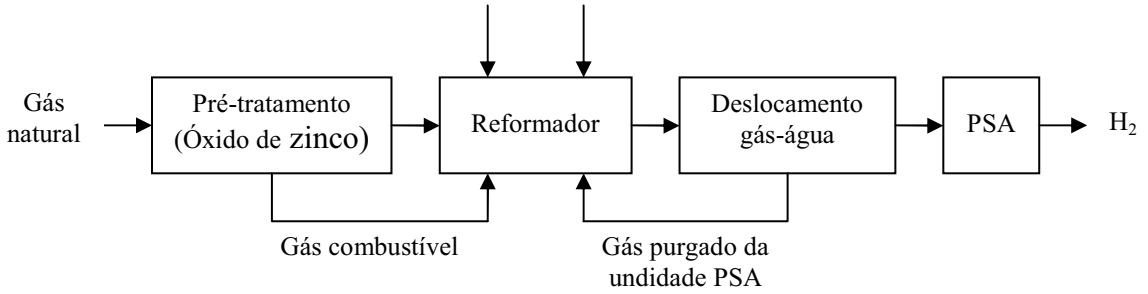

Figura 3.1 Fluxograma simplificado de uma unidade de reforma a vapor do metano.

De acordo com Seo *et al*. (2002), as espécies presentes no equilíbrio termodinâmico de um sistema envolvendo as reações de reforma a vapor do metano são: CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2, $C_{(s)}$ e os radicais H^+, O^{2-}, OH^-, HO_2^{3-}, HCO^{3+}, CH^{3+} e CH_2^{2+}. No entanto, as simulações apresentadas pelos autores indicaram que as concentrações dos radicais são muito inferiores às concentrações das outras espécies e serão, portanto, desconsideradas no presente trabalho.

[4] Low temperature shift (LTS) converter.
[5] High temperature shift (HTS) converter.

Aplicando-se o método de Denbigh (Denbigh, 1981) às espécies químicas consideradas por Seo *et al*. (2002) e desconsiderando a formação de carbono sólido, $C_{(s)}$, pode-se concluir que são necessárias apenas as Equações 3.1 e 3.2 para representar o equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do metano pelo método da Avaliação das Constantes de Equilíbrio. Se, por outro lado, a formação de carbono sólido é considerada, é preciso adicionar uma terceira reação que descreva a deposição de coque, reação esta representada pela Equação 3.4.

Em relação ao método dos Multiplicadores Indeterminados de Lagrange, é preciso estipular quais as espécies fazem parte do sistema. Seo *et al*. (2002) propõem um total de N = 6 espécies para a reforma a vapor do metano: cinco espécies encontram-se no estado gasoso nas condições de operação (as condições serão demonstradas mais adiante) e o carbono encontra-se no estado sólido. Como nestas espécies estão presentes os elementos químicos C, H, O, então w = 3. Aplicando-se a Equação 2.8 às seis espécies propostas, tem-se:

$$H_2: \quad \Delta G_{f,H_2} + RT\ln\left(\frac{n_{H_2}}{n_G}\hat{\phi}_{H_2}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_H = 0 \tag{3.7}$$

$$H_2O: \quad \Delta G_{f,H_2O} + RT\ln\left(\frac{n_{H_2O}}{n_G}\hat{\phi}_{H_2O}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_H + \lambda_O = 0 \tag{3.8}$$

$$CO: \quad \Delta G_{f,CO} + RT\ln\left(\frac{y_{CO}}{n_G}\hat{\phi}_{CO}\frac{P}{P^o}\right) + \lambda_C + \lambda_O = 0 \tag{3.9}$$

$$CO_2: \quad \Delta G_{f,CO_2} + RT\ln\left(\frac{y_{CO_2}}{n_G}\hat{\phi}_{CO_2}\frac{P}{P^o}\right) + \lambda_C + 2\lambda_O = 0 \tag{3.10}$$

$$CH_4: \quad \Delta G_{f,CH_4} + RT\ln\left(\frac{n_{CH_4}}{n_G}\hat{\phi}_{CH_4}\frac{P}{P^o}\right) + \lambda_C + 4\lambda_H = 0 \tag{3.11}$$

$$C_{(s)}: \quad \Delta G_{f,C_{(s)}} + \lambda_C = 0 \tag{3.12}$$

Pode-se notar nas equações anteriores a existência de três multiplicadores de Lagrange, ou seja, λ_C, λ_H e λ_O, representando os três elementos do sistema. Para calculá-los, é necessário inserir uma equação de balanço de massa para cada elemento, ou seja,

$$\text{C}: \quad n_{CO} + n_{CO_2} + n_{C_{(S)}} + n_{CH_4} = A_C \tag{3.13}$$

$$\text{H}: \quad 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} + 4n_{CH_4} = A_H \tag{3.14}$$

$$\text{O}: \quad n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = A_O \tag{3.15}$$

sendo que:

$$A_C = n_{o,CO} + n_{o,CO_2} + n_{o,CH_4} \tag{3.16}$$

$$A_H = 2n_{o,H_2} + 2n_{o,H_2O} + 4n_{o,CH_4} \tag{3.17}$$

$$A_O = n_{o,H_2O} + n_{o,CO} + 2n_{o,CO_2} \tag{3.18}$$

Finalmente, é preciso inserir as equações de restrição, ou seja, o balanço de massa para a fase gasosa e o balanço de massa global do sistema, dados pelas Equações 3.19 e 3.20, respectivamente.

$$n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} = n_G \tag{3.19}$$

$$n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{C_{(S)}} + n_{CH_4} = n_T \tag{3.20}$$

3.1.2. Reforma Seca ou Reforma com CO_2 do Metano (RSM)

A reforma seca ou reforma com CO_2 do metano gera gás de síntese com razão H_2/CO tipicamente menor que a reforma a vapor do metano, o que o torna mais compatível em aplicações para a síntese de Fischer-Tropsch (Corthals *et al*., 2008) e produção de oxigenados tais como ácido acético, formaldeído e oxo-álcoois (Chang *et al*., 2006). Além disso, é uma reação muito importante do ponto de vista ambiental. Dependendo do tipo de fonte de energia utilizada para suprir a demanda energética devida à endotermicidade da reação, a reforma seca pode ser ambientalmente benéfica, pois consome metano e dióxido de carbono, dois gases que contribuem para o aumento do efeito estufa.

Dados publicados pelo *Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), Second Assessment Report* (1995) mostram que o metano é 21 vezes mais efetivo no processo de

acumular calor na atmosfera quando comparado ao dióxido de carbono num período de cem anos. O relatório menciona ainda que a diminuição na emissão de metano poderia ser alcançada capturando os gases ricos em metano (GRM) provenientes da digestão anaeróbica ou aeróbica da biomassa, e utilizando-os de alguma forma. Como reportado por Truong e Abatzoglou (2005), a composição volumétrica de uma planta de fermentação anaeróbica gira em torno de 55-80% de CH_4, 20-45% de CO_2, 0-1% de H_2S, 0-0,05% de NH_3, e é saturada com água. Desta forma, a reforma seca do metano, dada pela Equação 3.21, é o sistema reacional que melhor representa a produção de hidrogênio a partir de GRMs.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 247,0 \ kJ/mol \qquad (3.21)$$

Os gases ricos em metano, tais como gases de aterros sanitários (*landfill gases*), biogases e gases de digestores, são fontes de energia renováveis atrativas em substituição ao gás natural, e são essenciais na geração combinada de calor e energia (Effendi *et al*., 2005). Os gases provenientes de aterros sanitários são gerados pela degradação de resíduos sólidos municipais e consistem basicamente de metano e dióxido de carbono. O biogás é gerado pela digestão ou fermentação anaeróbica de resíduos animais ou agrícolas, e o gás de digestor é produzido em plantas de tratamento de águas residuais pela decomposição anaeróbica de água de esgotos ou lamas residuais (Muradov *et al*., 2008).

De acordo com Muradov *et al*. (2008), existem muitas vantagens na utilização de GRMs como matéria-prima para a produção de hidrogênio: (i) esses gases são recursos energéticos domésticos, e podem ser usados para reduzir (ao menos em parte) a importação local de combustíveis; (ii) são também recursos locais, o que eliminaria a necessidade de transporte a partir de redes de gasodutos, geralmente muito caras; (iii) eles podem ser obtidos com pouco ou mesmo nenhum custo, ajudando a abaixar o custo final de operação; e finalmente, (iv) podem aumentar a oferta de empregos locais. Além disso, é possível diminuir a emissão de NO_x para a atmosfera (Benito *et al*., 2007).

No entanto, apesar das vantagens da reforma seca, o principal problema para a comercialização deste processo é a deposição de carbono via reações de decomposição do metano e desproporcionamento do monóxido de carbono (Equações 3.4 e 3.5, respectivamente). Uma solução para este problema seria a utilização de catalisadores que apresentem uma baixa taxa de decomposição e/ou desproporcionamento de monóxido de carbono (Rostrup-Nielsen, 1972) ou então realizar uma análise termodinâmica e descobrir as condições em que a deposição de carbono seja minimizada.

Basicamente, a reforma seca do metano é constituída das mesmas espécies presentes na reforma a vapor. No entanto, a primeira é usualmente processada com a alimentação de nitrogênio como inerte (Akpan *et al*., 2007; Chang *et al*., 2006). Desta forma, como o nitrogênio é um inerte, ele não participa das reações, e o sistema de reações independentes que representa o equilíbrio termodinâmico da reforma seca do metano é constituído pelas Equações 3.2, 3.21 e 3.22. Esta última reação é uma combinação entre as Equações 3.2, 3.21 e a reação de decomposição do metano.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2C_{(s)} + 2H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -15{,}3 \ kJ/mol \tag{3.22}$$

Em relação ao método dos Multiplicadores de Lagrange, no caso do balanço para as espécies químicas, além das Equações 3.7-3.12, é preciso acrescentar uma equação para o nitrogênio quando este for alimentado como inerte ao sistema:

$$\mathrm{N_2}: \quad \Delta G_{f,N_2} + RT \ln\left(\frac{n_{N_2}}{n_G}\hat{\phi}_{N_2}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_N = 0 \tag{3.23}$$

Como pode ser visto na Equação 3.23, a inserção de nitrogênio no sistema gerou duas novas variáveis, ou seja, n_{N_2} e λ_N. A primeira variável é calculada pela própria Equação 3.23, enquanto que a segunda precisa de uma equação adicional para o balanço de massa do elemento N, presente apenas na espécie N_2:

$$\mathrm{N}: \quad 2n_{N_2} = A_N \tag{3.24}$$

Aqui, A_N é exatamente o número de mols de nitrogênio alimentado ao sistema. O balanço de massa para a fase gasosa e o balanço de massa global são dados pelas seguintes equações:

$$n_{H_2} + n_{N_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} = n_G \tag{3.25}$$

$$n_{H_2} + n_{N_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{C_{(s)}} + n_{CH_4} = n_T \tag{3.26}$$

3.1.3. Reforma Oxidativa do Metano (ROM)

O processo de reforma oxidativa do metano foi sugerido por Liander *et al*. (1929) *apud* Enger *et al*. (2008) em 1929, com o interesse de produzir gás de síntese para ser aplicado na

síntese da amônia. Quando oxigênio e metano foram alimentados ao sistema em proporções estequiométricas, observou-se a formação de carbono sólido na superfície dos catalisadores. Apesar de a deposição poder ser evitada aumentando-se a razão de oxigênio em relação ao metano (O_2/CH_4) na alimentação ou aumentando-se a temperatura de operação, aumenta-se também o perigo potencial de explosão, problemas de separação, reações secundárias na fase gasosa e diminui-se a seletividade do hidrogênio em relação ao monóxido de carbono no gás de síntese. Desta forma, a reforma oxidativa do metano foi ignorada nos últimos 50 anos. No entanto, Ashcroft *et al*. (1990) *apud* Tsang *et al*. (1995) reportaram em 1990 que alguns catalisadores feitos a partir de metais nobres poderiam, em escala laboratorial, catalisar a reação de oxidação parcial do metano chegando à composição do equilíbrio termodinâmico para os gases reformados sem que houvesse muita deposição de carbono. Esta observação re-despertou o interesse acadêmico e industrial em relação a esta reação (Tsang *et al*., 1995). Mais tarde, Hickman e Schmidt (1993) demonstraram que era possível alcançar a mesma seletividade e rendimento reportados por Ashcroft *et al*. (1990) *apud* Tsang *et al*. (1995) usando tempos de contato extremamente pequenos. Isto indicava que um reator substancialmente menor poderia alcançar os mesmos resultados de um reator maior projetado para a reação de reforma a vapor (Bitsch-Larsen *et al*., 2008). Assim, a produção distribuída de hidrogênio pela reforma oxidativa do metano em uma escala menor que a produção tradicional pela reforma a vapor pode ser uma área promissora do ponto de vista econômico. Além disso, quando combinados com a reação de deslocamento gás-água, os produtos da oxidação parcial podem gerar condições favoráveis para a captura e seqüestro de dióxido de carbono (Enger *et al*., 2008).

De acordo com Eriksson *et al*. (2007), a reforma oxidativa do metano é uma combinação da reação de reforma a vapor (Equação 3.1), reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2), reforma seca (Equação 3.21), oxidação parcial (Equação 3.27) e oxidação total do metano (Equação 3.28).

$$CH_4 + 1/2\,O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -36,0\ kJ/mol \tag{3.27}$$

$$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -802,6\ kJ/mol \tag{3.28}$$

A oxidação parcial do metano é responsável pela produção de monóxido de carbono e hidrogênio, enquanto que a oxidação total, muito mais exotérmica que a parcial, produz dióxido de carbono e água. Como não há alimentação de água, esta não precisa ser aquecida, e

a razão estequiométrica H_2/CO do gás de síntese varia entre 1 e 1,6, dependendo, principalmente, da razão de alimentação O_2/CH_4 (Halabi *et al*., 2008). De acordo com Oyama (1996) *apud* Zhu *et al*. (2001), as espécies que, possivelmente, estão presentes no produto final da reforma oxidativa do metano são: CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2, O_2, $C_{(s)}$, etano (C_2H_6), etileno (C_2H_4), acetileno (C_2H_2), metanol (CH_3OH), formaldeído (HCHO) e ácido fórmico (HCOOH). Entretanto, como reportado por Zhu *et al*. (2001), os rendimentos das espécies C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, CH_3OH, HCHO e HCOOH são muito pequenos (< 10^{-7}%), e, consequentemente, não foram considerados no cálculo do equilíbrio deste sistema.

Quando o método de Denbigh (Denbigh, 1981) é aplicado às espécies propostas acima, o sistema de reações independentes representativo para o processo de reforma oxidativa do metano é dado pelas reações de decomposição do metano (Equação 3.4), oxidação parcial do metano (Equação 3.27), oxidação do metano com produção de carbono e água (Equação 3.29, dada abaixo) e oxidação total do metano (Equação 3.28).

$$CH_4 + O_2 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = -409{,}1\ kJ/mol \tag{3.29}$$

As espécies consideradas por Oyama (1996) *apud* Zhu *et al*. (2001) são as mesmas que aquelas consideradas por Seo *et al*. (2002) na seção de reforma a vapor do metano, diferindo apenas no oxigênio, que foi inserido para representar a alimentação desta molécula ao sistema. Desta forma, são conservadas as equações do balanço de massa para cada espécie química, ou seja, Equações 3.7-3.12, e uma nova equação para o balanço de massa para o oxigênio é adicionada (Equação 3.30):

$$\mathrm{O_2}: \quad \Delta G_{f,O_2} + RT\ln\left(\frac{n_{O_2}}{n_G}\hat{\phi}_{O_2}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_O = 0 \tag{3.30}$$

A inserção de oxigênio no sistema reacional deve ser acompanhada de uma modificação no balanço de massa do elemento oxigênio, O, representada na seção da reforma a vapor do metano pela Equação 3.15. Esta equação deve então ser modificada visando inserir a contribuição da espécie O_2, ou seja,

$$\mathrm{O}: \quad 2n_{O_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = A_O \tag{3.31}$$

Da mesma forma, a equação para o número total de mols de oxigênio alimentado ao sistema (Equação 3.18) deve ser atualizada:

$$A_O = 2n_{o,O_2} + n_{o,H_2O} + n_{o,CO} + 2n_{o,CO_2} \tag{3.32}$$

Os balanços de massa para a fase gasosa e o balanço de massa global são dados pelas seguintes equações:

$$n_{H_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + y_{CH_4} = n_G \tag{3.33}$$

$$n_{H_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{C_{(S)}} + n_{CH_4} = n_T \tag{3.34}$$

3.1.4. Reforma Autotérmica do Metano (ATM)

A reforma catalítica a vapor do metano é um sistema de reações altamente endotérmico que demanda consequentemente, um eficiente fornecimento externo de energia. Apesar de ser um processo que depende de muito investimento, a tecnologia disponível permite alcançar 90% da máxima conversão permitida pelo equilíbrio termodinâmico (Halabi *et al*., 2008) e altas razões H_2/CO no gás de síntese (Dias e Assaf, 2004). No entanto, este processo é economicamente inviável quando se precisa operar com baixo volume de produção de hidrogênio (Halabi *et al*., 2008). A reforma oxidativa do metano é, por sua vez, um processo muito exotérmico e gera gás de síntese com menores razões H_2/CO. Geralmente, a liberação de energia através de uma reação exotérmica dentro do leito catalítico é mais eficiente que o aquecimento deste leito através de uma fonte externa de energia, como os fornos usados para aquecer os reatores de reforma a vapor. Desta forma, se o processo de reforma oxidativa ocorresse juntamente ao processo de reforma a vapor do metano, ocorreria a transferência de energia de uma reação para a outra, diminuindo o custo total do processo (Li *et al*., 2004). É este o princípio básico de um processo autotérmico.

De acordo com Lieftink *et al*. (Gudlavalleti *et al*., 2007), as reações que ocorrem em um reator de reforma autotérmica do metano podem ser divididas em dois grupos: (1) reforma oxidativa do metano, que consiste na reação de oxidação parcial (Equação 3.27) e oxidação total (Equação 3.28), e (2) reforma do metano, que consiste na reforma a vapor do metano (Equação 3.1) e na reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2).

A configuração do reator e o rendimento de hidrogênio do processo de reforma autotérmica do metano são semelhantes ao processo de reforma a vapor. Vapor e metano são alimentados à reforma a vapor, oxigênio e metano à reforma oxidativa e, no caso da reforma

autotérmica, as três moléculas são alimentadas em conjunto (Simeone *et al*., 2008). A água alimentada ao sistema em forma de vapor executa alguns papéis muito importantes na reforma autotérmica: pode evitar riscos de explosão na reação de oxidação parcial, o tempo para colocar o processo em operação é encurtado, pode-se controlar a razão de H_2/CO no gás de síntese fazendo mudanças na razão de alimentação de O_2/CH_4 ou H_2O/CH_4. Além disso, a conversão de metano e o rendimento de hidrogênio podem ser aumentados (Cai *et al*., 2008).

Como as reações de oxidação são muito mais rápidas que as reações de reforma, elas geralmente predominam na zona do catalisador que está mais perto da entrada do reator, enquanto que as reações de reforma prevalecem a partir do ponto em que todo o oxigênio foi consumido (Li *et al*., 2004). De acordo com Gudlavalleti *et al*. (2007), os reagentes oxidados na zona de oxidação levam a um rápido aumento da temperatura, e a energia produzida facilita as reações de reforma a vapor e a produção de gás de síntese (ver Figura 3.2). Neste sentido, a temperatura do catalisador presente na zona de oxidação, ou seja, perto da entrada do reator, tende a ser muito alta. Como resultado, ocorre um gradiente de temperatura significativo no leito catalítico que faz parte da zona de oxidação parcial e, consequentemente, perto do interstício entre as duas zonas, existe a possibilidade de ocorrência de um ponto de temperatura extremamente elevada (*hot spot*), que é uma das principais dificuldades na operação deste tipo de reator (Li *et al*., 2004). Uma vez que todo o oxigênio é consumido (≈ 5-10% do comprimento do reator), a reação continua em direção ao equilíbrio entre as espécies CO, CO_2, H_2 e H_2O na 2ª parte do reator, via reforma a vapor e deslocamento gás-água (Gudlavalleti *et al*., 2007). Geralmente, a zona de oxidação não se sobrepõe à zona de reforma (Li *et al*., 2004).

Dias e Assaf (2008) realizaram testes com catalisadores de $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ promovidos com paládio para a reforma autotérmica do metano e obtiveram as seguintes espécies no produto reformado: CH_4, H_2O, CO, CO_2, H_2, O_2, $C_{(s)}$. Essas espécies são as mesmas que foram consideradas por Oyama (1996) *apud* Zhu *et al*. (2001) na seção de oxidação parcial do metano e, consequentemente, o sistema de reações independentes da reforma autotérmica poderia ser o mesmo que aquele estipulado para a oxidativa. Todavia, como a alimentação da reforma autotérmica é também constituída por uma fração de vapor de água, o sistema reacional seria mais bem representado introduzindo-se uma reação em que o metano reage com a água para produzir hidrogênio. Desta forma, o sistema de reações proposto neste trabalho para a reforma autotérmica do metano é constituído pelas reações de oxidação parcial do metano e oxidação do metano com produção de carbono e água (Equações 3.27 e 3.29,

respectivamente), pela reação de reforma a vapor do metano (Equação 3.3) e pela reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2). Portanto, para o cálculo do equilíbrio a partir do método ACE é preciso utilizar o sistema de reações proposto acima, enquanto que, para o método ML, o sistema de equações é exatamente o mesmo que aquele desenvolvido na reforma oxidativa do metano.

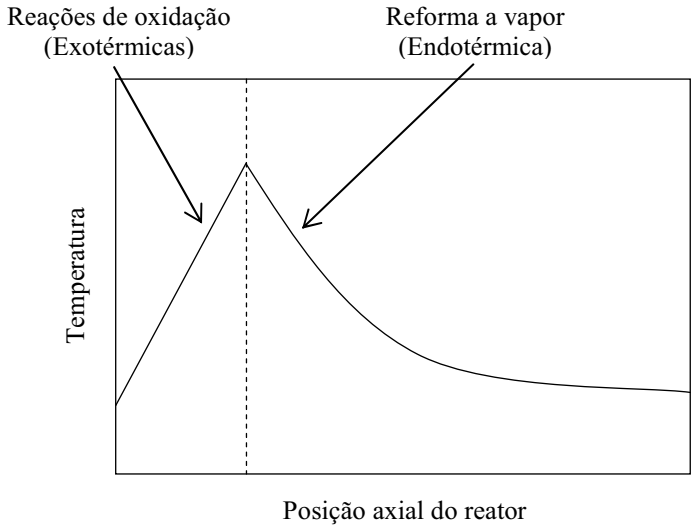

Figura 3.2 Perfil de temperatura típico de um reator de reforma autotérmica (Gudlavalleti *et al.*, 2007).

3.2. Reforma do Etanol

Além das principais fontes de metano, como o gás natural, gases provenientes da biomassa, entre outros, os álcoois também podem ser reformados e convertidos em gás de síntese ou hidrogênio para aplicações em células combustíveis, processos químicos, petroquímicos e metalúrgicos. Ultimamente, o metanol tem sido alvo de muitos estudos. Porém, suas principais desvantagens estão ligadas ao fato de que sua produção é feita, essencialmente, a partir de combustíveis fósseis não-renováveis, e além do mais, é um combustível extremamente tóxico (Fierro *et al.*, 2002). Em contraste, o bio-etanol é um combustível renovável que apresenta baixa toxicidade, alta densidade volumétrica de energia e é produzido em larga escala (Youn *et al.*, 2009), principalmente a partir da cana-de-açúcar no Brasil. Sua participação na produção brasileira de combustíveis aumentou de 14,6 bilhões de litros/ano na safra 2003/2004 para 22,2 bilhões de litros/ano na safra 2007/2008, o que representa, aproximadamente, 22% da produção anual de petróleo no Brasil (Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2008; Estatísticas da

Produção de Etanol do Brasil, 2008). A produção total de dióxido de carbono no ciclo de vida do bio-etanol é quase nula, exceto nos casos em que o processamento, transporte ou produção de fertilizantes envolve combustíveis fósseis. O mesmo acontece quando o etanol é utilizado para produção de hidrogênio a partir de reforma oxidativa. Assim, o bio-etanol pode ser considerado neutro em relação à emissão de carbono e, desta forma, não contribui para o agravamento do efeito estufa (Hotza e Da Costa, 2008).

A maioria dos estudos feitos para a produção de hidrogênio a partir da reforma do etanol é baseada no desenvolvimento de novos catalisadores para o processo. São pesquisados catalisadores a base de metais não-nobres tais como níquel e cobalto, assim como catalisadores a base de metais nobres, como ródio e platina, suportados em diferentes tipos de suportes. A reforma a vapor do etanol ocorre a altas temperaturas quando comparada à reforma a vapor do metanol, e produz mais monóxido de carbono no efluente (Rabenstein e Hacker, 2008). No entanto, apesar de a maioria dos estudos sobre a produção de hidrogênio a partir do etanol estar direcionada à reforma a vapor, existem algumas publicações envolvendo reforma autotérmica e reforma oxidativa (Cai *et al*., 2008; Huang *et al*., 2008; Kugai *et al*., 2006; Youn *et al*., 2008; Youn *et al*., 2009).

A durabilidade dos catalisadores utilizados nas reações de reforma do etanol é um dos pontos chave para a aplicação prática do processo. A deposição de coque e sinterização do catalisador são as maiores razões da desativação. Portanto, a escolha das melhores condições de operação através de uma análise computacional prévia poderia evitar tais deposições. Muitos estudos foram conduzidos para a análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol, lidando inclusive com a deposição de coque na superfície dos catalisadores, mas ainda faltam pesquisas ligadas à reforma oxidativa e reforma autotérmica (Rabenstein e Hacker, 2008).

Vasudeva *et al*. (1996) propuseram a existência de nove espécies químicas no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol, entre elas: etanol (C_2H_5OH), acetaldeído (CH_3CHO), CH_4, CO, CO_2, H_2, H_2O, etileno (C_2H_4) e $C_{(s)}$. Entretanto, os autores reportaram que, no equilíbrio, foram encontrados apenas traços de acetaldeído e etileno em toda a faixa de condições operacionais utilizadas. Mais tarde, Liguras *et al*. (2003) realizaram testes com catalisadores de platina (Pt), paládio (Pd), ródio (Rh) e rutênio (Ru), suportados em Al_2O_3, TiO_2 e MgO, e verificaram experimentalmente a existência de C_2H_5OH, CH_3CHO, CH_4, CO, CO_2, H_2, H_2O, C_2H_4 e etano (C_2H_6) nos produtos da reforma a vapor do etanol. Batista *et al*. (2003) realizaram testes experimentais com catalisadores que continham cobalto (Co) como precursor, suportados em Al_2O_3, SiO_2 e MgO, e observaram a formação de H_2, CH_4, CO,

CO_2, H_2O, $C_{(s)}$ e, no caso específico do catalisador Co/Al_2O_3, etileno (de 10 a 18% em massa). Além das espécies anteriores, as análises também demonstraram a produção de acetaldeído, éter etílico ($C_2H_5OC_2H_5$), acetona (CH_3COCH_3) e acetato de etila ($CH_3CO_2C_2H_5$), mas a soma das contribuições dessas espécies foi menor que 1%. De acordo com Rabenstein e Hacker (2008), as espécies produzidas em maior quantidade na reforma a vapor do etanol são: H_2, CO, CO_2, CH_4, H_2O, etanol, etileno, etano, acetaldeído, ácido acético (CH_3COOH) e $C_{(s)}$. No entanto, dependendo do tipo de catalisador utilizado e da etapa em que a reação se encontra, a distribuição dos produtos na corrente de reformado pode ser diferente. Assim, além dos produtos principais, os autores propuseram uma lista de produtos que podem ser gerados por intermediários ou reações paralelas (ver Tabela 1).

Rabenstein e Hacker (2008) mencionaram que o etanol pode ser transformado em hidrogênio gasoso a partir de reações de reforma a vapor (RVE), reforma oxidativa (ROE) e fazendo o acoplamento dos dois sistemas, a partir da reforma autotérmica (ATE). A reforma a vapor do etanol é dada pela seguinte equação:

$$C_2H_5OH_{(l)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow 2CO + 4H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 342,5\ kJ/mol \qquad (3.35)$$

Na equação acima, a entalpia foi calculada a partir do estado padrão das espécies, ou seja, a 298,15 K e 1 atm. Somando-se a reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2) à Equação 3.35 chega-se à Equação 3.36. Nesta reação é possível perceber que a produção estequiométrica de hidrogênio pela reforma a vapor do etanol, 6 mols de hidrogênio por mol de etanol alimentado, é superior à reforma a vapor metano, 4 mols de hidrogênio por mol de metano alimentado (ver Equação 3.3).

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3H_2O_{(l)} \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 348,2\ kJ/mol \qquad (3.36)$$

A reforma oxidativa do etanol, como o próprio nome explica, é a reação na qual o etanol é parcialmente oxidado, gerando uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O rendimento de hidrogênio é maior para uma alimentação estequiométrica de O_2/C_2H_5OH para a reação de oxidação parcial, dada pela Equação 3.37. À medida que mais oxigênio é alimentado ao sistema, a razão CO_2/CO é aumentada e a produção de hidrogênio diminui (ver Equações 3.38 e 3.39).

$$C_2H_5OH_{(l)} + 1/2\,O_2 \leftrightarrow 2CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 56,6\ kJ/mol \qquad (3.37)$$

$$C_2H_5OH_{(l)} + O_2 \leftrightarrow CO_2 + CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -226,3\ kJ/mol \qquad (3.38)$$

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3/2\,O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = -509,3\ kJ/mol \qquad (3.39)$$

A oxidação total do etanol prevalece quando oxigênio e etanol são alimentados na razão 3 mols de oxigênio por mol de etanol, levando o sistema reacional a produzir água e dióxido de carbono, como demonstrado pela Equação 3.40.

$$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^o_{298} = -1.366,8\ kJ/mol \qquad (3.40)$$

Huang *et al*. (2008) mencionam que a primeira etapa na reforma autotérmica é a ativação do etanol, na qual este pode ser transformado em outros produtos por duas rotas distintas: (1) sendo desidratado em etileno (Equação 3.41), o que sempre leva a uma forte adsorção do etileno nos sítios ativos e fácil deposição de coque por polimerização (Equação 3.42), ou (2) sendo desidrogenado em acetaldeído (Equação 3.43), que pode ser posteriormente transformado em metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio pelas reações de reforma a vapor, deslocamento gás-água e oxidação parcial, alimentadas com vapor de água e oxigênio. De acordo com os autores, a rota de desidratação favorece a produção de água e de etileno, enquanto que a rota de desidrogenação favorece a geração de hidrogênio.

$$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^o_{298} = 44,4\ kJ/mol \qquad (3.41)$$

$$nC_2H_4 \leftrightarrow C_nH_{2n} + nH_2 \leftrightarrow nC_{(s)} + 2nH_2 \qquad (3.42)$$

$$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow CH_3CHO + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 111,5\ kJ/mol \qquad (3.43)$$

Apesar da reforma a vapor do etanol já ter sido extensamente investigada, a reforma seca do etanol ainda não é muito conhecida. Como já mencionado na seção de reforma seca do metano, o dióxido de carbono é um gás de fundamental importância para o agravamento do efeito estufa. Consequentemente, a utilização desta espécie como oxidante é um bom caminho para transformá-la em estruturas de carbono com alto valor agregado, como nanofilamentos ou nanotubos de carbono com várias camadas (Jankhah *et al*., 2008; Blanchard *et al*., 2008). Os autores realizaram um estudo termodinâmico da reforma seca do

etanol a fim de produzir hidrogênio e seqüestrar dióxido de carbono na forma de depósitos de carbono. Os autores realizaram testes catalíticos e descobriram que a razão de alimentação CO_2/C_2H_5OH igual a um favorece a produção de hidrogênio e nanofilamentos de carbono. As maiores taxas de deposição de carbono assim como as maiores conversões de etanol e rendimento de hidrogênio ocorreram a 550 ^oC.

A reação de reforma seca do etanol pode ser encontrada através da soma da reação de reforma a vapor do etanol, dada pela Equação 3.35, com a reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2), resultando na Equação 3.44. No entanto, além desta reação, existe também a possibilidade de formação de carbono sólido a partir da reação do etanol com o dióxido de carbono (Equação 3.45).

$$C_2H_5OH_{(l)} + CO_2 \leftrightarrow 3CO + 3H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 339,6\ kJ/mol \qquad (3.44)$$

$$C_2H_5OH_{(l)} + CO_2 \leftrightarrow 3C_{(s)} + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^o_{298} = -186,3\ kJ/mol \qquad (3.45)$$

Diferente das reações de reforma do metano, nas quais são consideradas espécies específicas para cada caso, nas reações de reforma do etanol as espécies são as mesmas para todos os casos. Na verdade, como o etanol é uma molécula que apresenta todos os elementos presentes em todas as outras moléculas do sistema, ou seja, carbono (C), hidrogênio (H) e oxigênio (O), ele é um reagente potencial para todas essas moléculas. Isto quer dizer que, independente das outras espécies que são alimentadas ao sistema, se ocorrer alimentação de etanol, sempre as mesmas moléculas serão possíveis de serem formadas, o que não ocorre na reforma do metano. Desta forma, além do carbono sólido, que não foi considerado por Rabenstein e Hacker (2008), as espécies consideradas neste trabalho para as reações de reforma a vapor, reforma seca, reforma oxidativa e reforma autotérmica do etanol são: etanol, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio, hidrogênio, metano, etano, etileno, acetaldeído, acetato de etila e éter dietílico.

Tabela 1 Lista expandida das possíveis espécies envolvidas no equilíbrio termodinâmico das reações de reforma do etanol (Rabenstein e Hacker, 2008).

Produtos principais	Outros produtos		
Etanol[a]	Metano[a]	Ácido acético	*n*-propanol
Água[a]	Etano[a]	Acetona	*iso*-propanol
Hidrogênio[a]	Etileno[a]	Acetato de etila[a]	*n*-butanol
Monóxido de carbono[a]	Acetileno	Éter dietílico[a]	*iso*-propil-metil-éter
Dióxido de carbono[a]	Acetaldeído[a]	Etileno glicol	Álcool isopropílico

[a] Espécies utilizadas neste trabalho (mais O_2) para o cálculo do equilíbrio termodinâmico da reforma do etanol.

Os sistemas reacionais que representam o equilíbrio termodinâmico das reformas do etanol foram divididos em dois grupos. O primeiro faz referência às espécies envolvidas nos sistemas de reforma do metano, ou seja, metano, água, oxigênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido. No segundo grupo, estão presentes as espécies orgânicas de cadeia carbônica contendo mais de 1 carbono, ou seja, etileno, etano, acetaldeído, acetato de etila e éter dietílico. O conjunto de reações referente à formação das espécies contidas no segundo grupo é igual para todos os tipos de reforma do etanol. Em relação às espécies envolvidas no primeiro grupo, cada tipo de reforma apresenta um sistema de reações distinto.

Para a reforma a vapor do etanol, a aplicação do método de Denbigh (Denbigh, 1981) ao conjunto de espécies contidas no primeiro grupo gera um conjunto de reações linearmente independentes composto pela reação de decomposição do etanol em metano, água e carbono sólido (Equação 3.46, dada abaixo), pela decomposição do etanol em dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido (Equação 3.47, dada abaixo), pela reforma a vapor do etanol (Equação 3.35) e pela reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2).

$$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow CH_4 + H_2O_{(l)} + C_{(s)} \qquad \Delta H^o_{298} = -82,7 \ kJ/mol \qquad (3.46)$$

$$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow 1/2\, CO_2 + 3H_2 + 3/2\, C_{(s)} \qquad \Delta H^o_{298} = 80,9 \ kJ/mol \qquad (3.47)$$

Em relação à reforma seca ou com CO_2 do etanol, as reações que representam o equilíbrio termodinâmico deste sistema são dadas pela decomposição do etanol em metano, água e carbono sólido (Equação 3.46), reforma seca do etanol (Equação 3.44), reforma seca do etanol com formação de carbono sólido e água (Equação 3.45) e pela reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2).

O equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol é também representado pela reação de decomposição do etanol em metano, água e carbono sólido (Equação 3.46), pela reação de oxidação parcial do etanol (Equação 3.37), pela oxidação do etanol com formação de água e carbono (Equação 3.48, dada abaixo), pela oxidação total do etanol (Equação 3.40) e pela reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2).

$$C_2H_5OH_{(l)} + O_2 \leftrightarrow 3H_2O_{(l)} + 2C_{(s)} \qquad \Delta H^o_{298} = -579,8 \ kJ/mol \qquad (3.48)$$

Como é de se esperar, o conjunto de reações que representa o equilíbrio do sistema de reforma autotérmica do etanol deve ser composto de uma mistura entre as reações envolvidas

na reforma a vapor e na reforma oxidativa do etanol. Desta forma, as reações linearmente independentes que representam a reforma autotérmica do etanol são a decomposição do etanol em metano, água e carbono sólido (Equação 3.46), oxidação parcial do etanol (Equação 3.37), a oxidação do etanol com formação de água e carbono (Equação 3.48), reforma a vapor do etanol (Equação 3.35) e a reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2).

Com o conjunto de reações estipulado para as espécies envolvidas no primeiro grupo de todos os tipos de reforma do etanol, é preciso determinar o conjunto de reações linearmente independentes que representa o segundo grupo de espécies. A aplicação do método de Denbigh (Denbigh, 1981) ao conjunto de espécies envolvidas neste grupo gera um conjunto de reações composto pela reação de desidratação do etanol em etileno (Equação 3.41), hidrogenação do etileno (Equação 3.49, dada abaixo), desidrogenação do etanol em acetaldeído (Equação 3.43), desidrogenação do etanol em acetato de etila (Equação 3.50, dada abaixo) e desidratação do etanol em éter dietílico (Equação 3.51, dada abaixo). É importante ressaltar que este conjunto de reações deve ser adicionado aos conjuntos de reações determinados anteriormente para que os sistemas de reforma a vapor, seca, oxidativa e autotérmica do etanol sejam bem representados no equilíbrio termodinâmico.

$$C_2H_4 + H_2 \leftrightarrow C_2H_6 \qquad \Delta H^o_{298} = -136{,}3\ kJ/mol \tag{3.49}$$

$$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow 1/2\, CH_3CO_2C_2H_5 + H_2 \qquad \Delta H^o_{298} = 39{,}8\ kJ/mol \tag{3.50}$$

$$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow 1/2\, C_2H_5OC_2H_5 + 1/2\, H_2O \qquad \Delta H^o_{298} = 30{,}8\ kJ/mol \tag{3.51}$$

Em relação ao método dos Multiplicadores Indeterminados de Lagrange, a aplicação da Equação 2.8 às espécies apresentadas na Tabela 1 resulta no sistema representado pelas Equações 3.52-3.64. Este conjunto de equações é representativo para todas as reformas do etanol mencionadas nesta seção.

$$\mathrm{H_2}: \quad \Delta G_{f,H_2} + RT \ln\left(\frac{n_{H_2}}{n_G}\hat{\phi}_{H_2}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_H = 0 \tag{3.52}$$

$$\mathrm{O_2}: \quad \Delta G_{f,O_2} + RT \ln\left(\frac{n_{O_2}}{n_G}\hat{\phi}_{O_2}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_O = 0 \tag{3.53}$$

$$H_2O: \quad \Delta G_{f,H_2O} + RT\ln\left(\frac{n_{H_2O}}{n_G}\hat{\phi}_{H_2O}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_H + \lambda_O = 0 \tag{3.54}$$

$$CO: \quad \Delta G_{f,CO} + RT\ln\left(\frac{n_{CO}}{n_G}\hat{\phi}_{CO}\frac{P}{P^o}\right) + \lambda_C + \lambda_O = 0 \tag{3.55}$$

$$CO_2: \quad \Delta G_{f,CO_2} + RT\ln\left(\frac{n_{CO_2}}{n_G}\hat{\phi}_{CO_2}\frac{P}{P^o}\right) + \lambda_C + 2\lambda_O = 0 \tag{3.56}$$

$$CH_4: \quad \Delta G_{f,CH_4} + RT\ln\left(\frac{n_{CH_4}}{n_G}\hat{\phi}_{CH_4}\frac{P}{P^o}\right) + \lambda_C + 4\lambda_H = 0 \tag{3.57}$$

$$C_2H_4: \quad \Delta G_{f,C_2H_4} + RT\ln\left(\frac{n_{C_2H_4}}{n_G}\hat{\phi}_{C_2H_4}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_C + 4\lambda_H = 0 \tag{3.58}$$

$$C_2H_6: \quad \Delta G_{f,C_2H_6} + RT\ln\left(\frac{n_{C_2H_6}}{n_G}\hat{\phi}_{C_2H_6}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_C + 6\lambda_H = 0 \tag{3.59}$$

$$CH_3CHO: \quad \Delta G_{f,Acet} + RT\ln\left(\frac{n_{Acet}}{n_G}\hat{\phi}_{Acet}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_C + 4\lambda_H + \lambda_O = 0 \tag{3.60}$$

$$C_2H_5OH: \quad \Delta G_{f,Et} + RT\ln\left(\frac{n_{Et}}{n_G}\hat{\phi}_{Et}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_C + 6\lambda_H + \lambda_O = 0 \tag{3.61}$$

$$CH_3CO_2C_2H_5: \quad \Delta G_{f,AEtil} + RT\ln\left(\frac{n_{AEtil}}{n_G}\hat{\phi}_{AEtil}\frac{P}{P^o}\right) + 4\lambda_C + 8\lambda_H + 2\lambda_O = 0 \tag{3.62}$$

$$C_2H_5OC_2H_5: \quad \Delta G_{f,EEtil} + RT\ln\left(\frac{n_{EEtil}}{n_G}\hat{\phi}_{EEtil}\frac{P}{P^o}\right) + 4\lambda_C + 10\lambda_H + \lambda_O = 0 \tag{3.63}$$

$$C_{(s)}: \quad \Delta G_{f,C_{(s)}} + \lambda_C = 0 \tag{3.64}$$

Os multiplicadores de Lagrange, λ_C, λ_H e λ_O, serão calculados a partir das equações a seguir, cada uma representando o balanço de massa para cada elemento:

$$\text{C}: \begin{bmatrix} n_{CO} + n_{CO_2} + n_{C_{(S)}} + n_{CH_4} + \\ +2\left(n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6} + n_{Acet} + n_{Et} + 2n_{AEtil} + 2n_{EEtil}\right) \end{bmatrix} = A_C \tag{3.65}$$

$$\text{H}: \begin{bmatrix} 2n_{H_2} + 2n_{H_2O} + 4n_{CH_4} + 4n_{C_2H_4} + \\ +6n_{C_2H_6} + 4n_{Acet} + 6n_{Et} + 8n_{AEtil} + 10n_{EEtil} \end{bmatrix} = A_H \tag{3.66}$$

$$\text{O}: \begin{bmatrix} n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} + \\ +n_{Acet} + n_{Et} + 2n_{AEtil} + n_{EEtil} \end{bmatrix} = A_O \tag{3.67}$$

sendo que:

$$A_C = n_{o,CO} + n_{o,CO_2} + n_{o,CH_4} + 2n_{o,Et} \tag{3.68}$$

$$A_H = 2n_{o,H_2} + 2n_{o,H_2O} + 4n_{o,CH_4} + 6n_{o,Et} \tag{3.69}$$

$$A_O = n_{o,H_2O} + n_{o,CO} + 2n_{o,CO_2} + n_{o,Et} \tag{3.70}$$

O balanço de massa para a fase gasosa e o balanço de massa global das reações de reforma do etanol são dados por:

$$\begin{bmatrix} n_{H_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{CH_4} + \\ +n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6} + n_{Acet} + n_{Et} + n_{AEtil} + n_{EEtil} \end{bmatrix} = n_G \tag{3.71}$$

$$\begin{bmatrix} n_{H_2} + n_{O_2} + n_{H_2O} + n_{CO} + n_{CO_2} + n_{C_{(S)}} + n_{CH_4} + \\ +n_{C_2H_4} + n_{C_2H_6} + n_{Acet} + n_{Et} + n_{AEtil} + n_{EEtil} \end{bmatrix} = n_T \tag{3.72}$$

3.3. Reforma da Nafta

A reforma catalítica da nafta é frequentemente praticada na indústria de refino do petróleo com o intuito de converter hidrocarbonetos de baixa octanagem em hidrocarbonetos de alta octanagem para aplicação em gasolina de alto desempenho. Este processo é realizado

pela conversão de *n*-parafinas e naftênicos em isoparafinas e aromáticos, tais como benzeno, tolueno, *p*-xileno, *m*-xileno, *o*-xileno e etil-benzeno, pelo intermédio de catalisadores bifuncionais tais como Pt/Al_2O_3 e $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$ (Taskar e Riggs, 1997). Portanto, o rendimento destes produtos determina a qualidade da reforma (Hou *et al*., 2007).

O fluxograma simplificado em reformador de nafta é mostrado na Figura 3.3. As reações de reforma são conduzidas em, geralmente, três ou quatro reatores de volumes diferentes operados em série. No caso da configuração com quatro reatores, aproximadamente 10% da massa total do catalisador é inserida no primeiro reator, 15% no segundo, 25% no terceiro e 50% no quarto[6]. A unidade mostrada na figura é de um tipo semiregenerativo, ou seja, o catalisador é regenerado periodicamente para compensar a perda de atividade devido a deposições de carbono sólido na forma de coque. Para evitar esta deposição, a nafta utilizada na alimentação do primeiro reator é, geralmente, combinada a uma corrente de gás de reciclo contendo entre 60 e 90% em mol de hidrogênio. A razão molar de alimentação entre o hidrogênio presente no gás de reciclo e os hidrocarbonetos presentes tanto na nafta quanto no gás de reciclo situa-se entre 4 e 8. A carga total do primeiro reator (corrente 1) é aquecida, primeiramente, pela corrente de saída do último reator (corrente 2) em um trocador de calor carga-efluente, e, em seguida, por um trocador de calor situado antes da entrada do primeiro reator. A temperatura de entrada dos leitos reacionais varia de 750 a 790 K, e os reatores são operados entre, aproximadamente, 20 e 30 atm de pressão.

A maneira convencional de investigar a cinética de um sistema de reações com vários componentes é através de um esquema que inclua o menor número de espécies representativas possíveis (Mostafazadeh e Rahimpour, 2008). Smith (1959) *apud* Mostafazadeh e Rahimpour (2008) realizou testes cinéticos com catalisadores a base de platina e estabeleceu que são necessárias quatro reações dominantes para descrever a cinética de um processo de reforma catalítica da nafta (ver Tabela 2). A maior parte das reações que procedem no primeiro reator, tais como a desidrogenação de naftênicos, é endotérmica e muito rápida, levando a uma queda rápida de temperatura. Por este motivo, os reformadores são projetados com múltiplos reatores e trocadores de calor entre eles com a intenção de manter a temperatura reacional nos níveis operacionais adequados. À medida que a carga percorre a seqüência de aquecimento e reação nos aquecedores e reatores, as reações tornam-se cada vez menos endotérmicas e a diferença de temperatura entre os reatores torna-se cada vez menor. Um exemplo real desta diminuição de diferença de temperatura entre os reatores é o seguinte: -75 K no primeiro

[6] Dados fornecidos por uma empresa brasileira que atua na área de petroquímica. A composição da nafta utilizada nas simulações desta dissertação também foi fornecida por esta empresa.

reator, -35 K no segundo, -20 K no terceiro e -10 K no quarto. O efluente que sai do último reator a temperaturas entre 750 e 790 K, é resfriado a temperaturas entre 315 e 320 K, primeiramente pelo trocador carga-efluente e depois por um outro trocador. A corrente entra, então, em um tambor de separação do tipo *flash*, no qual o hidrogênio e alguns hidrocarbonetos leves (primordialmente metano e etano) são separados da corrente de reformado.

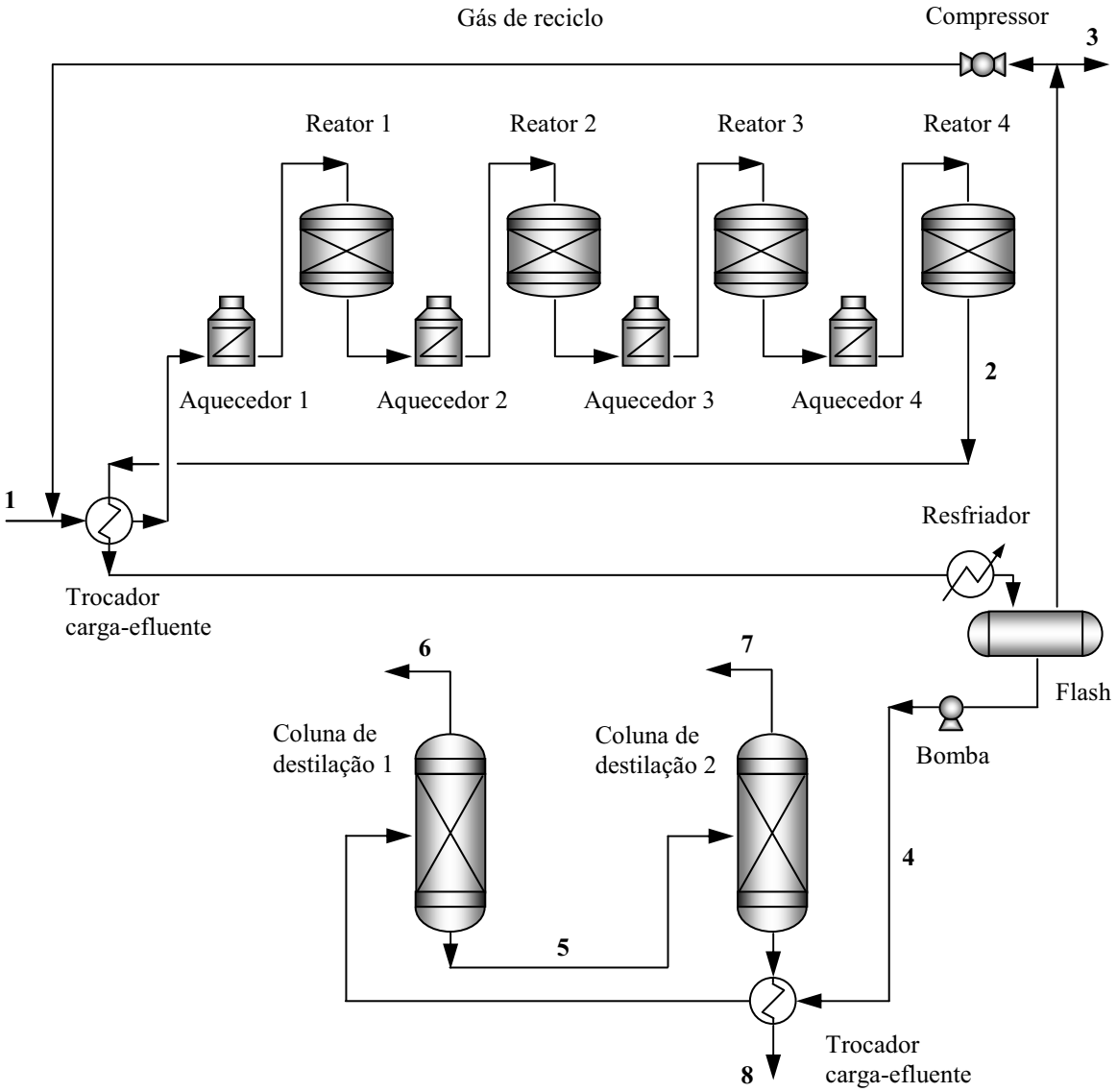

Figura 3.3 Fluxograma simplificado de uma unidade de reforma catalítica de nafta.

O gás que deixa o tambor *flash*, contendo, aproximadamente, 60 a 90% em mol de hidrogênio, passa por um compressor para ser recirculado e adicionado à carga de nafta inicial. O excesso de hidrogênio proveniente do separador é enviado a outras unidades da

refinaria (corrente 3). A corrente líquida efluente do tambor *flash* (corrente 4), formada por uma pequena fração de gases leves e, majoritariamente, por hidrocarbonetos mais pesados, é bombeada para a primeira coluna de destilação. Nesta coluna, a fração de gases leves remanescentes na corrente efluente do tambor *flash* (principalmente gases de craqueamento C_3 e C_4) é separada dos hidrocarbonetos mais pesados (C_{5+}), que saem no fundo da coluna (corrente 5). Esta corrente é então alimentada à segunda coluna de destilação para que o reformado leve seja separado do reformado pesado. O reformado leve, que sai no topo da coluna (corrente 7) é utilizado para produzir, principalmente, benzeno e tolueno, enquanto que o reformado pesado, que sai no fundo da coluna (corrente 8) é utilizado na produção de *p*-xileno e *o*-xileno. Hou *et al*. (2007) publicaram uma tabela com dados simulados da fração molar dos produtos reformados que saem das duas colunas.

Tabela 2 Reações predominantes na reforma catalítica da nafta.

i.	Desidrogenação de naftênicos a aromáticos; Naftênicos (C_nH_{2n}) ↔ Aromáticos (C_nH_{2n-6}) + $3H_2$
ii.	Desidrociclização de parafinas a naftênicos; Naftênicos (C_nH_{2n}) + H_2 ↔ Parafinas (C_nH_{2n+2})
iii.	Hidrocraqueamento de naftênicos a hidrocarbonetos mais leves; Naftênicos (C_nH_{2n}) + $n/3H_2$ ↔ Hidrocarbonetos mais leves (C_1 - C_5)
iv.	Hidrocraqueamento de parafinas a hidrocarbonetos mais leves. Parafinas (C_nH_{2n+2}) + $(n-3)/3H_2$ ↔ Hidrocarbonetos mais leves (C_1 - C_5)

A nafta utilizada como matéria-prima de processos de reforma catalítica é uma mistura muito complexa. Ela consiste, normalmente, em um aglomerado de aproximadamente trezentos hidrocarbonetos de cadeia carbônica que pode variar de um a doze, sendo que cada hidrocarboneto pode fazer parte de várias reações (Hou *et al*., 2006). Uma das grandes dificuldades na elaboração de programas computacionais para simular a reforma da nafta através de modelos cinéticos ou então de equilíbrio termodinâmico, é a grande dificuldade de se obter composições detalhadas da nafta alimentada ao sistema (Van Geem *et al*., 2007).

Para simplificar o sistema de reações possíveis dentro dos reatores, a nafta é geralmente dividida em grupos de componentes. Hou *et al*. (2006) propuseram um modelo cinético para a reforma da nafta contendo 18 grupos de hidrocarbonetos (hidrogênio não incluso) e 31 reações. Os autores consideraram que todas as parafinas e naftênicos com o mesmo número

de carbonos fazem parte de um mesmo grupo. Além disso, os hidrocarbonetos aromáticos com oito carbonos foram subdivididos em dois grupos, ou seja, isômeros do etil benzeno em um grupo e isômeros do xileno em outro. Lee *et al*. (2004) consideraram 18 espécies e as separaram em três grupos: hidrocarbonetos leves, médios e pesados. De acordo com os autores, a espécie mais abundante em cada grupo é a representante do grupo, de forma que a modelagem cinética de um grupo é baseada nos dados da espécie que o representa. Taskar e Riggs (1997) propuseram um modelo cinético com 35 pseudocomponentes com cadeia carbônica variando entre cinco e dez carbonos conectados em uma rede de 36 reações. Os autores separaram as espécies pelo número de carbonos contidos na cadeia (ex.: benzeno e *n*-hexano estão no grupo com seis carbonos e tolueno e *n*-heptano estão no grupo com sete carbonos). Dentro de cada grupo, as parafinas foram subdivididas em três subgrupos: cadeia não-ramificada, cadeia ramificada (apenas um ramo) e cadeia ramificada (vários ramos).

A composição da nafta utilizada neste trabalho foi fornecida por uma empresa que atua na área petroquímica (ver Tabela A.1 do Apêndice A). Em geral, os hidrocarbonetos presentes nesta nafta contêm entre cinco e dez carbonos nas cadeias carbônicas. Hidrocarbonetos mais pesados estão presentes em quantidades extremamente pequenas e foram, portanto, desconsiderados nos cálculos do equilíbrio. A nafta e os produtos reformados foram separados em quatro grupos principais, ou seja, (A) compostos inorgânicos, (B) gases de craqueamento, (C) reformado leve e (D) reformado pesado. Os compostos inorgânicos são todos os compostos que não se encaixam na definição de hidrocarbonetos, neste caso apenas o hidrogênio. Gases de craqueamento são os hidrocarbonetos com cadeia carbônica variando entre um e quatro (C_1 a C_4). O reformado leve é constituído de hidrocarbonetos com cinco a oito carbonos (C_5 a C_8), e foi subdividido em três subgrupos: (C.1) parafinas e isoparafinas (P_5 a P_8), (C.2) naftênicos (N_5 a N_8) e (C.3) aromáticos (A_5 a A_8). Neste último subgrupo, fazem parte apenas benzeno e tolueno. Finalmente, o reformado pesado é constituído de espécies contendo de nove a onze carbonos na cadeia carbônica. Este grupo também foi subdivido em três subgrupos, ou seja, (D.1) parafinas e isoparafinas (P_9 a P_{11}), (D.2) naftênicos (N_9 a N_{11}) e (D.3) aromáticos (A_9 a A_{11}). No entanto, o único representante dos naftênicos é o *n*-propil ciclohexano, que contém nove carbonos. Em relação aos aromáticos, apesar de não fazerem parte da faixa de carbonos delimitada para o grupo, foram incluídos também os isômeros do xileno, com oito carbonos na cadeia carbônica. O Apêndice A apresenta todas as espécies presentes na reforma da nafta divididas em grupos e subgrupos. Não fazem parte deste sistema as espécies inorgânicas, com exceção do hidrogênio, e as

espécies orgânicas oxigenadas. Em relação ao gás de reciclo, sua composição foi extraída do trabalho publicado por Hou *et al*. (2006) (ver Tabela A.2 do Apêndice A).

Como mencionado por Hou *et al*. (2006), existem mais de trezentas espécies contidas na nafta e, desta forma, seria muito trabalhoso calcular a fração no equilíbrio para cada uma. Portanto, além da divisão em grupos e subgrupos mencionada anteriormente, a Tabela A.1 apresenta também o conjunto de espécies com o mesmo número de átomos de carbono presentes em um determinado subgrupo, juntamente com a espécie que representa este conjunto (ex.: as parafinas C_7 e isoparafinas C_7 são representadas pelo *n*-heptano, enquanto que o ciclohexano e o etil-ciclopentano são representados pelo ciclohexano). A fração mássica da espécie representante do conjunto é igual à soma das frações mássicas de todas as espécies do conjunto. O número total de espécies envolvidas na reforma da nafta é igual ao número total de espécies contidas na nafta alimentada ao sistema, ou seja, 19 espécies (ver Tabela A.1 do Apêndice A), mais os gases de craqueamento (fora o etileno), o hidrogênio e o carbono sólido, compreendendo um total de 25 espécies. Da mesma forma que na reforma do etanol, a aplicação do método ACE para a reforma da nafta resultaria em um número muito grande de equações, e a obtenção das coordenadas das reações que minimizariam o sistema seria muito complicada. Portanto, aplicando-se o método ML, o sistema de equações a ser minimizado é composto por 25 equações de equilíbrio (Equações 3.73-3.96), 2 equações de balanço de massa (Equação 2.9) e uma equação de restrição (Equação 2.11), representando o balanço de massa global do sistema, totalizando um conjunto de 28 equações.

$$H_2: \quad \Delta G_{f,H_2} + RT\ln\left(y_{H_2}\hat{\phi}_{H_2}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_H = 0 \tag{3.73}$$

$$CH_4: \quad \Delta G_{f,CH_4} + RT\ln\left(y_{CH_4}\hat{\phi}_{CH_4}\frac{P}{P^o}\right) + \lambda_C + 4\lambda_H = 0 \tag{3.74}$$

$$C_2H_6: \quad \Delta G_{f,C_2H_6} + RT\ln\left(y_{C_2H_6}\hat{\phi}_{C_2H_6}\frac{P}{P^o}\right) + 2\lambda_C + 6\lambda_H = 0 \tag{3.75}$$

$$C_3H_8: \quad \Delta G_{f,C_3H_8} + RT\ln\left(y_{C_3H_8}\hat{\phi}_{C_3H_8}\frac{P}{P^o}\right) + 3\lambda_C + 8\lambda_H = 0 \tag{3.76}$$

$$C_4H_{10}: \quad \Delta G_{f,C_4H_{10}} + RT\ln\left(y_{C_4H_{10}}\hat{\phi}_{C_4H_{10}}\frac{P}{P^o}\right) + 4\lambda_C + 10\lambda_H = 0 \tag{3.77}$$

$$C_5H_{12}: \quad \Delta G_{f,C_5H_{12}} + RT\ln\left(y_{C_5H_{12}}\hat{\phi}_{C_5H_{12}}\frac{P}{P^o}\right) + 5\lambda_C + 12\lambda_H = 0 \tag{3.78}$$

$$C_6H_{14}: \quad \Delta G_{f,C_6H_{14}} + RT\ln\left(y_{C_6H_{14}}\hat{\phi}_{C_6H_{14}}\frac{P}{P^o}\right) + 6\lambda_C + 14\lambda_H = 0 \tag{3.79}$$

$$C_7H_{16}: \quad \Delta G_{f,C_7H_{16}} + RT\ln\left(y_{C_7H_{16}}\hat{\phi}_{C_7H_{16}}\frac{P}{P^o}\right) + 7\lambda_C + 16\lambda_H = 0 \tag{3.80}$$

$$C_8H_{18}: \quad \Delta G_{f,C_8H_{18}} + RT\ln\left(y_{C_8H_{18}}\hat{\phi}_{C_8H_{18}}\frac{P}{P^o}\right) + 8\lambda_C + 18\lambda_H = 0 \tag{3.81}$$

$$C_5H_{10}: \quad \Delta G_{f,C_5H_{10}} + RT\ln\left(y_{C_5H_{10}}\hat{\phi}_{C_5H_{10}}\frac{P}{P^o}\right) + 5\lambda_C + 10\lambda_H = 0 \tag{3.82}$$

$$C_6H_{12}: \quad \Delta G_{f,C_6H_{12}} + RT\ln\left(y_{C_6H_{12}}\hat{\phi}_{C_6H_{12}}\frac{P}{P^o}\right) + 6\lambda_C + 12\lambda_H = 0 \tag{3.83}$$

$$C_7H_{14}: \quad \Delta G_{f,C_7H_{14}} + RT\ln\left(y_{C_7H_{14}}\hat{\phi}_{C_7H_{14}}\frac{P}{P^o}\right) + 7\lambda_C + 14\lambda_H = 0 \tag{3.84}$$

$$C_8H_{16}: \quad \Delta G_{f,C_8H_{16}} + RT\ln\left(y_{C_8H_{16}}\hat{\phi}_{C_8H_{16}}\frac{P}{P^o}\right) + 8\lambda_C + 16\lambda_H = 0 \tag{3.85}$$

$$C_6H_6: \quad \Delta G_{f,C_6H_6} + RT\ln\left(y_{C_6H_6}\hat{\phi}_{C_6H_6}\frac{P}{P^o}\right) + 6\lambda_C + 6\lambda_H = 0 \tag{3.86}$$

$$C_7H_8: \quad \Delta G_{f,C_7H_8} + RT\ln\left(y_{C_7H_8}\hat{\phi}_{C_7H_8}\frac{P}{P^o}\right) + 7\lambda_C + 8\lambda_H = 0 \tag{3.87}$$

$$C_9H_{20}: \quad \Delta G_{f,C_9H_{20}} + RT\ln\left(y_{C_9H_{20}}\hat{\phi}_{C_9H_{20}}\frac{P}{P^o}\right) + 9\lambda_C + 20\lambda_H = 0 \tag{3.88}$$

$$C_{10}H_{22}: \quad \Delta G_{f,C_{10}H_{22}} + RT\ln\left(y_{C_{10}H_{22}}\hat{\phi}_{C_{10}H_{22}}\frac{P}{P^o}\right) + 10\lambda_C + 22\lambda_H = 0 \tag{3.89}$$

$$C_{11}H_{24}: \quad \Delta G_{f,C_{11}H_{24}} + RT\ln\left(y_{C_{11}H_{24}}\hat{\phi}_{C_{11}H_{24}}\frac{P}{P^o}\right) + 11\lambda_C + 24\lambda_H = 0 \tag{3.90}$$

$$C_9H_{18}: \quad \Delta G_{f,C_9H_{18}} + RT\ln\left(y_{C_9H_{18}}\hat{\phi}_{C_9H_{18}}\frac{P}{P^o}\right) + 9\lambda_C + 18\lambda_H = 0 \tag{3.91}$$

$$o\text{-xileno}: \quad \Delta G_{f,oxil} + RT\ln\left(y_{oxil}\hat{\phi}_{oxil}\frac{P}{P^o}\right) + 8\lambda_C + 10\lambda_H = 0 \tag{3.92}$$

$$m\text{-xileno}: \quad \Delta G_{f,mxil} + RT\ln\left(y_{mxil}\hat{\phi}_{mxil}\frac{P}{P^o}\right) + 8\lambda_C + 10\lambda_H = 0 \tag{3.93}$$

$$p\text{-xileno}: \quad \Delta G_{f,pxil} + RT\ln\left(y_{pxil}\hat{\phi}_{pxil}\frac{P}{P^o}\right) + 8\lambda_C + 10\lambda_H = 0 \tag{3.94}$$

$$\text{Etil-benzeno}: \quad \Delta G_{f,Eb} + RT\ln\left(y_{Eb}\hat{\phi}_{Eb}\frac{P}{P^o}\right) + 8\lambda_C + 10\lambda_H = 0 \tag{3.95}$$

$$\text{Cumeno}: \quad \Delta G_{f,Cum} + RT\ln\left(y_{Cum}\hat{\phi}_{Cum}\frac{P}{P^o}\right) + 9\lambda_C + 12\lambda_H = 0 \tag{3.96}$$

$$C_{(s)}: \quad \Delta G_{f,C_{(S)}} + \lambda_C = 0 \tag{3.97}$$

É necessário agora incluir as equações que representam o balanço de massa para os elementos C (carbono) e H (hidrogênio). O balanço para o elemento O (oxigênio) não é pertinente, pois as moléculas presentes na nafta só contêm C e H. Além disso, oxigênio gasoso, O_2, não é alimentado ao sistema, impossibilitando a formação de espécies oxigenadas. Assim, o balanço de massa para os elementos do sistema é composto por 2 equações (Equações 3.98 e 3.99).

$$\text{C}: \quad \sum \begin{bmatrix} n_{C_{(S)}} & n_{CH_4} & 2n_{C_2H_6} & 3n_{C_3H_8} & 4n_{C_4H_{10}} & 5n_{C_5H_{12}} \\ 6n_{C_6H_{14}} & 7n_{C_7H_{16}} & 8n_{C_8H_{18}} & 5n_{C_5H_{10}} & 6n_{C_6H_{12}} & 7n_{C_7H_{14}} \\ 8n_{C_8H_{16}} & 6n_{C_6H_6} & 7n_{C_7H_8} & 9n_{C_9H_{20}} & 10n_{C_{10}H_{22}} & 11n_{C_{11}H_{24}} \\ 9n_{C_9H_{18}} & 8n_{oxil} & 8n_{mxil} & 8n_{pxil} & 8n_{Eb} & 9n_{Cum} \end{bmatrix} = A_C \tag{3.98}$$

$$\text{H}: \quad \sum \begin{bmatrix} 2n_{H_2} & 4n_{CH_4} & 6n_{C_2H_6} & 8n_{C_3H_8} & 10n_{C_4H_{10}} & 12n_{C_5H_{12}} \\ 14n_{C_6H_{14}} & 16n_{C_7H_{16}} & 18n_{C_8H_{18}} & 10n_{C_5H_{10}} & 12n_{C_6H_{12}} & 14n_{C_7H_{14}} \\ 16n_{C_8H_{16}} & 6n_{C_6H_6} & 8n_{C_7H_8} & 20n_{C_9H_{20}} & 22n_{C_{10}H_{22}} & 24n_{C_{11}H_{24}} \\ 18n_{C_9H_{18}} & 10n_{oxil} & 10n_{mxil} & 10n_{pxil} & 10n_{Eb} & 12n_{Cum} \end{bmatrix} = A_H \tag{3.99}$$

nas quais:

$$A_C = \sum \begin{bmatrix} 5n_{o,C_5H_{12}} & 6n_{o,C_6H_{14}} & 7n_{o,C_7H_{16}} & 8n_{o,C_8H_{18}} & 5n_{o,C_5H_{10}} \\ 6n_{o,C_6H_{12}} & 7n_{o,C_7H_{14}} & 8n_{o,C_8H_{16}} & 6n_{o,C_6H_6} & 7n_{o,C_7H_8} \\ 9n_{o,C_9H_{20}} & 10n_{o,C_{10}H_{22}} & 11n_{o,C_{11}H_{24}} & 9n_{o,C_9H_{18}} & 8n_{o,oxil} \\ 8n_{o,mxil} & 8n_{o,pxil} & 8n_{o,Eb} & 9n_{o,Cum} & \end{bmatrix} \tag{3.100}$$

$$A_H = \sum \begin{bmatrix} 2n_{o,H_2} & 12n_{o,C_5H_{12}} & 14n_{o,C_6H_{14}} & 16n_{o,C_7H_{16}} & 18n_{o,C_8H_{18}} \\ 10n_{o,C_5H_{10}} & 12n_{o,C_6H_{12}} & 14n_{o,C_7H_{14}} & 16n_{o,C_8H_{16}} & 6n_{o,C_6H_6} \\ 8n_{o,C_7H_8} & 20n_{o,C_9H_{20}} & 22n_{o,C_{10}H_{22}} & 24n_{o,C_{11}H_{24}} & 18n_{o,C_9H_{18}} \\ 10n_{o,oxil} & 10n_{o,mxil} & 10n_{o,pxil} & 10n_{o,Eb} & 12n_{o,Cum} \end{bmatrix} \tag{3.101}$$

O balanço de massa da fase gasosa e o balanço de massa global para o sistema de reforma da nafta são dados pelas equações abaixo:

$$\sum \begin{bmatrix} n_{H_2} & n_{CH_4} & n_{C_2H_6} & n_{C_3H_8} & n_{C_4H_{10}} \\ n_{C_5H_{12}} & n_{C_6H_{14}} & n_{C_7H_{16}} & n_{C_8H_{18}} & n_{C_5H_{10}} \\ n_{C_6H_{12}} & n_{C_7H_{14}} & n_{C_8H_{16}} & n_{C_6H_6} & n_{C_7H_8} \\ n_{C_9H_{20}} & n_{C_{10}H_{22}} & n_{C_{11}H_{24}} & n_{C_9H_{18}} & n_{oxil} \\ n_{mxil} & n_{pxil} & n_{Eb} & n_{Cum} & \end{bmatrix} = n_G \tag{3.102}$$

$$n_G + n_{C_{(S)}} = n_T \tag{3.103}$$

CAPÍTULO 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos para a análise termodinâmica do equilíbrio termodinâmico das reformas oxidativa e autotérmica do metano; reformas a vapor, seca, oxidativa e autotérmica do etanol; e reforma da nafta. Para cada tipo de reforma, serão analisados os efeitos de algumas variáveis de operação tais como a temperatura, pressão e razão de alimentação dos reagentes.

4.1. Reforma do Metano

Em relação aos sistemas de reforma do metano, serão analisados os efeitos da temperatura e pressão para todos os sistemas. Além destas duas variáveis, serão analisados também, particularmente para cada reação, os efeitos da razão de alimentação O_2/CH_4 (reforma oxidativa) e razões de alimentação O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 (reforma autotérmica). As variáveis de saída analisadas para todos os sistemas e definidas abaixo são: conversão de metano (Equação 4.1), rendimento de hidrogênio (Equação 4.2), seletividade do hidrogênio sobre o monóxido de carbono (H_2/CO) (Equação 4.3), deposição de carbono na forma de coque e produção molar da espécie *i* por mol de metano alimentado ao sistema. Em relação ao rendimento de hidrogênio, tomando-se como exemplo o sistema de reforma oxidativa do metano, em que é possível produzir, no máximo, 2 mols de hidrogênio para cada mol de metano reagido, se o rendimento máximo é alcançado, então este receberá o valor de 200%. Como será visto mais adiante, dependendo da estequiometria da reação que produz o hidrogênio, o rendimento máximo irá diferir bastante entre os sistemas de reforma do metano analisados.

Conversão de CH_4: $$X_{CH_4}(\%) = \left(\frac{n_{o,CH_4} - n_{CH_4}}{n_{o,CH_4}} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Rendimento de H_2: $$R_{H_2}(\%) = \left(\frac{n_{H_2}}{n_{o,CH_4} - n_{CH_4}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Seletividade H_2/CO: $$S_{H_2/CO}\left(mol_{H_2} / mol_{CO} \right) = \frac{n_{H_2}}{n_{CO}} \quad (4.3)$$

4.1.1. Reforma Oxidativa do Metano (ROM)

A alimentação para a reforma oxidativa do metano é constituída basicamente de uma mistura de metano e oxigênio. A razão de alimentação entre o oxigênio e o metano (O_2/CH_4) para esta reforma está compreendida entre 0 e 2. Em todas as simulações, a temperatura foi representada no eixo das abscissas, com valores entre 373 e 1273 K, e a pressão de operação utilizada foi fixada em 1 atm. Voltando à seção 3.1.3, as reações linearmente independentes propostas para este sistema são indicadas pelas Equações 3.4, 3.27, 3.28 e 3.29, representando as reações de decomposição, oxidação parcial e oxidação total do metano, e a reação de oxidação do metano com produção de carbono e água, respectivamente. Para fins didáticos, estas reações serão referidas neste capítulo de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma oxidativa do metano.

Reação	Equação	Referência
Decomposição do metano	$CH_4 \leftrightarrow C_{(s)} + 2H_2$	$R_{ROM,I}$
Oxidação parcial do metano	$CH_4 + 1/2\,O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	$R_{ROM,II}$
Oxidação do metano com formação de $C_{(s)}$ e H_2O	$CH_4 + O_2 \leftrightarrow C_{(S)} + 2H_2O$	$R_{ROM,III}$
Oxidação total do metano	$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$	$R_{ROM,IV}$

Com as reações linearmente independentes já determinadas para o sistema de reforma oxidativa do metano pelo método de Denbigh (Denbigh, 1981), é preciso verificar se estas reações são, de fato, representativas para o sistema. Para isto, é realizado, primeiramente, um balanço molar constando todas as reações e todas as espécies envolvidas no sistema, como demonstrado na Tabela 4. A aplicação do método dos Multiplicadores de Lagrange (ML) ao sistema composto pelas espécies demonstradas nesta tabela, gera um vetor com a quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico para cada espécie. Desta forma, se o sistema de reações proposto for representativo para o sistema de reforma oxidativa do metano, então deve existir um único valor para cada coordenada de reação que satisfaz o vetor da quantidade molar produzida das espécies para determinada condição de temperatura, pressão e razão de alimentação dos reagentes. Sabe-se, então, que, de acordo com o balanço estequiométrico dado pela Tabela 4, as coordenadas das reações $R_{ROM,II}$ (ξ_2) e $R_{ROM,IV}$ (ξ_4) devem ser iguais a n_{CO} e n_{CO_2}, respectivamente. Para determinar o valor da coordenada da reação $R_{ROM,III}$ (ξ_3), utiliza-se o balanço feito para o oxigênio (O_2), e, finalmente, o valor da coordenada da reação

$R_{ROM,I}$ (ξ_1) é determinado pelo balanço estequiométrico realizado para o metano, da seguinte maneira:

$$CO: \quad \xi_2 = n_{CO} \tag{4.4}$$

$$CO_2: \quad \xi_4 = n_{CO_2} \tag{4.5}$$

$$O_2: \quad \begin{aligned} \xi_3 &= \left(n_{i,O_2} - n_{O_2}\right) - 1/2\,\xi_2 - 2\xi_4 \\ &= \left(n_{i,O_2} - n_{O_2}\right) - 1/2\,n_{CO} - 2n_{CO_2} \end{aligned} \tag{4.6}$$

$$CH_4: \quad \begin{aligned} \xi_1 &= 1 - n_{CH_4} - \xi_2 - \xi_3 - \xi_4 \\ &= 1 - n_{CH_4} + \left(n_{O_2} - n_{i,O_2}\right) - 1/2 n_{CO} + n_{CO_2} \end{aligned} \tag{4.7}$$

Com as coordenadas das reações determinadas pelos balanços estequiométricos para o monóxido de carbono, dióxido de carbono, oxigênio e metano, é preciso verificar se os valores satisfazem os balanços estequiométricos das espécies restantes, ou seja, água, hidrogênio e carbono sólido. Se o resultado for positivo, as reações linearmente independentes propostas são validadas e, portanto, representativas para o sistema. Caso contrário, é preciso estipular um outro conjunto de reações que satisfaça as condições estequiométricas. O método descrito acima foi aplicado a todos os sistemas de reforma, tanto do metano quanto do etanol. Desta maneira, todos os conjuntos de reações sugeridos nas seções seguintes foram validados e, consequentemente, são representativos para os respectivos sistemas de reforma.

Tabela 4 Tabela estequiométrica das reações envolvidas na reforma a vapor do etanol para temperaturas mais altas.

Espécie	Início	$R_{ROM,I}$	$R_{ROM,II}$	$R_{ROM,III}$	$R_{ROM,IV}$	Fim	Produção*
CH_4	1	$-\xi_1$	$-\xi_2$	$-\xi_3$	$-\xi_4$	$1-\xi_1-\xi_2-\xi_3-\xi_4$	n_{CH_4}
O_2	n_{i,O_2}	—	$-1/2\,\xi_2$	$-\xi_3$	$-2\xi_4$	$n_{i,O_2}-1/2\,\xi_2-\xi_3-2\xi_4$	n_{O_2}
H_2O	—	—	—	$+2\xi_3$	$+2\xi_4$	$2\xi_3+2\xi_4$	n_{H_2O}
CO	—	—	$+\xi_2$	—	—	ξ_2	n_{CO}
CO_2	—	—	—	—	$+\xi_4$	ξ_4	n_{CO_2}
H_2	—	$+2\xi_1$	$+2\xi_2$	—	—	$2\xi_1+2\xi_2$	n_{H_2}
$C_{(s)}$	—	$+\xi_1$	—	$+\xi_3$	—	$\xi_1+\xi_3$	$n_{C_{(s)}}$
Total	$1+n_{i,O_2}$	$+2\xi_1$	$+3/2\,\xi_2$	$+\xi_3$	—	$1+n_{i,O_2}+2\xi_1+3/2\,\xi_2+\xi_3$	n_T

* Valores em equilíbrio termodinâmico determinados a partir da aplicação do método ML.

As análises para a reforma oxidativa do metano foram divididas em quatro partes: a primeira é aquela em que não é feita alimentação de oxigênio, ou seja, o metano é alimentado puro ao sistema, predominando, desta forma, a reação de decomposição do metano; na segunda, a razão O_2/CH_4 na alimentação é igual a 0,5, condição na qual ocorre a alimentação estequiométrica para a reação de oxidação parcial do metano (Equação 3.27); a terceira parte constitui a razão O_2/CH_4 no valor de 1, que é a estequiometria da reação de oxidação do metano com formação de carbono e água (Equação 3.29); e a quarta e última parte compreende a razão de alimentação O_2/CH_4 igual a 2, condição estequiométrica para a reação de oxidação total do metano (Equação 3.28). O número de mols produzido de cada espécie química que constitui o produto reformado é mostrado na Figura 4.1 para cada tipo de alimentação. Os valores mostrados no eixo das ordenadas devem ser lidos como *mol da espécie i por mol de metano alimentado ao sistema*. Os resultados detalhados de todos os gráficos apresentados no decorrer desta seção podem ser visualizados nas Tabelas D.1-D.6 do Apêndice D.

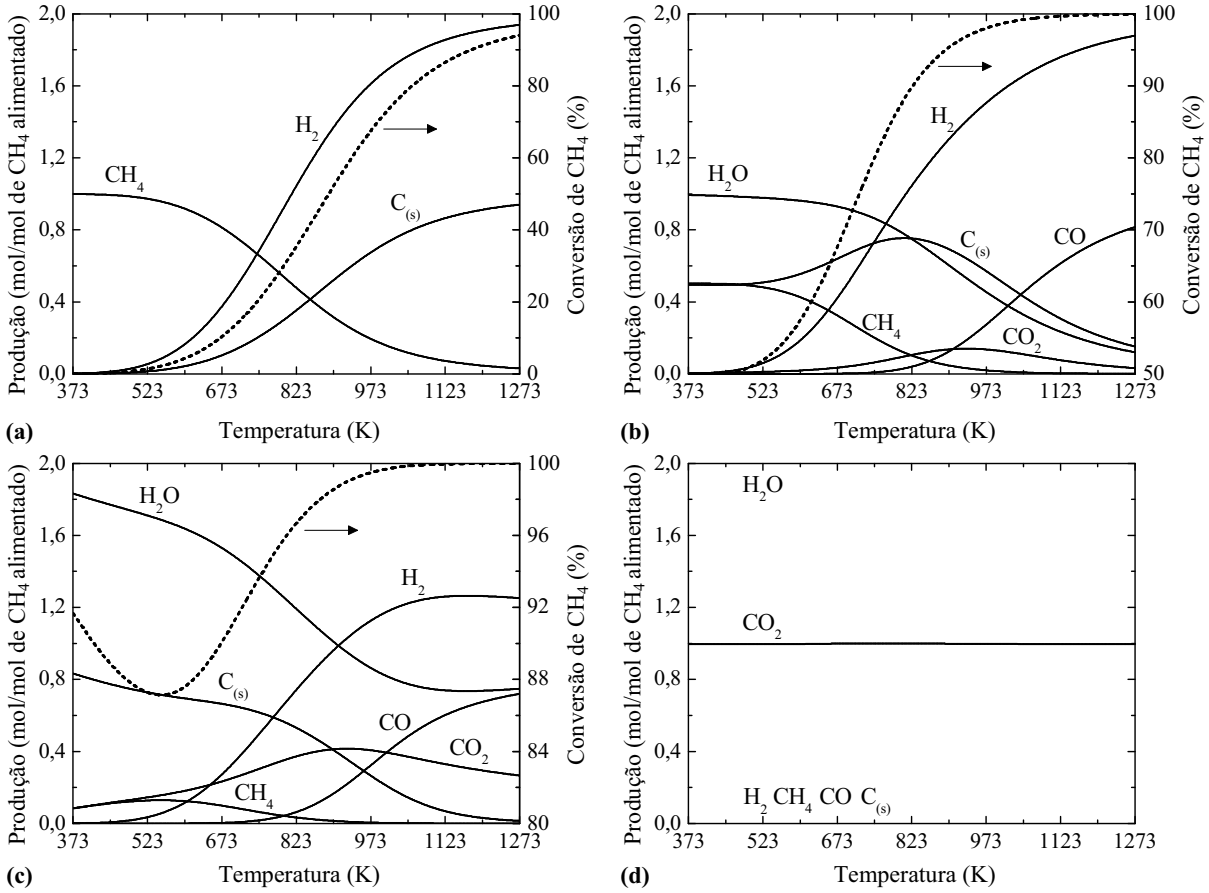

Figura 4.1 Distribuição dos produtos da ROM em função da temperatura e da razão O_2/CH_4 na alimentação (1 atm): (a) $O_2/CH_4 = 0$; (b) $O_2/CH_4 = 0,5$; (c) $O_2/CH_4 = 1$; (d) $O_2/CH_4 = 2$. (⋯) Conversão de CH_4.

Na ausência de oxigênio, como o metano é a única espécie presente no sistema reacional, a única reação possível de ser processada é a decomposição do metano em carbono sólido e hidrogênio ($R_{ROM,I}$). Nesta condição, cada mol de metano reagido é transformado em 1 mol de carbono e 2 mols de hidrogênio, resultando em rendimentos de 200% (o máximo possível para a reforma oxidativa) para quaisquer valores de temperatura e pressão. Como esta reação é endotérmica, o aumento da temperatura aumenta a constante de equilíbrio deslocando o equilíbrio termodinâmico no sentido de formação dos produtos. Desta forma, quanto maior a temperatura, maior será a conversão (ver Figura 4.1-a). Na temperatura de 1273 K, é possível converter quase 95% do metano em carbono sólido e hidrogênio, enquanto que na temperatura de 373 K, a conversão é praticamente nula. A reação de decomposição do metano acontece com um aumento no número de mols e, portanto, um incremento na pressão desloca o equilíbrio no sentido contrário da formação dos produtos. Portanto, na ausência de oxigênio, para se obter maiores conversões de metano e, consequentemente, maiores rendimentos de hidrogênio, é fundamental operar o reator a pressões mais baixas. No entanto, de acordo com a estequiometria da reação, a formação de carbono não pode ser desacoplada da formação de hidrogênio e, por isso, a deposição de coque não pode ser evitada. Este fato é mostrado mais claramente na Figura 4.1-a. Nota-se que, para cada 10% de incremento na conversão, forma-se um adicional de, aproximadamente, 0,1 mols de carbono por mol de metano alimentado, de forma que, para uma conversão de 100%, tem-se a formação de 1 mol de carbono por mol de metano na alimentação. Quando a deposição de coque não é considerada, o metano não se decompõe e, consequentemente, não existe nenhuma outra espécie no sistema para a qual o elemento C (carbono) do metano possa ser direcionado. Desta maneira, não existe um sistema de equações para ser resolvido.

Como demonstrado por Zhu *et al*. (2001), quando se aumenta a quantidade de oxigênio na alimentação, as reações de oxidação começam a ser processadas juntamente à reação de decomposição do metano. Todavia, as reações de oxidação predominantes variam de acordo com a faixa de temperatura e com a razão de alimentação O_2/CH_4 na qual o sistema está sendo analisado. No caso em que a alimentação de oxigênio e metano é feita na razão de O_2/CH_4 = 0,5, as produções molares das espécies juntamente da conversão de metano e da deposição de coque são mostradas na Figura 4.1-b. Diferentemente do caso em que não há alimentação de oxigênio, aqui a reação predominante na temperatura de 373 K não é a decomposição do metano, pois existe uma grande quantidade de água e quase nenhum traço de hidrogênio no equilíbrio. Nota-se que, para cada mol de água, forma-se 0,5 mols de carbono. A reação que

melhor representa esta estequiometria é a oxidação do metano com formação de água e carbono ($R_{ROM,III}$). De fato, esta é uma reação exotérmica sendo, portanto, propiciada a menores temperaturas (ver Figura 4.2). Apesar disto, a conversão de metano nesta temperatura é de 50%, o que justifica a presença de 0,5 mols de metano no equilíbrio termodinâmico, já que houve alimentação de 1 mol desta espécie. O aumento da temperatura de 373 para 800 K leva a um aumento da deposição de coque de 0,5 a, aproximadamente, 0,75 mol. Este aumento é conseqüência, principalmente, do aumento da conversão de metano com o aumento da temperatura. Porém, à medida que a conversão aumenta, aumenta-se também o consumo de metano pelas reações de oxidação total ($R_{ROM,IV}$) e de decomposição do metano ($R_{ROM,I}$). Isto porque a produção de água começa a diminuir ao mesmo tempo em que a produção de dióxido de carbono começa a aumentar. Como a parcela de produção do dióxido de carbono é muito pequena, a reação de oxidação total consome apenas uma pequena parte do metano reagido. Por outro lado, a produção de hidrogênio é elevada rapidamente sem a formação de monóxido de carbono até, aproximadamente, T = 800 K, o que justifica um forte aumento da reação de decomposição até esta temperatura (ver Figura 4.2). A partir de 800 K, as reações de decomposição e oxidação do metano com formação de carbono e água começam a cessar, pois a deposição de coque começa a diminuir rapidamente. A reação de oxidação total começa a cessar a partir de 900 K, ponto no qual a curva de produção de dióxido de carbono apresenta um máximo. A diminuição da ocorrência das reações mencionadas anteriormente é compensada pelo aumento do consumo de metano pela reação de oxidação parcial ($R_{ROM,II}$) (ver Figura 4.2). A produção de monóxido de carbono começa a aumentar a partir de 800 K, chegando a um valor de 0,8 mols em 1273 K e tendendo a aumentar para maiores temperaturas. O hidrogênio chega à temperatura de 1273 K com produção de, aproximadamente, 1,9 mols e, da mesma forma que o monóxido de carbono, tendendo a aumentar. Espera-se que o monóxido de carbono venha a ser produzido juntamente do hidrogênio em uma proporção de 1:2, justificando o predomínio da oxidação parcial a altas temperaturas. A Figura 4.2 comprova o aumento de consumo de metano pela reação de oxidação parcial, e a tendência de diminuição da ocorrência das outras reações.

Quando a razão de alimentação entre o oxigênio e o metano é aumentada de 0,5 para 1,0, a conversão de metano, na temperatura de 373 K, passa de 50 a 92%. Este aumento da conversão é proporcionado pelo aumento do número de reações possíveis devido ao excesso de alimentação de oxigênio. De acordo com a Figura 4.1-c, existe uma pequena quantidade de dióxido de carbono (aproximadamente 0,19 mols) presente no equilíbrio a 373 K, sugerindo

que, além da reação de oxidação do metano com formação de carbono e água ($R_{ROM,III}$), a reação de oxidação total também ocorre, porém em pequenas proporções. É visível que as duas espécies formadas em maior quantidade são a água e o carbono, com valores de 1,9 e 0,8 mols, respectivamente. As reações de oxidação parcial e de decomposição não ocorrem nesta temperatura, pois hidrogênio e monóxido de carbono não são produzidos. À medida que a temperatura aumenta, observa-se o aumento da quantidade de hidrogênio, produzido basicamente pela decomposição do metano até a temperatura de, aproximadamente, 673 K. A partir desta temperatura, verifica-se o início da produção de monóxido de carbono. Desta forma, o hidrogênio produzido começa a ser proveniente tanto da reação de decomposição quanto da oxidação parcial. A pequena "barriga" na curva de deposição de coque confirma o fato de que a decomposição começa a ocorrer em torno de 500 K e começa a cessar em torno de 900K. A partir desta temperatura, o hidrogênio é proveniente apenas da reação de oxidação parcial do metano. A reação de oxidação total também aumenta sua participação na produção de água e dióxido de carbono com o aumento da temperatura. A produção de dióxido de carbono, que a 373 K é de 0,08 mols por mol de metano alimentado, chega a um máximo de 0,41 mols na temperatura de 900 K, quando começa a diminuir. Partindo de 900 K até 1273 K, a reação de oxidação do metano com formação de carbono e água cessa rapidamente (ver a curva de deposição de coque) e as reações de oxidação parcial e total do metano começam a coexistir, gerando uma mistura de hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água, na proporção de, aproximadamente, 1,1:0,9:0,1:0,9.

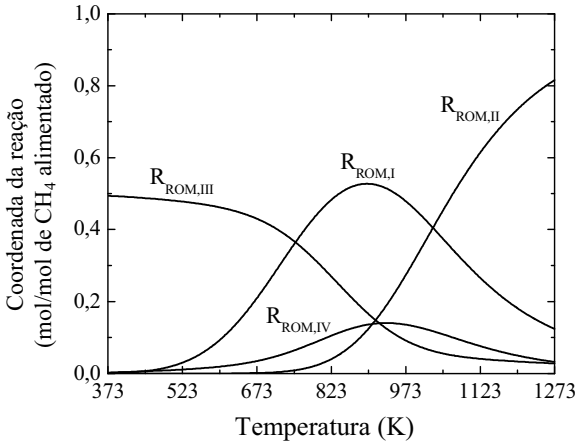

Figura 4.2 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma oxidativa do metano (O_2/CH_4 = 0,5, 1 atm).

Aumentando-se a razão de alimentação do oxigênio em relação ao metano para o valor de 2, a reação de oxidação total do metano é a única a ocorrer para qualquer valor de

temperatura. Isto porque esta razão de alimentação é exatamente a razão de alimentação estequiométrica para a reação de oxidação total ($R_{ROM,IV}$). A conversão de metano também é total para qualquer valor de temperatura. Observando a Figura 4.1-d, tem-se a formação constante de 2 mols de água por mol de dióxido de carbono em todo o intervalo do eixo das abscissas.

A deposição de coque das reações de reforma é muito influenciada pela pressão do sistema e, consequentemente, a análise desta variável é de fundamental importância para se obter um reformado com a mínima quantidade possível de carbono. A Figura 4.3 mostra os resultados para a deposição de coque e rendimento de hidrogênio em função da temperatura, pressão e razão entre o oxigênio e o metano alimentados ao sistema. Como a decomposição do metano é a única reação possível quando não se alimenta oxigênio, a deposição de coque para esta condição é alta quando comparada às outras condições (ver Figura 4.3-a). O aumento da pressão de 1 para 10 atm diminui a deposição de carbono de 0,3 para 0,06 mols de carbono por mol de metano alimentado na temperatura de 673 K (Figura 4.3-a). Porém, esta diminuição é resultante da diminuição da conversão da reação de decomposição e, consequentemente, a produção de hidrogênio também é diminuída. Aqui, é preciso diferenciar produção de hidrogênio de rendimento de hidrogênio. Como pode ser observado na Equação 4.2, este segundo parâmetro leva em conta a conversão de metano e, por isso, mesmo que a produção de hidrogênio diminua, o rendimento será sempre total para $O_2/CH_4 = 0$, pois nesta condição, todo o metano reagido produz carbono e hidrogênio. Para os outros dois casos ($O_2/CH_4 = 0,5$ e $O_2/CH_4 = 1$), a deposição de coque e o rendimento de hidrogênio diminuem significativamente com o aumento da pressão (Figura 4.3). Porém, isto só acontece na temperatura de 673 K. Para $O_2/CH_4 = 0,5$ e $T = 673$ K, o aumento da pressão diminui a deposição de coque de 0,64 para 0,2 mols por mol de metano alimentado, enquanto que o rendimento de hidrogênio vai de 62 para 20%. Para $O_2/CH_4 = 0,5$ e $T = 1273$ K, a deposição vai de 0,15 a 0,12, e o rendimento permanece constante no valor de 188%. Vale lembrar que na condição em que $O_2/CH_4 = 2$, a reação de oxidação total é a única a ocorrer e, por isso, não há formação nem de coque nem de hidrogênio. O máximo rendimento para o hidrogênio foi obtido na temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm e razão de alimentação O_2/CH_4 igual a 0, com um valor de 200%. Nestas condições, a deposição de carbono na forma de coque chega a 0,99 mols por mol de metano alimentado.

Para validar as simulações referentes à reforma oxidativa do metano, os resultados obtidos neste trabalho foram comparados com os dados de equilíbrio termodinâmico

apresentados por Zhu *et al*. (2001) (ver Tabela B.1 no Apêndice B). Os autores realizaram diversas simulações para diferentes valores de temperatura e pressão. Entretanto, neste trabalho, foram resgatados os resultados disponibilizados para T = 873 K e P = 1 atm, sendo que o erro relativo médio obtido quando se fez a consideração de formação de coque foi de 34,7%. Com o intuito de verificar se os autores consideraram ou não a formação de carbono sólido, foi realizada outra simulação desconsiderando a formação de coque. Quando comparada aos dados dos autores, o erro médio relativo obtido foi de 28,7%. Apesar de o erro ter sido um pouco menor, é difícil afirmar com precisão se foi ou não foi considerada a formação de carbono nas simulações de Zhu *et al*. (2001).

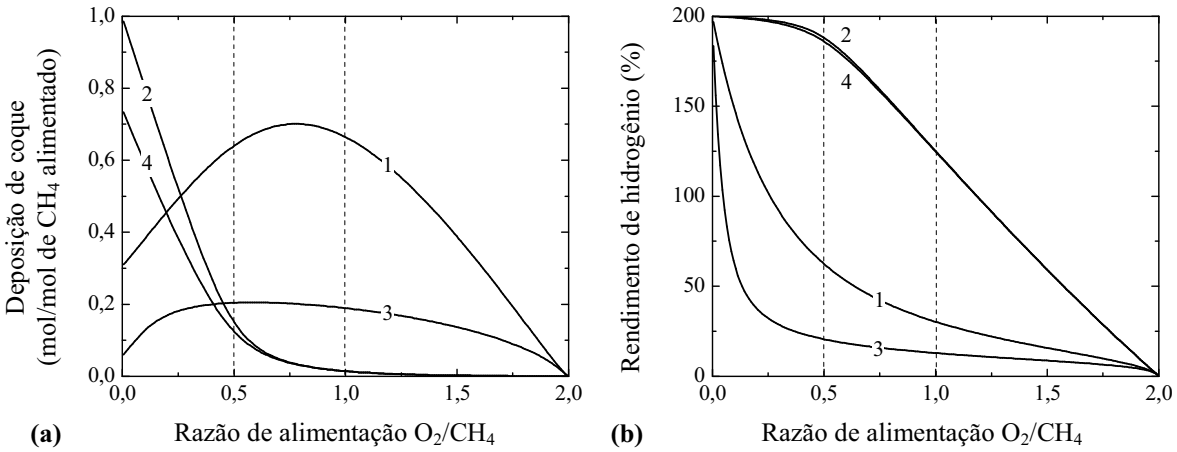

Figura 4.3 Parâmetros de desempenho da ROM em função da razão O_2/CH_4 na alimentação, temperatura e pressão: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. (1) 673 K e 1 atm; (2) 1273 K e 1 atm; (3) 673 K e 10 atm; (4) 1273 K e 10 atm.

4.1.2. Reforma Autotérmica do Metano (ATM)

Na reforma oxidativa do metano, foi bem simples verificar que a produção de hidrogênio é diretamente proporcional à temperatura de operação e inversamente proporcional à razão de alimentação entre o oxigênio e o metano. Verificou-se também que a deposição de carbono sólido na forma de coque é proporcional à temperatura quando o metano é alimentado puro ao sistema, e inversamente proporcional à temperatura quando se adiciona oxigênio ao sistema com uma razão O_2/CH_4 superior a, aproximadamente, 0,5. Além disto, tanto para a deposição de coque quanto para o rendimento de hidrogênio, os valores destes parâmetros são diminuídos quando se aumenta a pressão operacional. Sabe-se que a adição de água ao sistema de reforma oxidativa permite a ocorrência do conjunto de reações de reforma a vapor do metano (Equações 3.1-3.3) juntamente das reações de oxidação, sendo possível

aumentar ainda mais a produção de hidrogênio. Desta forma, tendo como objetivo a maximização da produção de hidrogênio, as simulações para a reforma autotérmica do metano (ATM) foram feitas através da manipulação da temperatura operacional e da razão de água em relação ao metano na alimentação (H_2O/CH_4). Esta última variável recebeu dois valores distintos: H_2O/CH_4 = 1, simulando a condição de alimentação estequiométrica para a reação de reforma a vapor do metano (Equação 3.1); e H_2O/CH_4 = 2, simulando a reação representada pela Equação 3.3, ou seja, a soma da reação de reforma a vapor do metano com a reação de deslocamento gás-água. A razão de alimentação entre o oxigênio e o metano (O_2/CH_4) foi manipulada nos valores de 0 e 0,5 para garantir que a reação de oxidação parcial fosse a principal responsável pelo consumo do oxigênio alimentado. Nos casos em que O_2/CH_4 = 0, tem-se um sistema de reforma a vapor do metano, que será estudado nesta seção apenas para efeito de comparação com os casos em que se alimenta oxigênio. As reações linearmente independentes estipuladas na seção 3.1.4 para representar o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do metano são demonstradas na Tabela 5, e os resultados obtidos para a produção de cada espécie química podem ser visualizados na Figura 4.4. Para um estudo mais detalhado dos resultados apresentados nos gráficos mostrados no decorrer desta seção, pode-se recorrer às Tabelas D.7 a D.13 do Apêndice D.

Tabela 5 Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do metano.

Reação	Equação	Referência
Oxidação parcial do metano	$CH_4 + 1/2\,O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2$	$R_{ATM,I}$
Oxidação do metano com formação de $C_{(s)}$ e H_2O	$CH_4 + O_2 \leftrightarrow C_{(S)} + 2H_2O$	$R_{ATM,II}$
Reforma a vapor do metano	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	$R_{ATM,III}$
Deslocamento gás-água	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{ATM,IV}$

Analisando primeiramente o caso em que $H_2O:O_2:CH_4$ = 1:0:1, nota-se que nenhuma reação é processada na temperatura de 373 K, pois o equilíbrio termodinâmico envolve apenas metano e água na proporção em que foi feita a alimentação (Figura 4.4-a). Como mencionado no parágrafo anterior, o sistema que representa esta condição de alimentação é, na verdade, a reforma a vapor do metano. Desta forma, as reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico são diferentes das reações mostradas na Tabela 5. Aqui, são necessárias apenas as reações de decomposição do metano ($R_{RVM,I}$), reforma a vapor do metano ($R_{RVM,II}$) e a reação de deslocamento gás-água ($R_{RVM,III}$). Portanto, de acordo com a Figura 4.5, as coordenadas das três reações na temperatura de 373 K são todas nulas, o

que confirma os resultados da Figura 4.4-a. À medida que a temperatura é aumentada até, aproximadamente, 823 K, a reação de decomposição do metano é a única a ocorrer. Isto porque forma-se hidrogênio e carbono na proporção de 2:1 sem consumo de água. A partir de 823 K, o sistema em equilíbrio é composto por uma mistura de metano, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio. No entanto, na temperatura de 823 K, a deposição de coque atinge um máximo com um valor de, aproximadamente, 0,7 mols de carbono por mol de metano alimentado, e depois começa a diminuir gradativamente. Isto porque a reação de decomposição do metano chega a um máximo nesta temperatura e, posteriormente, diminui rapidamente. Como esta reação é menos endotérmica que a reação de reforma a vapor do metano, ela é propiciada nas temperaturas intermediárias, enquanto que a segunda começa a ter efeito nas temperaturas mais altas. Desta forma, após 873 K, a maior parte do metano é consumida pela reação de reforma a vapor, e uma pequena parte do monóxido de carbono reage com a água pela reação de deslocamento gás-água para produzir mais hidrogênio e dióxido de carbono (ver Figura 4.4-a).

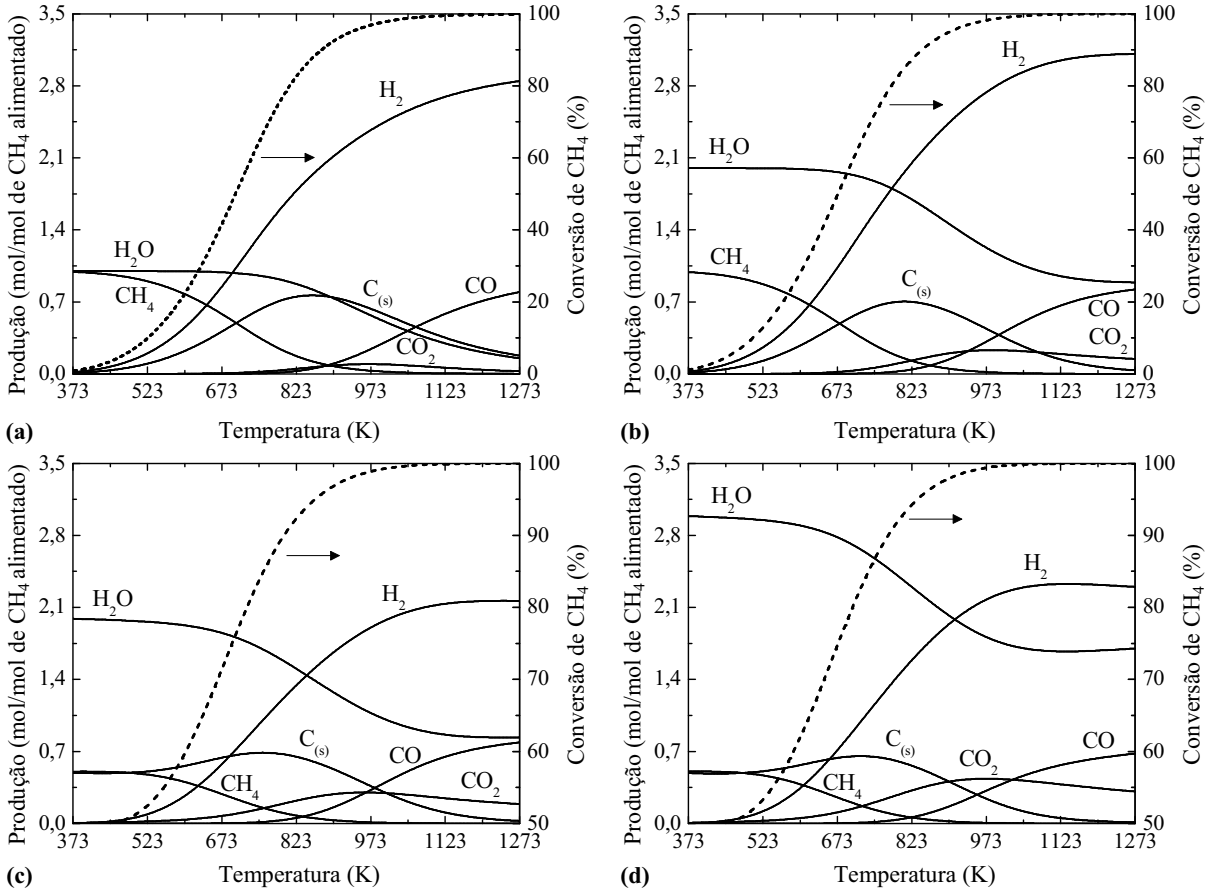

Figura 4.4 Distribuição dos produtos da ATM em função da temperatura e das razões O_2/CH_4 e H_2O/CH_4 na alimentação (1 atm): (a) $H_2O:O_2:CH_4$ = 1:0:1; (b) $H_2O:O_2:CH_4$ = 2:0:1; (c) $H_2O:O_2:CH_4$ = 1:0,5:1; (d) $H_2O:O_2:CH_4$ = 2:0,5:1. (⋯) Conversão de CH_4.

A Figura 4.4-b mostra os resultados da simulação da reforma autotérmica do metano para o caso em que H_2O/CH_4 = 2, sem alimentação de oxigênio. O aumento da razão de alimentação de 1 para 2 não demonstrou sinais de modificação na conversão do metano (comparar as Figuras 4.4-a e 4.4-b). Este fato é observável tanto nas curvas de conversão quanto nas curvas de produção/consumo do metano. Da mesma forma que no caso em que H_2O/CH_4 = 1, não existe evidências de qualquer tipo de reação ocorrendo nas temperaturas mais baixas, pois estão presentes no equilíbrio apenas água e metano na razão de alimentação de 2:1. À medida que a temperatura é aumentada, o sistema se comporta da mesma forma que o caso analisado anteriormente (H_2O/CH_4 = 1), porém com produções diferentes de monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido. Enquanto no primeiro caso foram produzidos em torno de 2,85 mols de hidrogênio na temperatura de 1273 K, aqui o hidrogênio é produzido na razão de 3,11 mols por mol de metano alimentado. Isto porque a estequiometria da reação representada pela Equação 3.3 ($R_{RVM,II}$ + $R_{RVM,III}$) permite chegar a um valor de, no máximo, 4 mols de hidrogênio por mol de metano alimentado. Observa-se também que a quantidade de dióxido de carbono presente no equilíbrio na temperatura de 1273 K para H_2O/CH_4 = 2 é razoavelmente maior que no caso em que H_2O/CH_4 = 1, confirmando o aumento da participação da reação de deslocamento gás-água ($R_{RVM,III}$).

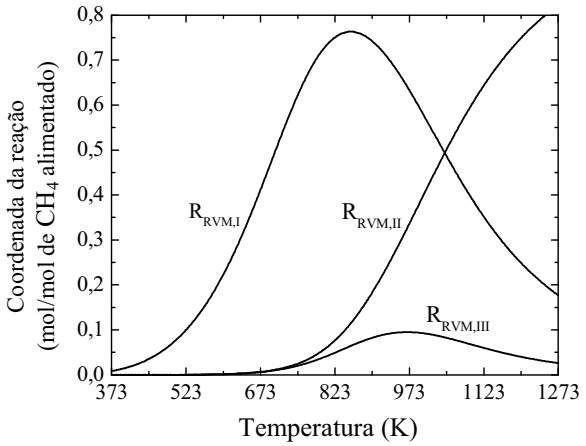

Figura 4.5 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma a vapor do metano (H_2O/CH_4 = 1, 1 atm).

A inserção de oxigênio no sistema modifica de forma expressiva o comportamento das espécies presentes no equilíbrio termodinâmico em toda a faixa de temperatura estudada. Primeiramente, retornando ao caso simulado para a reforma oxidativa em que O_2/CH_4 = 0,5 mostrado na Figura 4.1-b, para uma conversão de metano de 50%, formou-se 0,5 mols de carbono e 1 mol de água na temperatura de 373 K. Desta forma, foi estipulado que a reação

que melhor representa esta estequiometria é a oxidação do metano com formação de água e carbono (Equação 3.29). No caso da reforma autotérmica com alimentação de 1 mol de água e 0,5 mols de oxigênio por mol de metano, a situação é a mesma (ver Figuras 4.4-c e 4.6). Porém, existe um excesso de 1 mol de água no sistema, somando um total de 2 mols de água, ou seja, 1 mol (formado pela reação) mais 1 mol (em excesso, proveniente da alimentação). Da mesma forma que na reforma oxidativa, o aumento da temperatura de 373 para 800 K leva a um aumento da deposição de coque de 0,5 mols a, aproximadamente, 0,75 mols por mol de metano alimentado. No entanto, ao contrário da reforma oxidativa, em que este aumento provém da decomposição do metano, aqui, a reação que aumenta a produção de carbono é a própria oxidação do metano com formação de água e carbono ($R_{ATM,II}$, ver Figura 4.6). Na mesma temperatura de 800 K, a reação de reforma a vapor do metano ($R_{ATM,III}$) também atinge um máximo, mas o hidrogênio e o monóxido carbono produzidos são consumidos pela reação de oxidação parcial ($R_{ATM,I}$) que, nesta temperatura, está deslocada no sentido de formação dos reagentes (ver Figura 4.6). A partir de 800 K, a ocorrência das reações $R_{ATM,II}$ e $R_{ATM,III}$ começa a diminuir, pois a deposição de coque começa a decrescer rapidamente (Figura 4.4-c). Em, aproximadamente, 973 K, ocorre o ponto de máximo da reação de deslocamento gás-água ($R_{ATM,IV}$), e, como esperado, ocorre também a máxima produção de dióxido de carbono (Figura 4.4-c). A curva de produção de hidrogênio da reforma autotérmica é um pouco mais íngreme que aquela da oxidação parcial. Isto porque, além da oxidação parcial a reforma a vapor também contribui na formação desta espécie. Além disso, para a temperatura de 1273 K, chega-se a uma produção em torno de 2,15 mols de hidrogênio por mol de metano alimentado, 0,27 mols a mais que na reforma oxidativa. Outro fator importante a se comparar é o aumento considerável de dióxido de carbono na reforma autotérmica (0,19 mol em T = 1273 K) em comparação à reforma oxidativa (0,03 mols em T = 1273 K). Este aumento é explicado pela ocorrência da reação de deslocamento gás-água, que transforma a água em excesso e o monóxido de carbono em dióxido de carbono e hidrogênio.

Adicionando-se mais 1 mol de água à situação anterior chega-se aos resultados demonstrados pelo gráfico da Figura 4.4-d. A discussão destes resultados é a mesma dos resultados da Figura 4.4-c. Na temperatura de 1273 K, a produção de hidrogênio vai a 2,3 mols por mol de metano alimentado, 0,15 mols a mais que na situação anterior. O aumento da quantidade de água aumentou um pouco mais a participação das reações de reforma do metano e de deslocamento gás-água na produção das espécies presentes no equilíbrio. Pode-se perceber que existe uma pequena diminuição na quantidade de monóxido de carbono e um

pequeno aumento de dióxido de carbono em T = 1273 K, o que explica o aumento da ocorrência desta segunda reação.

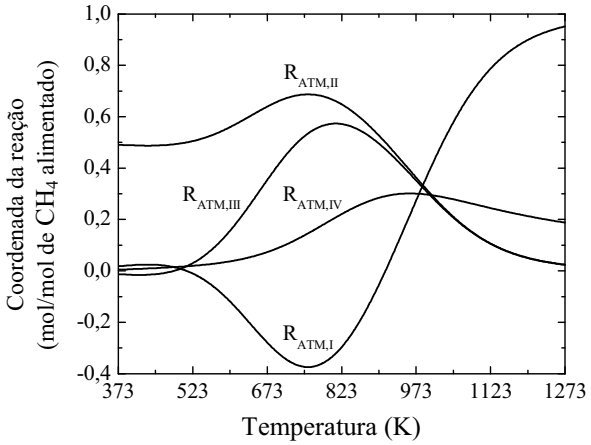

Figura 4.6 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma autotérmica do metano (H_2O:O_2:CH_4 = 1:0,5:1, 1 atm).

Os resultados para a deposição de coque e rendimento de hidrogênio para a reforma autotérmica do metano nas pressões de 1 atm e 10 atm estão disponíveis na Figura 4.7. De acordo com a Figura 4.7-a, a deposição de coque ocorre de maneira mais expressiva a baixas temperaturas e pressões, e apresenta máximos nas curvas para as quais T = 673 K quando a razão de alimentação O_2/CH_4 está compreendida entre, aproximadamente, 0,5 e 1. A explicação mais razoável da existência destes pontos de máximo para menores temperaturas e razões O_2/CH_4 situadas entre 0,5 e 1 é que, nestas condições, ocorre a alimentação estequiométrica para a reação de oxidação do metano com formação de carbono e água ($R_{ATM,II}$) que, por ser bastante exotérmica, é propiciada apenas em temperaturas intermediárias a baixas. É visível que, nestas condições (T = 673 K e $0,5 \leq O_2/CH_4 \leq 1$), o rendimento de hidrogênio é muito menor que na temperatura de 1273 K (Figura 4.7-b), pois a participação da oxidação parcial do metano no equilíbrio é pequena. O ponto de máxima formação de carbono é de, aproximadamente, 0,65 mols para a curva de 673 K e 1 atm, enquanto que, para a curva de 673 K e 10 atm, o máximo está em torno de 0,15. Nota-se que, para O_2/CH_4 = 0,5 e T = 673 K, a diminuição da pressão de 1 para 10 atm diminui o rendimento de hidrogênio de 95 para 54%. Na temperatura de 1273 K, as duas curvas são praticamente iguais (Figura 4.7-b). Observa-se também que, enquanto o rendimento de hidrogênio é diretamente proporcional à quantidade de água alimentada, a deposição de coque é inversamente proporcional (comparar as curvas 4 e 5). Assim, o máximo rendimento para o hidrogênio foi obtido na temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm e razão de alimentação

$H_2O:O_2:CH_4$ igual a 2:0:1, com um valor de 310%. Nestas condições, a deposição de carbono na forma de coque é de apenas 0,03 mols por mol de metano alimentado, valor muito menor que aquele obtido na reforma oxidativa.

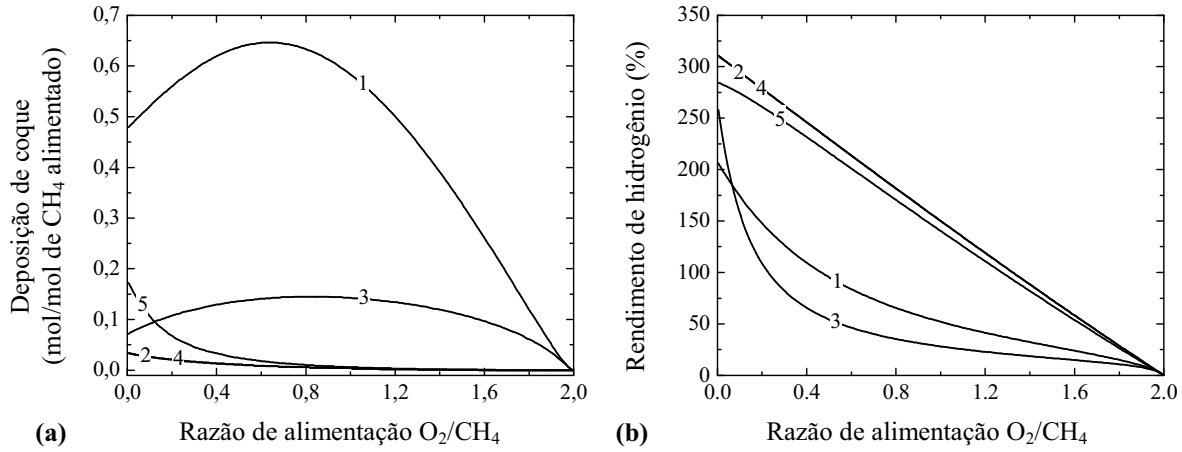

Figura 4.7 Parâmetros de desempenho da ATM em função da razão de alimentação O_2/CH_4, temperatura e pressão: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. H_2O/CH_4 = 2: (1) 673 K, 1 atm; (2) 1273 K, 1 atm; (3) 673 K, 10 atm; (4) 1273 K, 10 atm. H_2O/CH_4 = 1: (5) 1273 K, 1 atm.

As validações dos resultados das simulações para a reforma autotérmica do metano foram feitas através da comparação com resultados publicados por Ayabe *et al.* (2003) (ver Tabela B.2 do Apêndice B). Os autores realizaram testes catalíticos com catalisadores de níquel suportados em Al_2O_3 para determinar a dependência da conversão de metano em relação à temperatura durante processos de aquecimento e resfriamento. O processo foi operado a 1 atm com alimentação de 16,7% em volume de CH_4, 1,7% de O_2, 41,6% de H_2O e o restante de N_2, resultando em uma razão de H_2O/CH_4 = 2,5. Também foram realizados testes de seletividade para o hidrogênio em relação à soma dos óxidos de carbono (CO + CO_2), para quatro razões de alimentação O_2/CH_4 (0,1; 0,3; 0,5 e 1,0), todas com razão de H_2O/CH_4 = 2,5. O erro relativo médio obtido para a comparação entre os resultados deste trabalho e os resultados apresentados por Ayabe *et al.* (2003) foi de 1,2%. As simulações realizadas para esta comparação foram feitas considerando a hipótese de deposição de carbono. É, portanto, razoável concluir que os autores também consideraram a formação de carbono já que o erro foi extremamente baixo, comparando-o aos erros obtidos nas outras reformas.

4.2. Reforma do Etanol

As reações de reforma do etanol produzem uma quantidade de hidrogênio muito maior que as reações de reforma do metano. Enquanto que, de acordo com a Equação 3.3, para 1 mol de metano e 2 mols de água alimentados ao sistema de reforma a vapor do metano é possível produzir 4 mols de hidrogênio, de acordo com a Equação 3.36, pela reforma a vapor do etanol, produz-se 6 mols de hidrogênio para uma alimentação composta de 1 mol de etanol e 3 mols de água. No entanto, os produtos desejados são os mesmos, ou seja, o intuito de reformar o etanol é a produção de gás de síntese com concentrações apropriadas para serem aplicadas em diferentes tipos de processos. Neste caso, serão analisados os mesmos efeitos e variáveis que aqueles analisados nas reações de reforma do metano. Como o etanol é uma molécula bastante instável, os resultados para a conversão de todas as reformas para qualquer condição de operação foram sempre iguais a 100% e, por isso, não serão discutidos nesta seção. O rendimento de hidrogênio para a reforma do etanol é dado pela Equação 4.8, e a equação para a seletividade H_2/CO foi estipulada na seção anterior.

Rendimento de H_2: $$R_{H_2,Et}(\%) = \left(\frac{n_{H_2}}{n_{o,Et} - n_{Et}} \right) \times 100 \qquad (4.8)$$

4.2.1. Reforma a Vapor do Etanol (RVE)

O conjunto de reações linearmente independentes para o sistema de reforma a vapor do etanol foi proposto na seção 3.2 e é composto pela reação de decomposição do etanol em metano, água e carbono sólido (Equação 3.46), decomposição do etanol em dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido (Equação 3.47), reforma a vapor do etanol (Equação 3.35) e pela reação de deslocamento gás-água (Equação 3.2). Além destas reações, foi estipulada também a possibilidade de ocorrência da reação de desidratação do etanol em etileno (Equação 3.41), hidrogenação do etileno (Equação 3.49), desidrogenação do etanol em acetaldeído (Equação 3.43), desidrogenação do etanol em acetato de etila (Equação 3.50) e desidratação do etanol em éter dietílico (Equação 3.51). A Tabela 6 apresenta um resumo das reações mencionadas acima.

As simulações para a reforma a vapor do etanol foram conduzidas para quatro condições de razão entre a água e o etanol (H_2O/C_2H_5OH) na alimentação, com o intuito de

simular a alimentação estequiométrica para cada reação envolvendo estas duas espécies. No primeiro caso, o etanol foi alimentado puro ao sistema, simulando, desta forma, a reação de decomposição do etanol em metano, água e carbono sólido, e a decomposição do etanol em dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido (reações $R_{RVE,I}$ e $R_{RVE,II}$, respectivamente). Para o segundo caso, a alimentação foi feita na razão de 1 mol de água por mol de etanol, sendo que a reação que representa esta estequiometria é a reforma a vapor do etanol, dada pela reação $R_{RVE,III}$). A alimentação do terceiro caso foi feita na razão H_2O/C_2H_5OH igual a 3, simulando o conjunto de reações representado pela reforma a vapor do etanol e a reação de deslocamento gás-água (reações $R_{RVE,III}$ e $R_{RVE,IV}$, respectivamente). No quarto e último caso, foi feita uma alimentação com 6 mols de água por mol de etanol para simular um excesso de água na situação anterior. A produção molar que pode ser obtida no equilíbrio termodinâmico para cada espécie deste sistema é mostrada na Figura 4.8. Para uma visualização mais precisa dos resultados contidos nos gráficos que serão apresentados no decorrer desta seção, pode-se recorrer às Tabelas E.1 a E.7 do Apêndice E

Tabela 6 Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma a vapor do etanol.

Reação	Equação	Referência
Decomposição do etanol em CH_4, H_2O e $C_{(s)}$	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow CH_4 + H_2O_{(l)} + C_{(s)}$	$R_{RVE,I}$
Decomposição do etanol em CO_2, H_2 e $C_{(s)}$	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow 1/2\,CO_2 + 3H_2 + 3/2\,C_{(s)}$	$R_{RVE,II}$
Reforma a vapor do etanol	$C_2H_5OH_{(l)} + H_2O_{(l)} \leftrightarrow 2CO + 4H_2$	$R_{RVE,III}$
Deslocamento gás-água	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{RVE,IV}$
Desidratação do etanol em etileno	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow C_2H_4 + H_2O_{(l)}$	$R_{RVE,V}$
Hidrogenação do etileno	$C_2H_4 + H_2 \leftrightarrow C_2H_6$	$R_{RVE,VI}$
Desidrogenação do etanol em acetaldeído	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow CH_3CHO + H_2$	$R_{RVE,VII}$
Desidrogenação do etanol em acetato de etila	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow 1/2\,CH_3CO_2C_2H_5 + H_2$	$R_{RVE,VIII}$
Desidratação do etanol em éter dietílico	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow 1/2\,C_2H_5OC_2H_5 + 1/2\,H_2O$	$R_{RVE,IX}$

Conforme demonstrado na Figura 4.8, não há indícios de uma produção significativa das espécies classificadas no segundo grupo da reforma do etanol, ou seja, etileno, etano, acetaldeído, acetato de etila e éter dietílico (ver seção 3.2). A Tabela E.2 mostra o resultado detalhado da análise termodinâmica da reforma a vapor do etanol para temperaturas de 373 a 1273 K, pressão de 1 atm e razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH = 1. Como a produção das espécies acima é muito menor que a produção de água, monóxido carbono, dióxido de carbono, hidrogênio, metano e carbono sólido, as discussões serão feitas apenas para as quatro primeiras reações, ou seja, $R_{RVE,I}$, $R_{RVE,II}$, $R_{RVE,III}$ e $R_{RVE,IV}$.

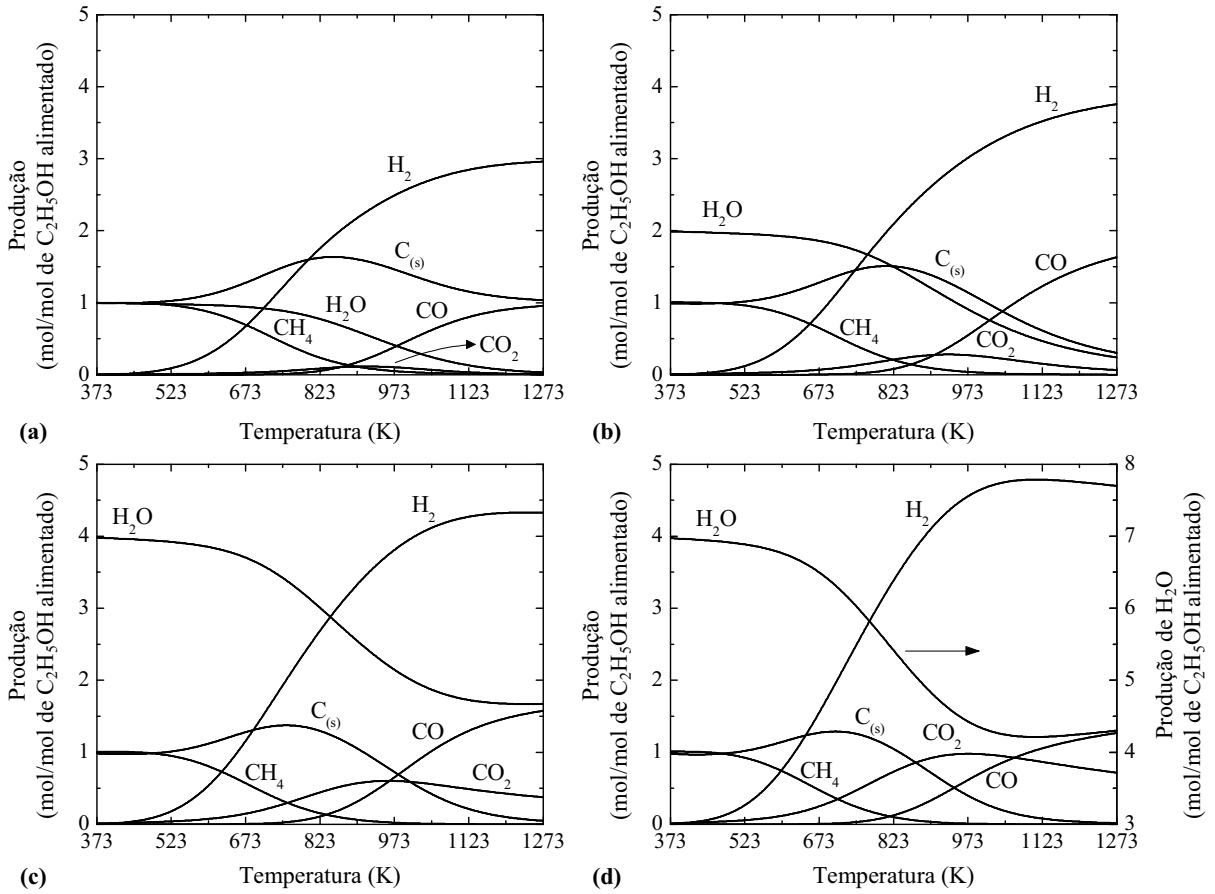

Figura 4.8 Distribuição dos produtos da RVE em função da temperatura e da razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH (1 atm): (a) $H_2O/C_2H_5OH = 0$; (b) $H_2O/C_2H_5OH = 1$; (c) $H_2O/C_2H_5OH = 3$; (d) $H_2O/C_2H_5OH = 6$.

A Figura 4.8-a apresenta os resultados da reforma do etanol para o caso em que o etanol é alimentado puro ao sistema. A primeira conclusão que se pode tirar destes resultados é que, na temperatura de 373 K, o etanol é decomposto em partes iguais de metano, água e carbono. Desta forma, 1 mol de etanol é decomposto em 1 mol de metano, 1 mol de água e 1 mol de carbono pela reação de decomposição do etanol ($R_{RVE,I}$) (ver Figura 4.9-a). À medida que a temperatura é aumentada, ocorre um aumento da formação de carbono sólido acompanhado de um rápido aumento da produção de hidrogênio. Esses resultados são conseqüências da diminuição da ocorrência da reação $R_{RVE,I}$ e aumento da ocorrência da reação $R_{RVE,II}$, que produz 3 mols de hidrogênio por mol de etanol alimentado e 1,5 vezes mais carbono que a reação anterior. Enquanto a quantidade de metano no equilíbrio diminui, a fração de água também o faz, porém em proporções menores, pois a reação de deslocamento gás-água encontra-se deslocada no sentido de produção dos reagentes. Este deslocamento da reação $R_{RVE,IV}$ influencia também a produção de dióxido de carbono, que deveria ser produzido na razão de 0,5 mols por mol de etanol alimentado. No ponto de máxima produção, ou seja, na

temperatura de 930 K, forma-se apenas 0,11 mols de dióxido de carbono por mol de etanol alimentado. O monóxido de carbono produzido em temperaturas menores que 973 K é também proveniente da reação de deslocamento gás-água invertida. É apenas a partir da temperatura de 973 K que a reação de reforma a vapor do etanol ($R_{RVE,III}$) começa a produzir hidrogênio e monóxido de carbono, porém numa escala muito pequena. Como não existe alimentação de água ao sistema, o etanol reagido através desta reação (menos de 0,3 mols) consome a água produzida pela reação de deslocamento gás-água invertida. Como exemplo, na temperatura de 1273 K, a reação de reforma a vapor do etanol produz apenas 40% de todo o hidrogênio em equilíbrio, ou seja, 1,2 mols. Além disto, a quantidade de coque presente no equilíbrio a esta temperatura é exatamente a quantidade de coque depositada a 373 K. A máxima deposição de carbono sólido, com um valor em torno de 1,63 mols por mol de etanol alimentado, acontece na temperatura de 823 K. Neste mesmo ponto, o hidrogênio, a água e o metano estão presentes no equilíbrio nas quantidades de, aproximadamente, 1,8, 0,7 e 0,2 mols, respectivamente.

A adição de 1 mol de água por mol de etanol alimentado produz as mesmas espécies presentes no equilíbrio termodinâmico do caso anterior na temperatura de 373 K, isto é, metano, água e carbono (Figura 4.8-b). No entanto, a quantidade de água no caso em que H_2O/C_2H_5OH = 1 é duas vezes superior à quantidade de água do caso anterior. Isto porque, seguindo o mesmo mecanismo discutido anteriormente, 1 mol de etanol é decomposto em 1 mol de metano, 1 mol de água e 1 mol de carbono pela reação de decomposição do etanol (reação $R_{RVE,I}$) (ver Figura 4.9-b). Como não existe uma outra reação propiciada nesta temperatura, a quantidade de água alimentada soma-se à quantidade de água produzida na reação $R_{RVE,I}$ e tem-se 2 mols de água no equilíbrio termodinâmico. Da mesma forma que no caso em que o etanol é alimentado puro ao sistema, à medida que a temperatura é aumentada, ocorre um aumento da formação de carbono sólido acompanhado de um rápido aumento da produção de hidrogênio, conseqüência da reação de decomposição do etanol com formação de carbono, dióxido de carbono e hidrogênio ($R_{RVE,II}$). Como a quantidade de água disponível é maior que no caso anterior, a reação de deslocamento gás-água inversa consome menos dióxido de carbono e hidrogênio e, consequentemente, estas espécies têm sua produção aumentada no equilíbrio. Aqui, a máxima produção de dióxido de carbono chega a, aproximadamente, 0,28 mols na temperatura de 930 K, 0,17 mols a mais que no caso anterior. O ponto de máxima deposição de coque ocorre a 850 K, e a quantidade depositada é pouco inferior à quantidade do caso anterior, ou seja, 1,5 mols por mol de etanol alimentado. A

partir de 850 K, a composição das espécies presentes no equilíbrio termodinâmico para H_2O/C_2H_5OH = 1 começa a se diferenciar do caso em que não se alimenta água ao sistema. Comparando-se os dois casos, percebe-se que, com a adição de 1 mol de água por mol de etanol alimentado, a produção de hidrogênio aumenta em, aproximadamente, 0,76 mols, o monóxido de carbono em 0,63 mols, a quantidade de água diminui em 0,76 mols e o carbono depositado diminui em 0,7 mols. Observando a Figura 4.9 na temperatura de 1273 K, é possível perceber que, do primeiro para o segundo caso, enquanto a reação $R_{RVE,II}$ diminui sua participação na formação dos produtos, a reação de reforma a vapor do etanol ($R_{RVE,III}$) se intensifica, permitindo, assim, a produção de uma quantidade maior de hidrogênio e monóxido de carbono no equilíbrio (3,75 e 1,63 mols, respectivamente).

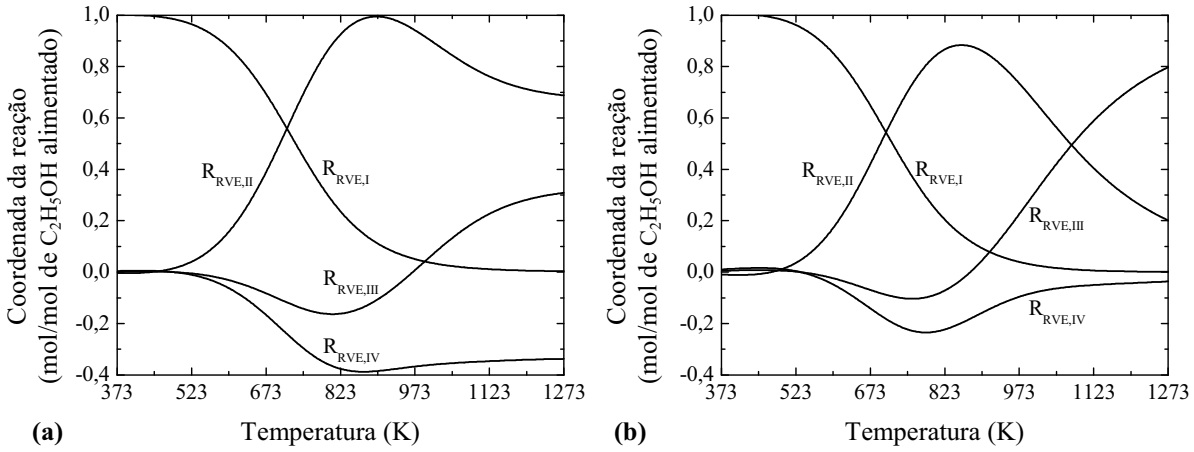

Figura 4.9 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma a vapor do etanol (1 atm): (a) H_2O/C_2H_5OH = 0; (b) H_2O/C_2H_5OH = 1.

No caso em que a alimentação é constituída por 3 mols de água, o equilíbrio termodinâmico a 373 K é exatamente o mesmo do caso em que o etanol é alimentado puro ao sistema, somando-se, porém, 3 mols de água da alimentação (Figura 4.8-c). À medida que a temperatura é aumentada, observa-se um fato interessante: em comparação aos casos anteriores, a reação de reforma a vapor do metano produz uma quantidade maior de monóxido de carbono para ser utilizado como reagente pela reação de deslocamento gás-água. Isto faz com que esta última reação, que antes estava deslocada no sentido inverso de formação dos produtos, comece a colaborar para a produção de hidrogênio e dióxido de carbono. Como demonstrado pela Figura 4.8-c, esta última espécie está presente em uma quantidade superior que nos dois casos anteriores (o ponto de máximo ocorre em 950 K com a produção de 0,6 mol por mol de etanol alimentado). Na temperatura de 1273 K, o equilíbrio é constituído por, aproximadamente, 1,67 mols de água, 1,57 mols de monóxido de carbono, 0,37 mols de

dióxido de carbono, 4,33 mols de hidrogênio e são depositados 0,05 mols de coque. Da mesma forma que no caso anterior, a principal fonte de produção de hidrogênio é a reforma a vapor do etanol, que produz 4 mols de hidrogênio por mol de etanol alimentado.

Como esperado, a produção de hidrogênio para H_2O/C_2H_5OH = 6 na temperatura de 1273 K é superior à produção de hidrogênio para H_2O/C_2H_5OH = 3 (ver Figuras 4.5-d e 4.5-c, respectivamente). Na primeira condição, produz-se o total de 4,7 mols de hidrogênio, e na segunda, a produção é de 4,33 mols. Todavia, é importante notar que o aumento da produção não é proporcional à quantidade de água que é adicionada na alimentação. De acordo com a Figura 4.10, a quantidade de hidrogênio produzida a 1273 K sofre um rápido aumento quando se incrementa a razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH de 0 a 2. A partir deste valor, o aumento na produção acontece de maneira mais amena.

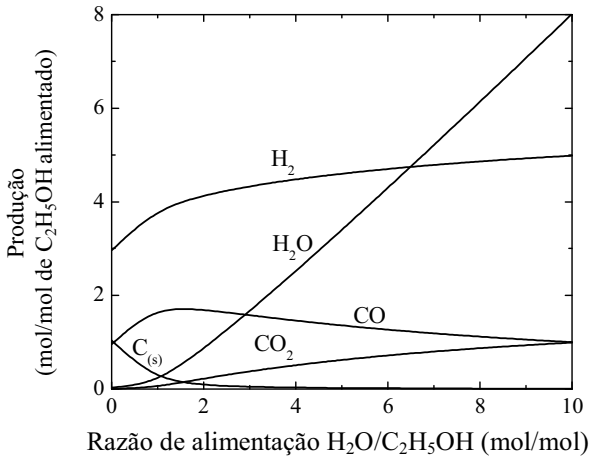

Figura 4.10 Distribuição dos produtos da RVE em função a razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH a 1273 K e 1 atm.

A Figura 4.11 mostra os resultados para a deposição de coque e rendimento de hidrogênio em função da temperatura, pressão e razão H_2O/C_2H_5OH alimentados ao sistema. Pode-se perceber na Figura 4.11-a que os pontos de máxima deposição que, para pressões mais baixas, ocorrem em temperaturas intermediárias, deixam de existir com o aumento da pressão. Acontece que a reação de decomposição do etanol em dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido ($R_{RVE,II}$) ocorre mais intensamente em temperaturas intermediárias e, como esta também ocorre com aumento do número de mols, o aumento da pressão dificulta a formação tanto de carbono como de hidrogênio. Na temperatura de 750 K, pressão de 1 atm e H_2O/C_2H_5OH = 3, a máxima deposição de coque chega a um valor de 1,37 mols por mol de etanol alimentado. Aumentando-se a pressão para 10 atm, a deposição cai

para, aproximadamente, 0,6. Em relação ao rendimento de hidrogênio, a condição em que a pressão do sistema vale 1 atm gera um valor de 195%, enquanto que, para uma pressão de 10 atm, este valor diminui para 60% (ver Figura 4.11-b). Na temperatura de 1273 K, os rendimentos de hidrogênio independem da pressão operacional. O máximo rendimento encontrado para o hidrogênio foi obtido na temperatura de 1110 K, pressão de 1 atm e razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH igual a 6, com um valor de 479%. Nestas condições, a deposição de carbono na forma de coque é de 0,1 mols por mol de etanol alimentado.

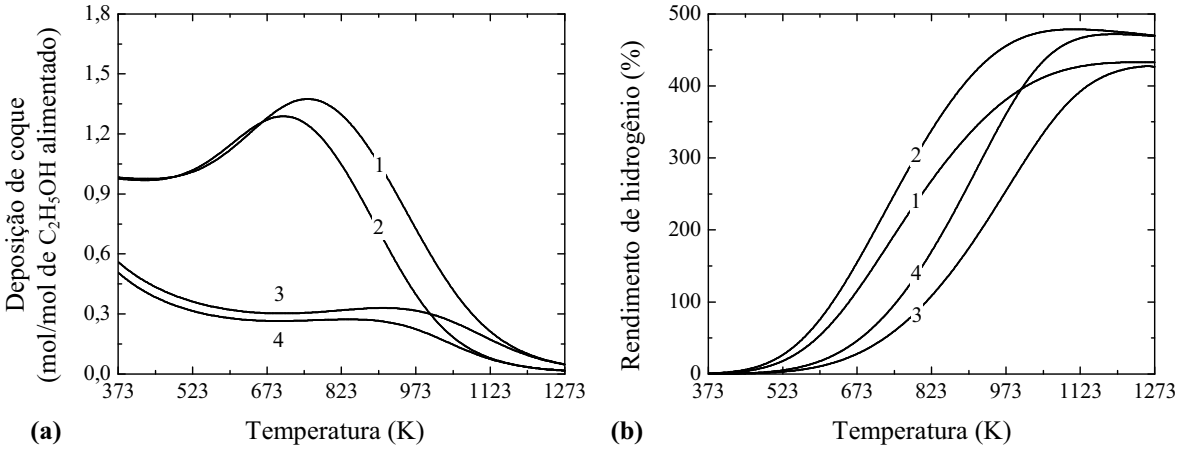

Figura 4.11 Parâmetros de desempenho da RVE em função da temperatura, pressão e razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. (1) H_2O/C_2H_5OH = 3, 1 atm; (2) H_2O/C_2H_5OH = 6, 1 atm; (3) H_2O/C_2H_5OH = 3, 10 atm; (4) H_2O/C_2H_5OH = 6, 10 atm.

As validações para a reforma a vapor do etanol foram feitas comparando-se os dados obtidos neste trabalho com os dados disponibilizados por Fishtik *et al.* (2000), Rossi *et al.* (2008) (ver Tabela C.1 do Apêndice C) e Rabenstein e Hacker (2008) (ver Tabela C.2 do Apêndice C). Fishtik *et al.* (2000) estudaram um método para a determinação das reações independentes que representam o sistema de reforma do etanol no equilíbrio termodinâmico. Os autores realizaram uma simulação no programa computacional ECHIMAD-P/V considerando etanol, H_2O, CO, CO_2, H_2, CH_4 e acetaldeído como espécies envolvidas, em condições de pressão igual a 1 atm e razão H_2O/C_2H_5OH na alimentação igual a 1, com a hipótese de que a mistura se comportava como gás ideal. O erro relativo médio obtido entre os resultados deste trabalho e aqueles disponibilizados por Fishtik *et al.* (2000) foi igual a 46,1%. Rossi *et al.* (2008) realizaram uma análise termodinâmica para produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do etanol e da glicerina. Os autores utilizaram as mesmas condições de Fishtik *et al.* (2000) e realizaram as simulações no "software" GAMS®

2.5 (General Algebraic Modeling System) juntamente do "software" CONOPT2. No entanto, além das espécies consideradas por Fishtik *et al*. (2000), os autores consideraram também a formação de carbono sólido. O erro relativo médio obtido foi de 59,7% realizando as simulações sem considerar formação de carbono sólido e de 99,6% com formação de carbono sólido. Rabenstein e Hacker (2008) apresentaram a composição de equilíbrio para a reforma a vapor do etanol em função da temperatura e da razão H_2O/C_2H_5OH na alimentação na pressão de 1 atm. As simulações foram realizadas através do "software" Aspen Tech™ através do método dos Multiplicadores de Lagrange considerando deposição de carbono. O erro médio relativo obtido para a primeira parte da Tabela C.2 (Apêndice C), na qual estão as frações das espécies CH_4, CO, CO_2 e H_2 para uma razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH = 2 foi igual a 32,3% sem considerar deposição de carbono e 52,2% com deposição de carbono. No caso das simulações para a deposição de coque envolvendo várias razões H_2O/C_2H_5OH, o erro relativo médio foi de 338,9%. A ordem de grandeza dos erros para a comparação com os resultados de Rabenstein e Hacker (2008) e de Rossi *et al*. (2008) sugere que os autores não calcularam a formação de carbono pelo método dos Multiplicadores de Lagrange, já que os dados disponibilizados destoam fortemente dos resultados deste trabalho.

4.2.2. Reforma Seca ou com CO_2 do Etanol (RSE)

Para a reforma seca do etanol, foram estudados os efeitos da razão entre o dióxido de carbono e o etanol na alimentação (CO_2/C_2H_5OH) e da temperatura. As reações linearmente independentes representativas desta reforma foram determinadas na seção 3.2 e podem ser visualizadas na Tabela 7. Da mesma forma que na reforma a vapor do etanol, serão analisadas apenas as reações que representam a formação de metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido, pois as outras espécies estão presentes no equilíbrio termodinâmico em quantidades praticamente insignificantes.

Tabela 7 Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma seca do etanol.

Reação	Equação	Referência
Decomposição do etanol em CH_4, H_2O e $C_{(s)}$	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow CH_4 + H_2O_{(l)} + C_{(s)}$	$R_{RSE,I}$
Reforma seca do etanol	$C_2H_5OH_{(l)} + CO_2 \leftrightarrow 3CO + 3H_2$	$R_{RSE,II}$
Reforma seca do etanol com formação de $C_{(s)}$ e H_2O	$C_2H_5OH_{(l)} + CO_2 \leftrightarrow 3C_{(s)} + 3H_2O_{(l)}$	$R_{RSE,III}$
Deslocamento gás-água	$CO + H_2O_{(l)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{RSE,IV}$

A razão CO_2/C_2H_5OH na alimentação recebeu dois valores distintos, iguais a 1 e 4, valores estes que representam as condições de alimentação estequiométrica das reações de reforma seca do etanol e reforma seca do etanol com formação de carbono sólido e água ($R_{RSE,II}$ e $R_{RSE,III}$, respectivamente) e da reação de reforma seca do etanol com formação de monóxido de carbono e água (Equação 4.9). Esta última reação foi obtida pela subtração da reação $R_{RSE,IV}$ da reação $R_{RSE,II}$. Da mesma forma que na reforma a vapor do etanol, as conversões de equilíbrio são sempre iguais a 100%, e, por isso, não serão discutidas. Os resultados para a distribuição dos produtos envolvidos no equilíbrio termodinâmico podem ser visualizados na Figura 4.12. As Tabelas E.8 a E.11 do Apêndice E mostram os resultados detalhados dos gráficos apresentados no decorrer desta seção.

$$C_2H_5OH_{(l)} + 4CO_2 \leftrightarrow 6CO + 3H_2O_{(l)} \qquad \Delta H^o_{298} = 331{,}1\ kJ/mol \qquad (4.9)$$

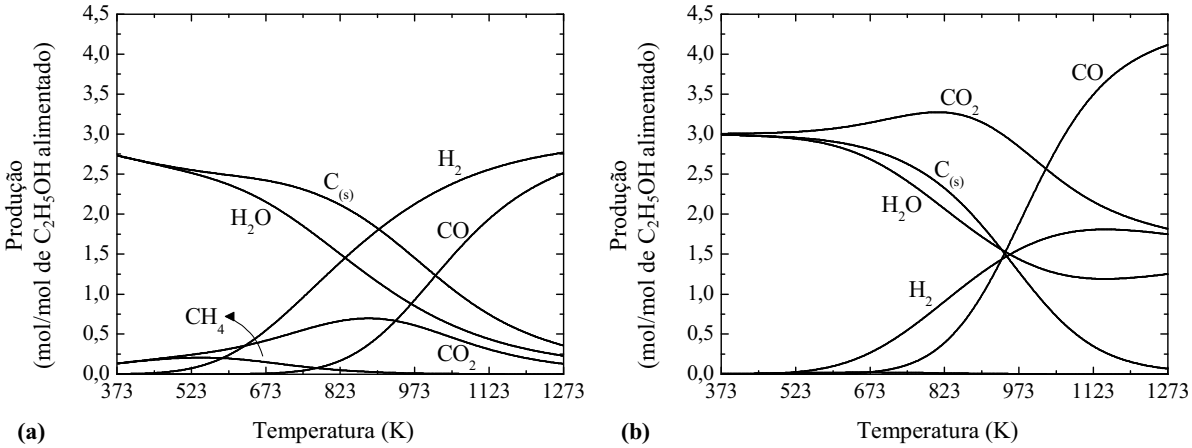

Figura 4.12 Distribuição dos produtos da RSE em função da temperatura e da razão de alimentação CO_2/C_2H_5OH (1 atm): (a) $CO_2/C_2H_5OH = 1$; (b) $CO_2/C_2H_5OH = 4$.

De acordo com a Figura 4.12-a, as espécies presentes no equilíbrio para a condição em que se alimenta 1 mol de dióxido de carbono por mol de etanol são: metano, água, dióxido de carbono e carbono sólido. Nota-se que a água e o carbono estão presentes em quantidades iguais de, aproximadamente, 2,74 mols, e, da mesma forma, o metano e o dióxido de carbono também estão, mas com quantidades em torno de 0,13 mols para cada. Como já foi mencionado na seção de reforma a vapor do etanol, na temperatura de 373 K, 1 mol de etanol é imediatamente decomposto em 1 mol de metano, 1 mol de água e 1 mol de carbono pela reação $R_{RVE,I}$. Aqui, a alimentação de dióxido de carbono faz com que aproximadamente 0,87 mols de etanol reajam pela reação $R_{RSE,III}$, e o restante, pela reação $R_{RSE,I}$ (ver Figura 4.13-a),

produzindo as espécies na estequiometria mencionada anteriormente. À medida que se aumenta a temperatura, enquanto a reação $R_{RSE,III}$ diminui sua intensidade, as reações $R_{RSE,II}$ e $R_{RSE,IV}$ aumentam, resultando na diminuição da quantidade de carbono e água, e no incremento de hidrogênio e monóxido de carbono. A reação de deslocamento gás-água ($R_{RSE,IV}$) atinge um máximo em torno de 900 K, gerando um máximo de dióxido de carbono no equilíbrio no valor de, aproximadamente, 0,7 mols por mol de etanol alimentado. A partir desta temperatura, a reação diminui rapidamente sua intensidade de forma que, em 1273 K, quase 0,9 mols de etanol é reagido pela reação de reforma seca do etanol ($R_{RSE,II}$). Assim, nesta última temperatura, tem-se 2,8 mols de hidrogênio e 2,5 mols de monóxido de carbono na condição de equilíbrio termodinâmico.

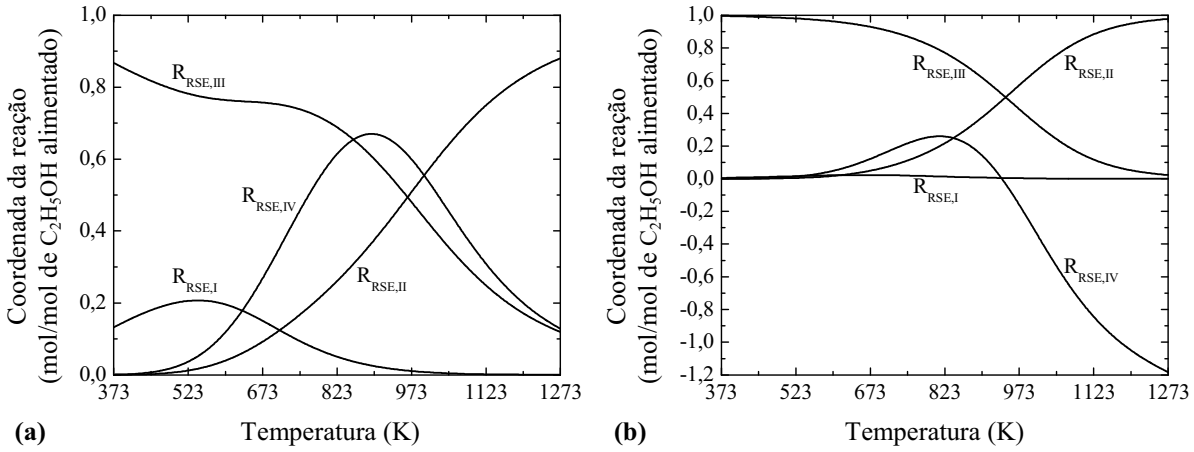

Figura 4.13 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma seca do etanol (1 atm): (a) $CO_2/C_2H_5OH = 1$; (b) $CO_2/C_2H_5OH = 4$.

Na Figura 4.12-b, tem-se os resultados para a condição em que 4 mols de dióxido de carbono são alimentados para cada mol de etanol. Água, dióxido de carbono e carbono sólido estão presentes em quantidades iguais de 3 mols na temperatura de 373 K. Isto significa que todo o etanol e 1 mol de dióxido de carbono são consumidos pela reação $R_{RSE,III}$. Ao contrário do caso anterior, a reação de decomposição do etanol ($R_{RSE,I}$) não ocorre para estas condições de operação. O aumento da temperatura leva a um pequeno aumento da reação $R_{RSE,IV}$ com a formação de um máximo de produção de dióxido de carbono em 823 K no valor de 3,27 mols (Figura 4.12-b e 4.13-b). A partir deste ponto, a reação $R_{RSE,IV}$ começa a cessar, até que, em 940 K, há um deslocamento no sentido de formação dos reagentes. Com o aumento da temperatura, a reação $R_{RSE,III}$ diminui a ocorrência e a reação de reforma seca ($R_{RSE,II}$) começa a prevalecer. Em 1273 K, todo o etanol é consumido pela reação de reforma seca, gerando 3 mols de hidrogênio e 3 mols de monóxido de carbono. Todavia, 1,2 mols de hidrogênio

reagem com 1,2 mols de dióxido de carbono pela reação de deslocamento gás-água inversa, gerando monóxido de carbono e água. Por este motivo, o reformado deste caso contém menos hidrogênio e mais monóxido de carbono que o reformado do caso anterior, com quantidades de 1,75 e 4,11 mols, respectivamente.

A deposição de coque para a reforma seca do etanol é mostrada na Figura 4.14-a. O coque é depositado com mais facilidade na temperatura de 373 K para todas as condições. Como nesta temperatura o equilíbrio é determinado pelas reações $R_{RSE,I}$ e $R_{RSE,III}$, que acontecem com o aumento do volume reacional, o aumento da pressão desloca o equilíbrio no sentido contrário de formação dos produtos. Consequentemente, a deposição de coque é diminuída. O rendimento de hidrogênio é praticamente nulo, pois, em temperaturas mais baixas, as reações de reforma não são propiciadas (ver Figura 4.14-b). O aumento da temperatura aumenta o valor da constante de equilíbrio da reação de reforma seca do etanol e, portanto, o rendimento de hidrogênio também é aumentado. Como esta reação também ocorre com o aumento do volume reacional, o aumento da pressão também diminui o valor do rendimento de hidrogênio. Entretanto, a pressão produz mudanças pouco significativas na temperatura de 1273 K. O máximo rendimento encontrado de hidrogênio nesta reforma foi obtido na temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm e razão de alimentação CO_2/C_2H_5OH igual a 1, com um valor de 277%. No entanto, é esperado que, com a diminuição da alimentação de dióxido de carbono, o rendimento venha a aumentar ainda mais. Nas condições de máximo rendimento, a deposição de carbono na forma de coque é de 0,36 mols por mol de etanol alimentado.

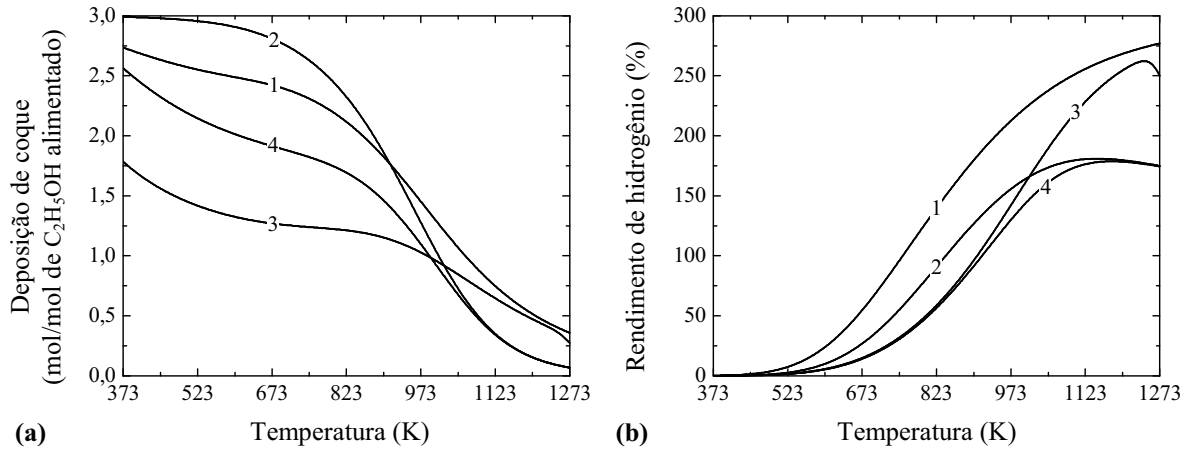

Figura 4.14 Parâmetros de desempenho da RSE em função da temperatura, pressão e razão de alimentação CO_2/C_2H_5OH: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. (1) CO_2/C_2H_5OH = 1, 1 atm; (2) CO_2/C_2H_5OH = 4, 1 atm; (3) CO_2/C_2H_5OH = 4, 10 atm; (4) CO_2/C_2H_5OH = 4, 10 atm.

A validação dos resultados para reforma seca do etanol foi feita através da comparação dos dados deste trabalho com os dados disponibilizados por Jankhah *et al*. (2008) (ver Tabela C.3 do Apêndice C). Os autores realizaram uma ampla análise termodinâmica para este sistema com a utilização do "software" FactSage estudando o efeito de variáveis tais como a razão CO_2/C_2H_5OH na alimentação e temperatura na composição, rendimento de hidrogênio e deposição de coque em condições de equilíbrio termodinâmico. Os dados utilizados para a validação foram as composições dos produtos da reação para uma razão de alimentação CO_2/C_2H_5OH igual a 1 em pressão atmosférica. O erro médio relativo entre os dados deste trabalho sem considerar formação de carbono sólido e os dados publicados por Jankhah *et al*. (2008) foi igual a 117,4%, enquanto que as simulações considerando formação de carbono resultaram em um erro de 71,6%. Os autores não especificaram exatamente as espécies consideradas para a simulação, mas as reações mencionadas apresentam apenas moléculas de etanol, água, monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e carbono sólido. Desta forma, a magnitude dos erros encontrados pode ser resultado da diferença entre esse conjunto de espécies e as espécies consideradas neste trabalho (ver Tabela 1).

4.2.3. Reforma Oxidativa do Etanol (ROE)

O conjunto de reações linearmente independentes que representa o sistema de reforma oxidativa do etanol foi determinado na seção 3.2. As reações contidas neste conjunto são as seguintes: reação de decomposição do etanol em metano, água e carbono sólido ($R_{ROE,I}$), oxidação parcial do etanol ($R_{ROE,II}$), oxidação do etanol com formação de água e carbono ($R_{ROE,III}$), oxidação total do etanol ($R_{ROE,IV}$) e a reação de deslocamento gás-água ($R_{ROE,V}$). O resumo destas reações pode ser visualizado na Tabela 8.

Tabela 8 Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma oxidativa do etanol.

Reação	Equação	Referência
Decomposição do etanol em CH_4, H_2O e $C_{(s)}$	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow CH_4 + H_2O_{(l)} + C_{(s)}$	$R_{ROE,I}$
Oxidação parcial do etanol	$C_2H_5OH_{(l)} + 1/2\,O_2 \leftrightarrow 2CO + 3H_2$	$R_{ROE,II}$
Oxidação do etanol com formação de H_2O e $C_{(s)}$	$C_2H_5OH_{(l)} + O_2 \leftrightarrow 2C_{(s)} + 3H_2O_{(l)}$	$R_{ROE,III}$
Oxidação total do etanol	$C_2H_5OH_{(l)} + 3O_2 \leftrightarrow 2CO_2 + 3H_2O$	$R_{ROE,IV}$
Deslocamento gás-água	$CO + H_2O_{(l)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{ROE,V}$

As simulações para a reforma oxidativa do etanol foram feitas considerando quatro valores distintos para a razão de alimentação entre o oxigênio e o etanol. Cada um desses valores é relativo à condição de alimentação estequiométrica para determinada reação de oxidação. No primeiro caso, a razão de alimentação O_2/C_2H_5OH recebeu o valor de 0,5, representando a condição de alimentação estequiométrica para a reação de oxidação parcial do etanol ($R_{ROE,II}$). Para o segundo caso, foi utilizada uma razão de alimentação no valor de 1, com o intuito de simular a estequiometria da reação $R_{ROE,III}$. No terceiro caso, o valor de O_2/C_2H_5OH foi igual a 1,5, representando a condição de alimentação para a reação representada pela Equação 3.39, uma combinação entre as reações $R_{ROE,II}$ e $R_{ROE,IV}$. A quarta e última simulação foi realizada com O_2/C_2H_5OH = 3, representando a reação de oxidação total do etanol ($R_{ROE,IV}$), para a qual se espera uma produção mínima de hidrogênio e monóxido de carbono. Os resultados para a distribuição molar dos produtos envolvidos no equilíbrio termodinâmico desta reforma podem ser visualizados na Figura 4.15. Os resultados detalhados dos gráficos desta seção estão contidos nas Tabelas E.12 a E.18 do Apêndice E.

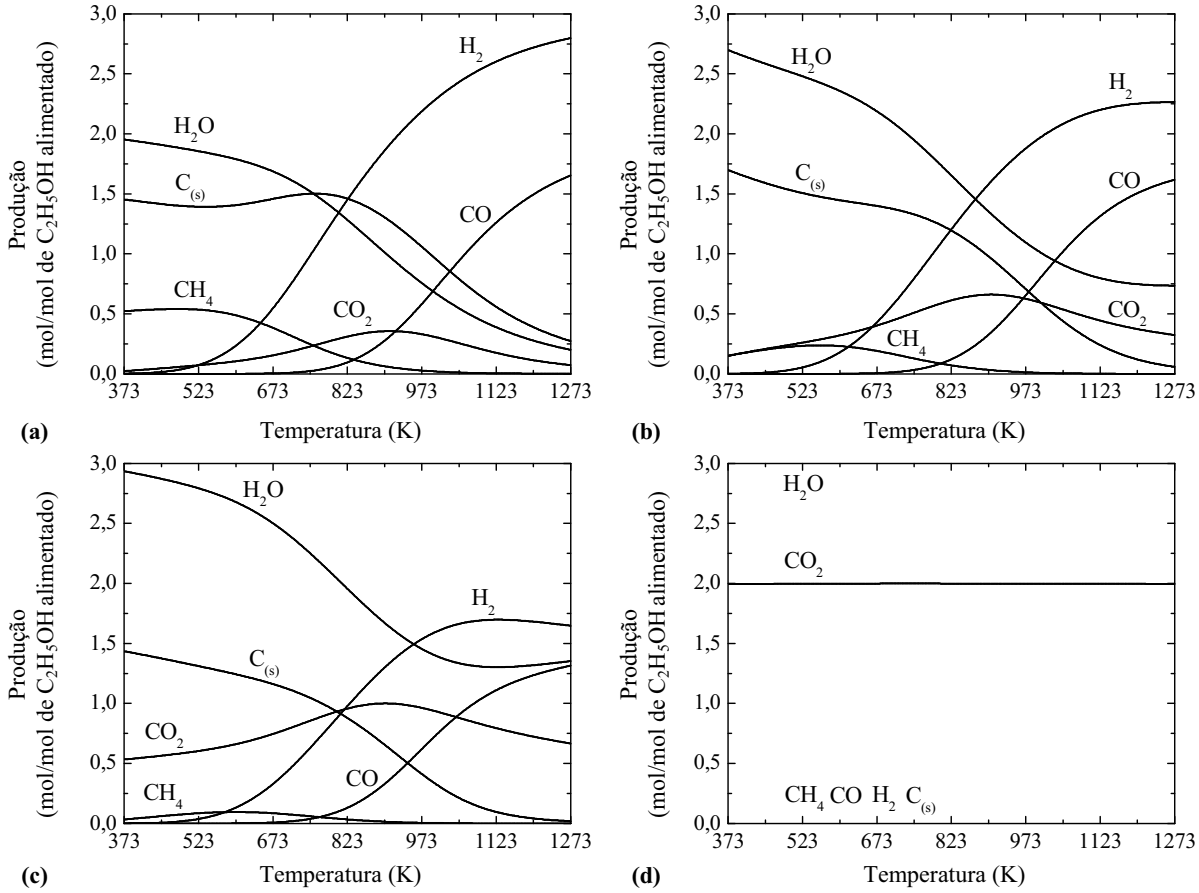

Figura 4.15 Distribuição dos produtos da ROE em função da temperatura e da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH (1 atm): (a) O_2/C_2H_5OH = 0,5; (b) O_2/C_2H_5OH = 1; (c) O_2/C_2H_5OH = 1,5; (d) O_2/C_2H_5OH = 3.

Os resultados para o caso em que se alimenta 0,5 mols de oxigênio por mol de etanol são demonstrados na Figura 4.15-a. Na temperatura de 373 K, existem em torno de 1,95 mols de água, 1,45 mols de carbono sólido e 0,52 mols de metano em equilíbrio termodinâmico. De acordo com a Figura 4.16-a, aproximadamente 0,52 mols de etanol se decompõe pela reação $R_{ROE,I}$ para gerar a mesma quantidade de metano, água e carbono, e o restante (0,48 mols) reage pela reação $R_{ROE,III}$, gerando 0,96 mols de carbono e 1,44 mols de água. O aumento da temperatura de 373 a 823 K leva ao aumento de ocorrência das reações $R_{ROE,II}$, $R_{ROE,III}$ e $R_{ROE,V}$, e ao declínio das reações $R_{ROE,I}$ e $R_{ROE,IV}$. Seguindo este mecanismo, tem-se a diminuição de água e metano no equilíbrio termodinâmico, a formação de um máximo para o carbono em 823 K e o aumento da produção de hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. O ponto máximo da curva de dióxido de carbono ocorre em torno de 910 K, com uma produção de, aproximadamente, 0,36 mols por mol de etanol alimentado. Este resultado é explicado pela Figura 4.16-a, na qual a reação de deslocamento gás-água ($R_{ROE,V}$), principal fonte de produção desta espécie, apresenta um máximo na mesma temperatura. Na mesma figura, é possível observar também a pequena participação da reação de oxidação total, que ocorre, na maior parte do intervalo de temperatura estudado, no sentido oposto de formação dos produtos. A partir de 910 K, a maior parte dos produtos em equilíbrio é composta por hidrogênio e monóxido de carbono, provenientes, majoritariamente, da reação de oxidação parcial do etanol ($R_{ROE,II}$). Na temperatura de 1273 K, aproximadamente 0,9 mols de etanol é consumido por esta reação, sendo que o restante é consumido pelas reações $R_{ROE,III}$ e $R_{ROE,V}$. No equilíbrio, estão presentes 0,2 mols de água, 1,65 mols de monóxido de carbono, 2,8 mols de hidrogênio e 0,27 mols de carbono sólido.

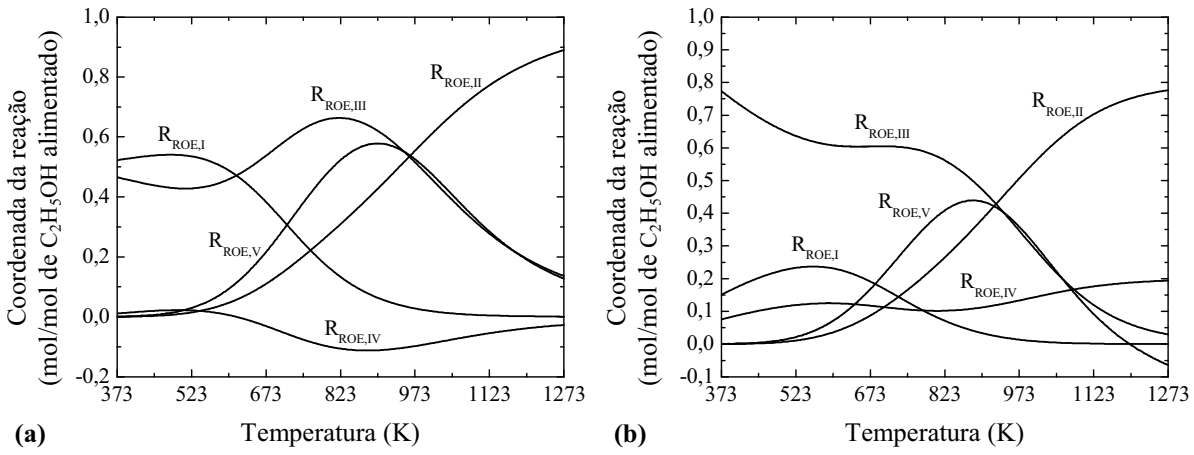

Figura 4.16 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma oxidativa do etanol (1 atm): (a) O_2/C_2H_5OH = 0,5; (b) O_2/C_2H_5OH = 1.

Na temperatura de 373 K, o aumento da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH de 0,5 para 1, leva a um aumento da produção de água, carbono e dióxido de carbono, e à diminuição da produção de metano no equilíbrio termodinâmico (Figura 4.15-b). Isto porque a reação $R_{ROE,III}$, que produz 3 mols água e 2 mols de carbono para cada mol de etanol alimentado, aumentou a sua participação na formação dos produtos, enquanto que a reação $R_{ROE,I}$ tomou o caminho contrário (Figura 4.16-b). O aumento do dióxido de carbono é resultado do aumento da coordenada da reação de oxidação total ($R_{ROE,IV}$). O ponto de máxima produção de dióxido de carbono ocorre a, aproximadamente, 910 K, com um valor de 0,66 mols por mol de etanol alimentado. Na temperatura de 1273 K, tem-se em equilíbrio 0,73 mols de água, 1,62 mols de monóxido de carbono, 0,32 mols de dióxido de carbono e 2,26 mols de hidrogênio. É importante notar que o aumento da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH levou a uma diminuição na produção de hidrogênio. Da mesma forma que na reforma oxidativa do metano, o aumento da quantidade de oxigênio na alimentação propicia a ocorrência da reação de oxidação total ($R_{ROE,IV}$). Neste caso, para O_2/C_2H_5OH = 1 e T = 1273 K, existe esta última reação ocorre simultaneamente à reação de oxidação parcial.

Nos dois últimos casos (O_2/C_2H_5OH = 1,5 e O_2/C_2H_5OH = 3, respectivamente), observa-se o aumento e diminuição de ocorrência das reações de oxidação total e parcial, respectivamente, com o conseqüente aumento na quantidade de dióxido de carbono e água, e a diminuição na quantidade de hidrogênio e monóxido de carbono no equilíbrio termodinâmico (Figura 4.15-c e 4.15-d). Desta maneira, incrementando-se a razão O_2/C_2H_5OH de 0,5 a 1,5, tem-se uma diminuição de, aproximadamente, 1,16 mols na produção em equilíbrio de hidrogênio (ver Figura 4.17). No último caso, não há hidrogênio em equilíbrio, pois ocorre a alimentação estequiométrica para a reação de oxidação total, resultando em água e dióxido de carbono apenas. Consequentemente, é esperado que, quanto mais oxigênio for adicionado ao sistema, mais propiciada será a oxidação total do etanol e menos hidrogênio será produzido pela reação de oxidação parcial do etanol.

A deposição de coque também é fortemente influenciada pela quantidade de oxigênio que é alimentada ao sistema (Figura 4.18-a). Nos casos em que a temperatura é 873 K, as deposições para 1 atm e 10 atm saem de valores iguais a, aproximadamente, 1,6 e 0,6 mols (diferença de 1 mol) quando oxigênio não é alimentado, e chega a 0,4 e 0,2 mols (diferença de 0,2 mols), respectivamente, quando O_2/C_2H_5OH = 2. A temperatura exerce um efeito negativo sobre a formação de carbono para razões O_2/C_2H_5OH intermediárias a altas. O aumento na pressão também diminui a deposição de carbono sólido. Pode-se obter deposições muito

baixas para pressão de 10 atm, temperatura de 1173 K e razão de alimentação O_2/C_2H_5OH intermediária.

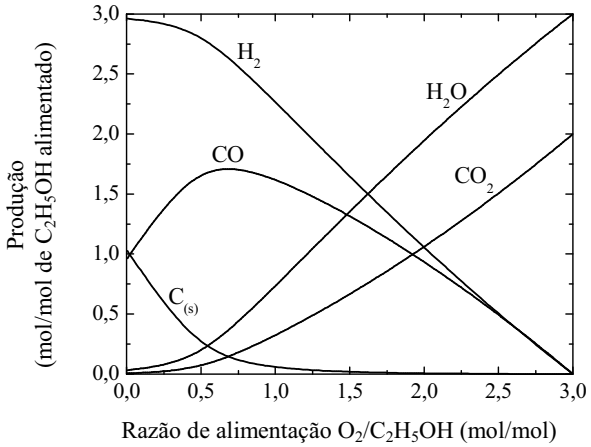

Figura 4.17 Distribuição dos produtos da ROE em função da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH (1273 K e 1 atm).

O rendimento de hidrogênio para a reforma oxidativa do etanol é representado pela Figura 4.18-b. A razão de oxigênio em relação ao etanol na alimentação atua de duas formas distintas na produção de hidrogênio: para temperaturas muito baixas, neste caso 573 K, a mudança entre o rendimento de hidrogênio a O_2/C_2H_5OH = 0 e em O_2/C_2H_5OH = 2 é praticamente imperceptível. Aumentando-se um pouco a temperatura para 873 K, existe um aumento brusco no rendimento de hidrogênio em O_2/C_2H_5OH = 0 para a pressão de 1 atm, saindo de 20% e chegando a 205%, aproximadamente. No entanto, o mesmo aumento não acontece para a pressão de 10 atm, para a qual o valor do rendimento sai de 2,5% e chega a 55%. Quando a temperatura é igual a 1173 K, existe uma grande diferença de rendimento quando não há alimentação de oxigênio (aproximadamente 77%). Todavia, essa diferença diminui gradativamente com o aumento da alimentação de oxigênio até que as curvas se sobrepõem em aproximadamente 1,4. Em relação à pressão de operação, o seu efeito nas curvas tende a aumentar quando se diminui a razão de alimentação O_2/C_2H_5OH. Para T = 873 K, por exemplo, a diferença entre os rendimentos quando o oxigênio é alimentado a uma razão de 2 é igual a aproximadamente 30%, enquanto que, se não houver alimentação de oxigênio, essa diferença passa a ser de aproximadamente 150%. Os maiores rendimentos são obtidos para maiores temperaturas e menores pressões. Dentro das condições estudadas neste trabalho, os maiores rendimentos foram obtidos quando não houve alimentação de oxigênio e para uma temperatura de 1173 K e pressão de 1 atm. O máximo rendimento encontrado para o hidrogênio nesta reforma foi obtido na temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm e razão de

alimentação O_2/C_2H_5OH igual a 0, com um valor de 296%. Nestas condições, a deposição de carbono na forma de coque é de 1,03 mols por mol de etanol alimentado.

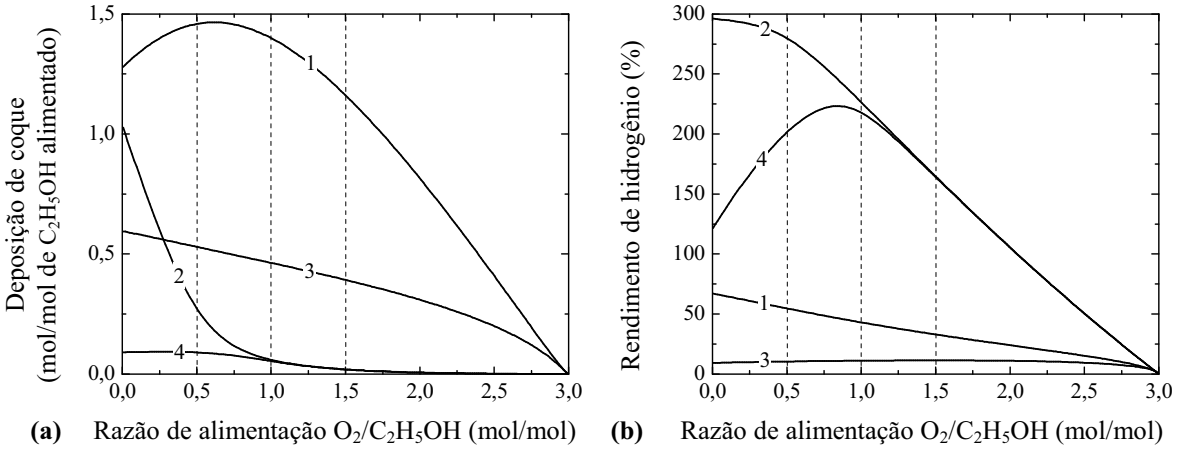

Figura 4.18 Parâmetros de desempenho da ROE em função da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH, temperatura e pressão: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. (1) 673 K, 1 atm; (2) 1273 K, 1 atm; (3) 673 K, 10 atm; (4) 1273 K, 10 atm.

Rabenstein e Hacker (2008) realizaram uma ampla avaliação termodinâmica das reformas a vapor, oxidativa e autotérmica do etanol. Os dados para a reforma a vapor já foram discutidos na seção de reforma a vapor. Porém, para a reforma oxidativa e autotérmica, os autores disponibilizaram os resultados em gráficos com três eixos, sendo, portanto, muito difícil extraí-los e rearranja-los em forma de tabela para fazer a validação. Desta forma, a validação das simulações conduzidas neste trabalho para a reforma oxidativa do etanol será feita juntamente da reforma autotérmica do etanol, na próxima seção, através da comparação com os dados de Kugai *et al*. (2006) (ver Tabela C.4).

4.2.4. Reforma Autotérmica do Etanol (ATE)

Na reforma oxidativa do etanol, foi possível verificar que a produção de hidrogênio é proporcional à temperatura de operação e inversamente proporcional à razão de alimentação entre o oxigênio e o etanol. A adição de água ao sistema de reforma oxidativa permite a ocorrência da reação de reforma a vapor do etanol juntamente das reações de oxidação, sendo possível aumentar ainda mais a produção de hidrogênio. Assim, tendo como objetivo a maximização da produção de hidrogênio, as simulações para a reforma autotérmica do etanol (ATE) foram feitas através da manipulação da temperatura operacional e da razão de água em relação ao etanol na alimentação (H_2O/C_2H_5OH). Esta última variável recebeu dois valores

distintos: H_2O/C_2H_5OH = 3, simulando a condição de alimentação estequiométrica para a soma das reações de reforma a vapor do etanol e deslocamento gás-água; e H_2O/C_2H_5OH = 6, simulando um excesso de água nas reações anteriores. A razão de alimentação entre o oxigênio e o etanol foi fixada no valor de 0,5, condição de alimentação estequiométrica para a reação de oxidação parcial. As reações linearmente independentes estipuladas na seção 3.2 para representar o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do etanol estão resumidas na Tabela 9, e os resultados obtidos para a produção de cada espécie presente no equilíbrio podem ser visualizados na Figura 4.19. Os resultados detalhados de todos os gráficos apresentados no decorrer desta seção são demonstrados nas Tabelas E.19 a E.22 do Apêndice E.

Tabela 9 Reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do etanol.

Reação	Equação	Referência
Decomposição do etanol em CH_4, H_2O e $C_{(s)}$	$C_2H_5OH_{(l)} \leftrightarrow CH_4 + H_2O_{(l)} + C_{(s)}$	$R_{ATE,I}$
Oxidação parcial do etanol	$C_2H_5OH_{(l)} + 1/2\,O_2 \leftrightarrow 2CO + 3H_2$	$R_{ATE,II}$
Oxidação do etanol com formação de H_2O e $C_{(s)}$	$C_2H_5OH_{(l)} + O_2 \leftrightarrow 2C_{(s)} + 3H_2O_{(l)}$	$R_{ATE,III}$
Reforma a vapor do etanol	$C_2H_5OH_{(l)} + H_2O \leftrightarrow 2CO + 4H_2$	$R_{ATE,IV}$
Deslocamento gás-água	$CO + H_2O_{(l)} \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$R_{ATE,V}$

Analisando primeiramente o caso em que $H_2O:O_2:C_2H_5OH$ = 3:0,5:1, nota-se que, na temperatura de 373 K, da mesma forma que na reforma oxidativa, a grande maioria do etanol alimentado é consumido pelas reações $R_{ATE,I}$ e $R_{ATE,III}$. Porém, observa-se também o consumo de, aproximadamente, 0,1 mols pela reação $R_{ATE,II}$. Desta forma, na temperatura de 373 K, a água alimentada ao sistema é consumida apenas pela reação de deslocamento gás-água ($R_{ATE,V}$) (ver Figura 4.20-a). À medida que a temperatura é aumentada, as coordenadas das reações se comportam de maneira muito diferente da reforma oxidativa. Nota-se a existência de um ponto de máximo para a reação $R_{ATE,II}$ em torno de 523 K, mas que não gera máximos visíveis na Figura 4.19-a para as curvas do hidrogênio ou do monóxido de carbono, pois pouco etanol é consumido por esta reação. A curva de deposição de coque mantém-se relativamente constante até pouco mais de 673 K, a partir de onde começa a decrescer rapidamente. Isto porque as duas reações geradoras de carbono ($R_{ATE,I}$ e $R_{ATE,III}$) tendem a diminuir a ocorrência para as temperaturas mais altas. Em torno de 973 K, existe um máximo na produção de dióxido de carbono, proveniente, exclusivamente da reação de deslocamento gás-água. Pergunta-se: é possível que o dióxido de carbono seja proveniente da reação de

oxidação total do etanol? Como demonstrado na Figura 4.16-a da reforma oxidativa do etanol, a reação de oxidação total praticamente não ocorre para O_2/C_2H_5OH = 0,5. No entanto, é preciso ter em mente que o sistema de reações proposto para qualquer reforma serve apenas para representar as espécies que estão em equilíbrio termodinâmico, ou seja, eles não levam em conta os mecanismos das reações. Portanto, é bem provável que, apesar de não estar apresentada aqui, a oxidação total ocorra para razões de alimentação mais altas que 0,5 mols de oxigênio por mol de etanol. Na temperatura de 1273 K, o etanol é praticamente todo consumido pela reação de oxidação parcial do etanol, gerando 3 mols de hidrogênio e 2 mols de monóxido de carbono (ver Figura 4.19-a e 4.20-a). Apesar disto, a reação de deslocamento gás-água também contribui bastante para a formação de hidrogênio, de forma que aproximadamente 0,6 mols de monóxido de carbono e 0,6 mols de água são consumidos para produzir 0,6 mols de dióxido de carbono e 0,6 mols de hidrogênio. No total, existem pouco mais de 3,5 mols de hidrogênio em equilíbrio termodinâmico na temperatura de 1273 K para $H_2O:O_2:C_2H_5OH$ = 3:0,5:1.

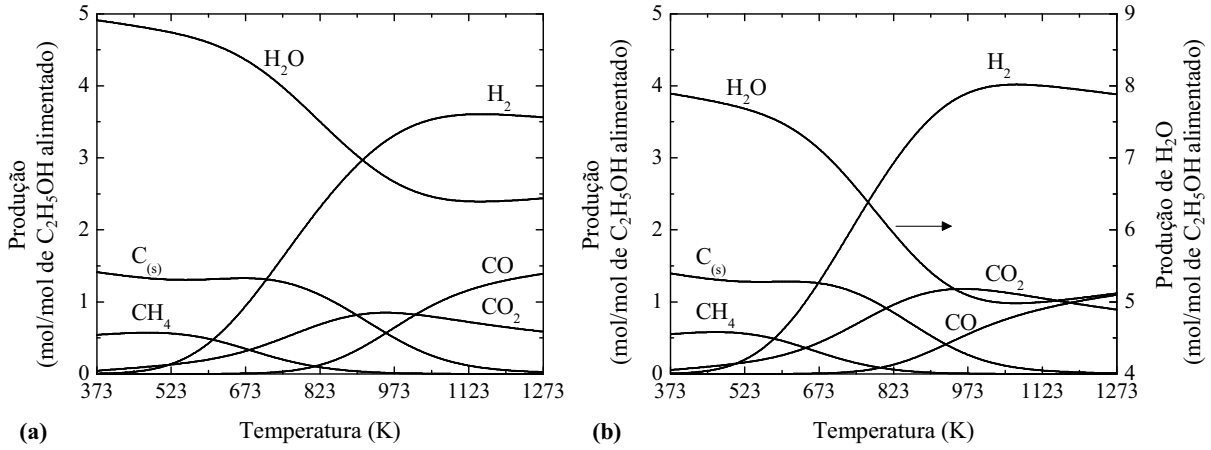

Figura 4.19 Distribuição dos produtos da ATE em função da temperatura e da razão H_2O/C_2H_5OH na alimentação (O_2/C_2H_5OH = 0,5 e 1 atm): (a) H_2O/C_2H_5OH = 3; (b) H_2O/C_2H_5OH = 6.

A Figura 4.19-b mostra os resultados da simulação da reforma autotérmica do etanol para o caso em que $H_2O:O_2:C_2H_5OH$ = 6:0,5:1. As coordenadas das reações que representam o sistema podem ser visualizadas na Figura 4.20-b. Na temperatura de 373 K, não é possível notar grandes diferenças entre as coordenadas das reações representadas nas Figuras 4.20-a e 4.20-b. No entanto, observa-se na Figura 4.19 que existe uma quantidade maior de água presente no equilíbrio para o caso presente (aproximadamente 8 mols), resultado da alimentação de 3 mols desta espécie em excesso. As coordenadas das reações dos dois casos

permanecem semelhantes até a temperatura de 973 K. A partir deste ponto, nota-se um aumento de ocorrência da reação de deslocamento gás-água ($R_{ATE,V}$), sendo que a produção de hidrogênio pela reação de oxidação parcial ($R_{ATE,II}$) continua praticamente igual. O aumento desta primeira reação é explicado pela maior quantidade de água adicionada, possibilitando a reação com o monóxido de carbono produzido na segunda reação. No total, 3,9 mols de hidrogênio são produzidos na condição de H_2O:O_2:C_2H_5OH = 6:0,5:1, 0,34 mols a mais que no primeiro caso.

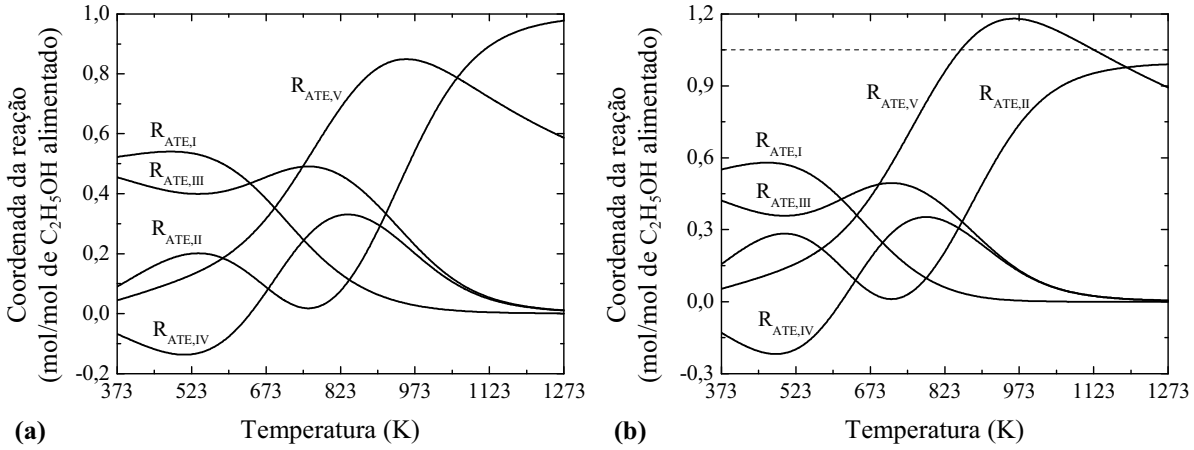

Figura 4.20 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o sistema de reforma autotérmica do etanol (O_2/C_2H_5OH = 0,5 e 1 atm): (a) H_2O/C_2H_5OH = 3; (b) H_2O/C_2H_5OH = 6.

As curvas para a deposição de carbono sólido na forma de coque e para o rendimento de hidrogênio em função das razões de alimentação O_2/C_2H_5OH e H_2O/C_2H_5OH, da temperatura e da pressão, estão demonstradas nas Figuras 4.21-a e 4.21-b, respectivamente. As curvas de 1 a 4 representam uma razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH igual a 3, e a curva 5 é relativa à condição de alimentação com H_2O/C_2H_5OH igual a 6. A deposição de coque ocorre de forma mais pronunciada nas temperaturas mais baixas e para razões de alimentação O_2/C_2H_5OH mais baixas, resultado da reação de decomposição do etanol ($R_{RATE,I}$). Existe um máximo de deposição na temperatura de 673 K e pressão de 1 atm no intervalo $0,5<O_2/C_2H_5OH<1$, justificado pela ocorrência de um ponto de máximo na reação de oxidação do etanol com formação de água e carbono ($R_{RATE,III}$). Aqui, o valor deste ponto de máximo chegou acima de 1,3 mols. Da mesma maneira que em todas as outras reformas, o aumento da pressão diminui a deposição de coque, pois se desloca o equilíbrio das reações $R_{RATE,I}$ e $R_{RATE,III}$ no sentido da formação dos reagentes. Desta forma, as menores deposições são obtidas para maiores valores de temperatura, razão de alimentação O_2/C_2H_5OH, e maiores valores de pressão. De acordo

com a Figura 4.21-a, o aumento da quantidade de água na alimentação também contribui para a diminuição da quantidade de coque depositada (comparar as curvas 2 e 5). Em relação ao rendimento de hidrogênio, enquanto que na reforma oxidativa do etanol obteve-se um valor máximo de 295% para este parâmetro, aqui é possível chegar a um valor de 469%. Este resultado foi obtido para uma razão de alimentação H_2O:O_2:C_2H_5OH igual a 6:0:1, temperatura de 1273 K e pressão de 1 atm. Nestas condições, a deposição de coque chega ao valor de 0,02 mols, o menor possível quando não se alimenta oxigênio ao sistema.

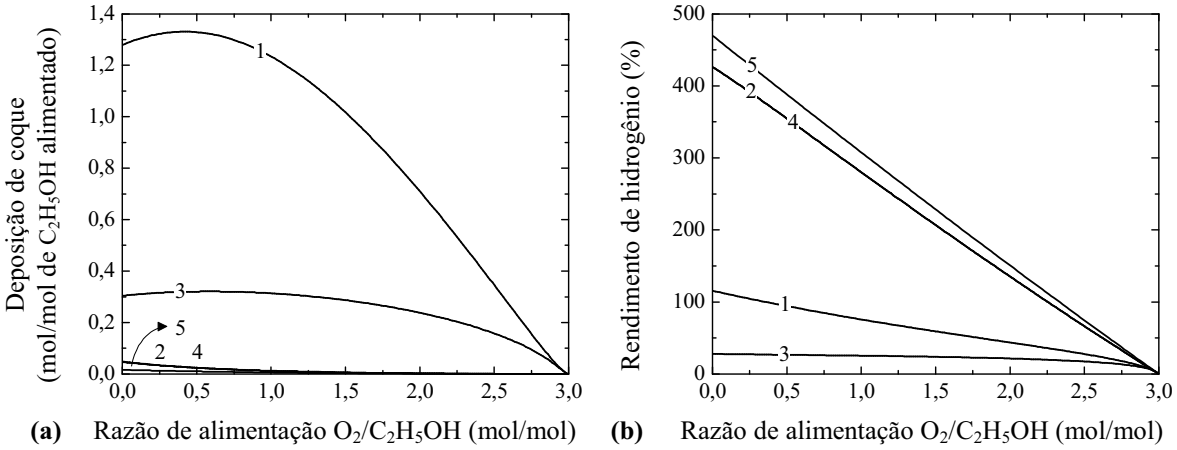

Figura 4.21 Parâmetros de desempenho da ATE em função da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH, temperatura e pressão: (a) Deposição de coque; (b) Rendimento de hidrogênio. H_2O/C_2H_5OH = 3: (1) 673 K, 1 atm; (2) 1273 K, 1 atm; (3) 673 K, 10 atm; (4) 1273 K, 10 atm. (5) 1273 K, 1 atm e H_2O/C_2H_5OH = 6.

A validação dos resultados para a reforma autotérmica do etanol será feita juntamente à validação dos resultados da reforma oxidativa. Os dados utilizados para a comparação foram publicados por Kugai *et al*. (2006) (ver Tabela C.4 do Apêndice C). Os autores fizeram uma análise termodinâmica dos produtos envolvidos na reforma autotérmica do etanol considerando apenas as espécies principais, ou seja, H_2, H_2O, CO, CO_2 e CH_4, sem formação de coque. Os resultados foram publicados em base seca, ou seja, excluindo a fração de água do sistema. O erro médio relativo obtido entre os resultados deste trabalho (considerando deposição de coque) e os dados de Kugai *et al*. (2006) foi de 43,2%.

4.3. Comparação entre a Reforma do Metano e a Reforma do Etanol

A comparação entre as reformas do metano e do etanol foi feita visando, primeiramente, maximizar a conversão do reagente limitante e o rendimento de hidrogênio e, posteriormente,

minimizar a deposição de coque. Portanto, as melhores condições para cada tipo de reforma e, consequentemente, a reforma que otimiza estes fatores de desempenho dentro das condições de operação estudadas foram determinadas aplicando os critérios mencionados. Os melhores valores encontrados para as variáveis operacionais assim como para os fatores de desempenho das reformas oxidativa e autotérmica do metano e do etanol são dados pela Tabela 10. Para as reformas a vapor e seca do metano e do etanol, os dados são demonstrados na Tabela 11. Os resultados para o rendimento de hidrogênio podem ser visualizados de forma mais clara na Figura 4.22. Para a deposição de coque e a seletividade entre o hidrogênio e o monóxido de carbono, deve-se consultar a Figura 4.23.

Tabela 10 Valores das variáveis operacionais que, dentro das condições estudadas neste trabalho, aprimoram os fatores de desempenho das reformas oxidativa e autotérmica do metano e do etanol.

	Tipo de reforma	ROM	ATM	ROE	ATE
Parâmetros	Conversão (%)	100	100	100	100
	Rendimento de H_2 (%)	200	310	296	469
	Seletividade H_2/CO (mol/mol)	*	3,58	3,10	3,70
	Deposição de coque (mol)	1,00	0,03	1,03	0,02
Variáveis	H_2O/R_{Lim}	—	2	—	6
	T (K)	1273	1273	1273	1273
	P (atm)	1	1	1	1
	O_2/R_{Lim} (mol)	0	0	0	0

* Não há formação de monóxido de carbono.

Tabela 11 Valores das variáveis operacionais que, dentro das condições estudadas neste trabalho, aprimoram os fatores de desempenho das reformas a vapor e seca do metano e do etanol.

	Tipo de reforma	RVM	RSM	RVE	RSE
Parâmetros	Conversão (%)	100	100	100	100
	Rendimento de H_2 (%)	336	185	479	277
	Seletividade H_2/CO (mol/mol)	6,10	1,10	4,66	1,10
	Deposição de coque (mol)	0,05	0,48	0,10	0,36
Variáveis	H_2O/R_{Lim}	4	—	6	—
	CO_2/R_{Lim}	—	1	—	1
	P (atm)	1	1	1	1
	T (K)	1120	1273	1110	1273

Para a reforma oxidativa do metano, dentro das condições utilizadas neste trabalho, o máximo rendimento encontrado para o hidrogênio foi de, aproximadamente, 200%, para uma temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm, sem alimentação de oxigênio. Nestas condições, como não existe a presença de átomos de oxigênio, a formação de monóxido de carbono não é

possível, e a seletividade H_2/CO tende a infinito. A deposição de carbono sólido na forma de coque chega a um valor de 1 mol por mol de metano na alimentação. Este fator de desempenho pode ser diminuído para um valor de 0,1 mols se for adicionado oxigênio ao sistema em uma proporção de 0,56 mols de oxigênio por mol de metano. Nestas condições, o rendimento de hidrogênio vale 182% e a seletividade H_2/CO é igual a 2,1 mols de hidrogênio por mol de monóxido de carbono.

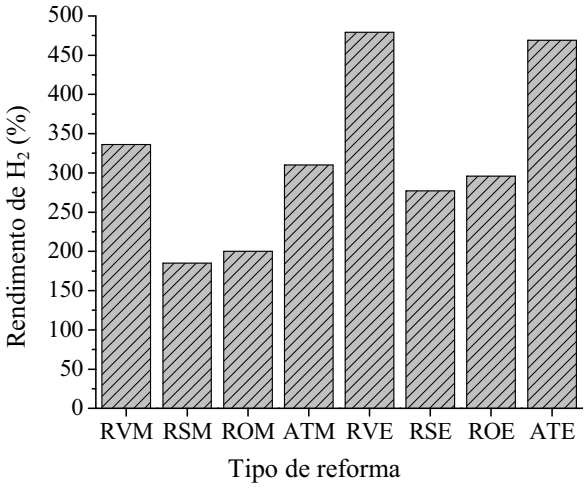

Figura 4.22 Comparação entre os rendimentos de H_2 das reformas do metano e do etanol.

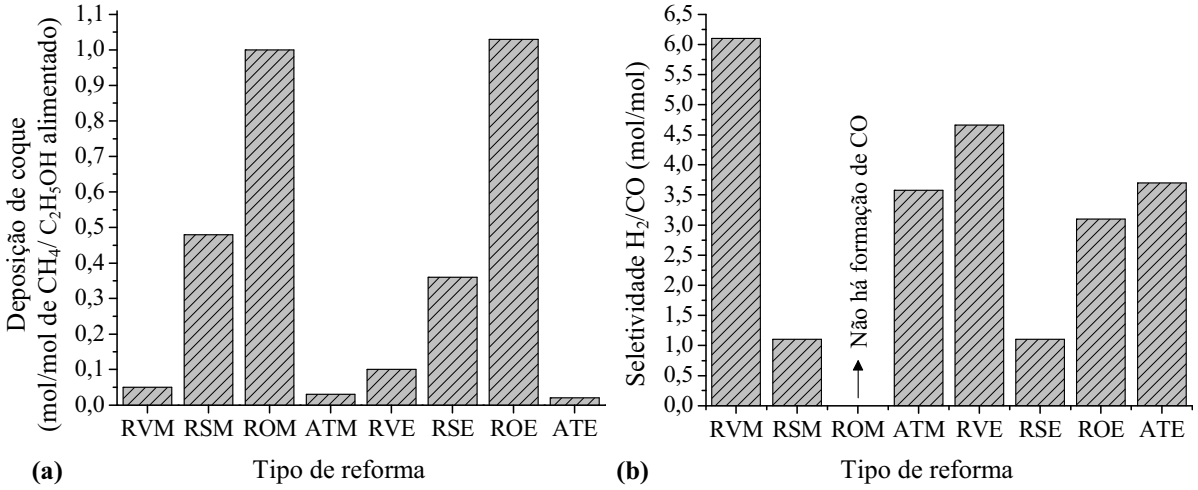

Figura 4.23 Comparação entre os fatores de desempenho das reformas do metano e do etanol. (a) deposição de coque e (b) seletividade H_2/CO.

Em relação à reforma autotérmica do metano, o máximo rendimento encontrado para o hidrogênio foi de, aproximadamente, 310%, para uma temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm e razão H_2O:O_2:CH_4 igual a 2:0:1. Nestas condições, a conversão de metano é total, a seletividade de hidrogênio em relação ao monóxido de carbono é de 3,58 e 0,03 mols de

carbono é formado para cada mol de metano alimentado. Vale lembrar que a deposição de coque pode ser diminuída ainda mais, aumentando a alimentação de oxigênio.

Os dados para a reforma a vapor e seca do metano foram extraídos de um outro trabalho paralelo do nosso grupo (Franco, 2009). Foram realizadas várias simulações para os dois sistemas, variando a temperatura, pressão, razão H_2O/CH_4 na alimentação (reforma a vapor do metano) e razão CO_2:N_2:CH_4 na alimentação (reforma seca do metano). Para a reforma a vapor do metano, o máximo rendimento encontrado para o hidrogênio foi de, aproximadamente, 336%, em uma temperatura de 1120 K, pressão atmosférica e razão H_2O/CH_4 igual a 4. Nestas condições de operação, foi encontrada uma conversão para o metano de 100%, seletividade H_2/CO igual a, aproximadamente, 6,1 e deposição de 0,05 mols de carbono por mol de metano alimentado. Entretanto, a formação de carbono pode ser diminuída ainda mais com o aumento da temperatura. Neste caso, aumentando-se a temperatura de 1120 K para 1273 K, a deposição de coque diminui para 0,01 mols, a seletividade fica em torno de 5,0 e o rendimento de hidrogênio cai para 332%. Em relação à reforma seca do metano, o máximo rendimento para o hidrogênio foi de, aproximadamente, 185%, para uma temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm e razão CO_2:N_2:CH_4 na proporção de 1:1:1. Nestas condições, a conversão de metano é de 100%, a seletividade H_2/CO é igual a 1,1 e carbono é depositado na razão de 0,48 mols por mol de metano alimentado. O aumento da alimentação de nitrogênio da razão 1:1:1 para uma razão de 1:3:1 praticamente não alterou os valores dos parâmetros de desempenho.

Nas simulações para a reforma a vapor do etanol, utilizando-se uma temperatura de 1110 K, pressão de 1 atm e razão H_2O/C_2H_5OH igual a 6, o rendimento de hidrogênio chegou a um máximo de, aproximadamente, 479%. Nestas condições de operação, a conversão de etanol é total, a seletividade de hidrogênio em relação ao monóxido de carbono fica em torno de 4,66 e forma-se 0,1 mols de carbono sólido para cada mol de etanol alimentado ao sistema. A formação de carbono pode ser diminuída a um valor de 0,02 mols se a temperatura é aumentada para 1273 K. Desta forma, a seletividade H_2/CO diminui para um valor de 3,7 e o rendimento de hidrogênio abaixa para 470%.

Dentro das condições utilizadas neste trabalho, o rendimento para a reforma seca do etanol foi maximizado para uma temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm e razão CO_2/C_2H_5OH igual a 1, chegando a um valor de, aproximadamente, 277%. Os valores para a seletividade H_2/CO e a formação de carbono sólido foram estão em torno de 1,1 e 0,36, respectivamente. A alimentação de um inerte ao sistema, como, por exemplo, o nitrogênio,

provoca alterações significativas nos parâmetros de desempenho apenas se acompanhada de uma alteração na pressão de operação.

O máximo rendimento de hidrogênio encontrado para a reforma oxidativa do etanol foi de 296%, para uma temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm, sem haver alimentação de oxigênio. Para esta condição de operação, a seletividade de hidrogênio em relação ao monóxido de carbono é de 3,1 e a deposição de coque chega a um valor de 1,03 mols de carbono por mol de etanol alimentado. A deposição de coque pode ser diminuída para 0,1 mols se oxigênio for adicionado na proporção O_2/C_2H_5OH = 1,21. Desta maneira, o rendimento de hidrogênio chega a 200% e a seletividade H_2/CO fica em torno de 1,5.

Para a reforma autotérmica do etanol, a adição de 6 mols de água por mol de etanol alimentado, utilizando as condições ótimas da reforma oxidativa, ou seja, uma temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm, sem alimentação de oxigênio, aumenta o rendimento de hidrogênio de 296% para, aproximadamente, 469%. Nestas condições, a seletividade de hidrogênio em relação ao monóxido de carbono é igual a 3,7 e a formação de carbono sólido fica em torno de 0,02 mols por mol de etanol alimentado. Da mesma forma que na reforma oxidativa, o aumento da alimentação de oxigênio diminui a formação de carbono, mas diminui também o rendimento de hidrogênio e, consequentemente, a seletividade H_2/CO.

4.4. Reforma da Nafta

A reforma da nafta será analisada em relação à temperatura, pressão e razão de alimentação entre o hidrogênio e o número de mols total de carbono contidos na carga da nafta (H_2/Nafta). Como mencionado na seção 3.3, a composição da nafta utilizada neste trabalho é dada pela Tabela A.1 do Apêndice A, e a composição do gás de reciclo, que contém o hidrogênio necessário para diminuir a deposição de carbono, é dada pela Tabela A.2. Os parâmetros de desempenho utilizados para a análise dos resultados são: a fração molar do hidrogênio, fração molar dos gases de craqueamento, seletividade dos aromáticos leves sobre todo o reformado leve produzido (Equação 4.10), seletividade dos aromáticos pesados sobre os aromáticos leves (Equação 4.11), e a deposição de carbono na forma de coque. A fração molar dos aromáticos pesados no reformado pesado total produzido não será analisada, pois, em todas as situações, a quantidade de aromáticos pesados produzida é bem superior à quantidade de parafinas P_9 a P_{11} e naftênicos N_9. De acordo com a Tabela A.3, o reformado leve é constituído pelos subgrupos das parafinas e isoparafinas P_5 a P_8, pelos

naftênicos N_5 a N_8 e pelos aromáticos leves A_6 e A_7. O reformado pesado, por sua vez, é formado pelas parafinas e isoparafinas P_9 a P_{11}, pelos naftênicos N_9 e pelos aromáticos pesados A_8 e A_9.

$$\frac{\text{Aromáticos leves}}{\text{Reformado leve}}: \quad S_{AL/RL}\left(mol/mol\right)=\left(\frac{n_{AL}}{n_{RL}}\right) \tag{4.10}$$

$$\frac{\text{Aromáticos pesados}}{\text{Aromáticos leves}}: \quad S_{AP/RP}\left(mol/mol\right)=\left(\frac{n_{AP}}{n_{RP}}\right) \tag{4.11}$$

A Figura 4.24-a mostra as curvas da fração molar do hidrogênio e dos gases de craqueamento em função da temperatura e da pressão para uma razão de alimentação H_2/Nafta = 6. A fração molar do hidrogênio no reformado é praticamente nula na temperatura de 373 K, enquanto que os gases de craqueamento, principalmente o metano, compõem quase que a totalidade do reformado nestas condições. O Apêndice F mostra a composição de todas as espécies presentes no reformado para temperaturas de 373 e 1273 K, razão H_2/Nafta = 6 e pressões de 1, 12,5 e 25 atmosferas. Nas temperaturas mais baixas, as reações exotérmicas são favorecidas e, neste caso, como existe excesso de hidrogênio, ocorre o hidrocraqueamento de naftênicos e parafinas com a formação de hidrocarbonetos mais leves (ver Tabela 2). O metano é formado primordialmente devido à sua alta estabilidade em comparação aos outros gases de craqueamento. Pode-se notar que, na temperatura de 373 K, a pressão operacional não influencia as frações molares do hidrogênio e dos gases de craqueamento. Todavia, ao passo que a temperatura é aumentada, o aumento da pressão operacional privilegia a formação de metano em detrimento da formação de hidrogênio. Isto porque, estando o hidrogênio em excesso no meio reacional, como este faz parte dos reagentes das reações citadas, o aumento da pressão desloca o equilíbrio no sentido de formação do metano. Quando a temperatura atinge 1273 K, a situação se inverte. Nestas condições, as reações de hidrocraqueamento só procedem para valores de pressão mais altos. A razão H_2/Nafta na alimentação não influencia de forma muito expressiva a fração molar do hidrogênio e dos gases de craqueamento (ver Figura 4.24-b). O pequeno aumento da fração de hidrogênio é proveniente apenas do aumento da razão de alimentação desta espécie, e a diminuição dos gases de craqueamento no equilíbrio é relativo ao deslocamento para a esquerda das reações de decomposição.

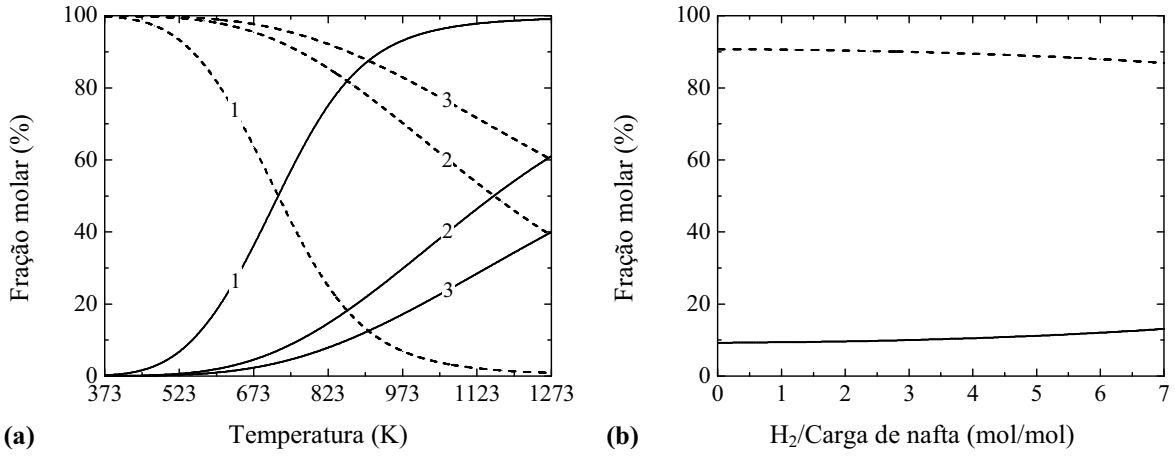

Figura 4.24 Fração molar de H_2 e dos gases de craqueamento (GC) na reforma da nafta. (a) Função da temperatura e pressão (H_2/Nafta = 6): (1) 1 atm, (2) 12,5 atm e (3) 25 atm. (b) Função da razão H_2/Nafta (793 K e 12,5 atm). (—) H_2, (·····) GC.

As reações de formação de carbono são endotérmicas e, por isso, privilegiadas com o aumento da temperatura. O gráfico da Figura 4.25-a mostra três curvas com diferentes valores de pressão em função da temperatura do sistema e razão H_2/Nafta na alimentação igual a 6. Como esperado, o carbono é formado mais facilmente para maiores valores de temperatura. As curvas de formação de carbono estão de acordo com as curvas de fração molar de hidrogênio e gases de craqueamento da Figura 4.24. Isto porque, à medida que os gases de craqueamento são consumidos, forma-se carbono e hidrogênio pelas reações de decomposição, principalmente pela decomposição do metano. Neste caso, o aumento da pressão diminui a formação de carbono, pois desloca o equilíbrio das reações de decomposição no sentido de formação dos reagentes, já que o hidrogênio está presente em excesso. A razão de alimentação de hidrogênio em relação à carga de nafta (H_2/Nafta) também apresenta um efeito bem pronunciado na quantidade de coque depositada. Da mesma forma que a pressão, o aumento da quantidade de hidrogênio também desloca o equilíbrio para a esquerda. No caso em que não se alimenta hidrogênio ao sistema, são depositados, aproximadamente, 3,75 mols de carbono por mol de nafta alimentada. A alimentação de 7 mols de hidrogênio por mol de carbono na nafta reduz a deposição de coque para cerca de 1,5 mols.

Como já foi mencionada na seção 3.3, a produção de aromáticos leves e pesados é o principal objetivo da reforma catalítica da nafta. No entanto, a seletividade dos aromáticos pesados sobre o reformado pesado não será analisada, pois os valores são todos unitários, independentemente das condições reacionais. Isto quer dizer que, dentro de todas as espécies possíveis de serem formadas no reformado pesado, a fração molar de aromáticos pesados é

muito superior à fração de parafinas e isoparafinas P_9 a P_{11} e de naftênicos N_9 no equilíbrio termodinâmico (ver Tabelas F-1 a F-4 do Apêndice F). Em relação à seletividade dos aromáticos leves sobre o reformado leve, os resultados podem ser visualizados na Figura 4.26.

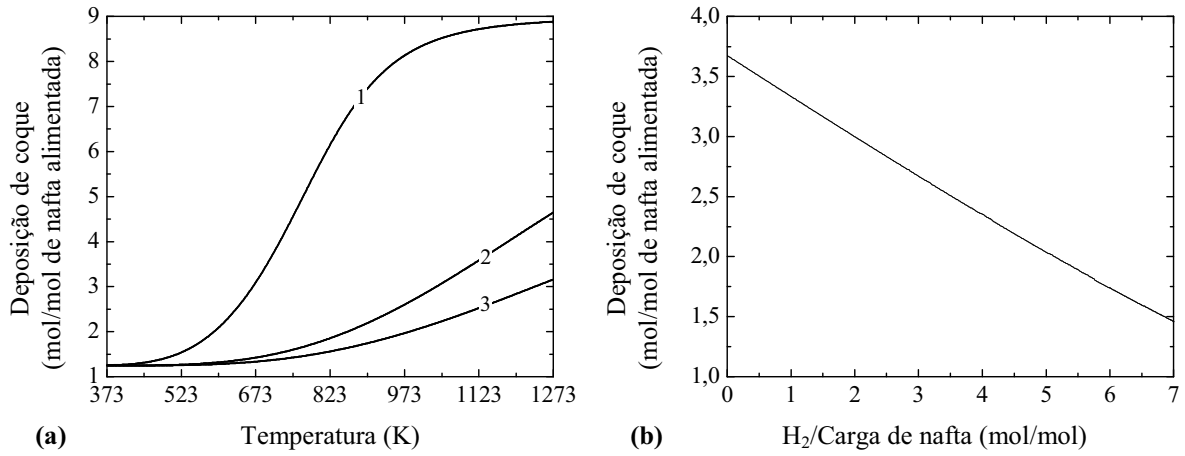

Figura 4.25 Deposição de coque para a reforma da nafta. (a) Função da temperatura e da pressão (H_2/Nafta = 6): (1) 1 atm, (2) 12,5 atm e (3) 25 atm. (b) Função da razão H_2/Nafta (793 K e 12,5 atm).

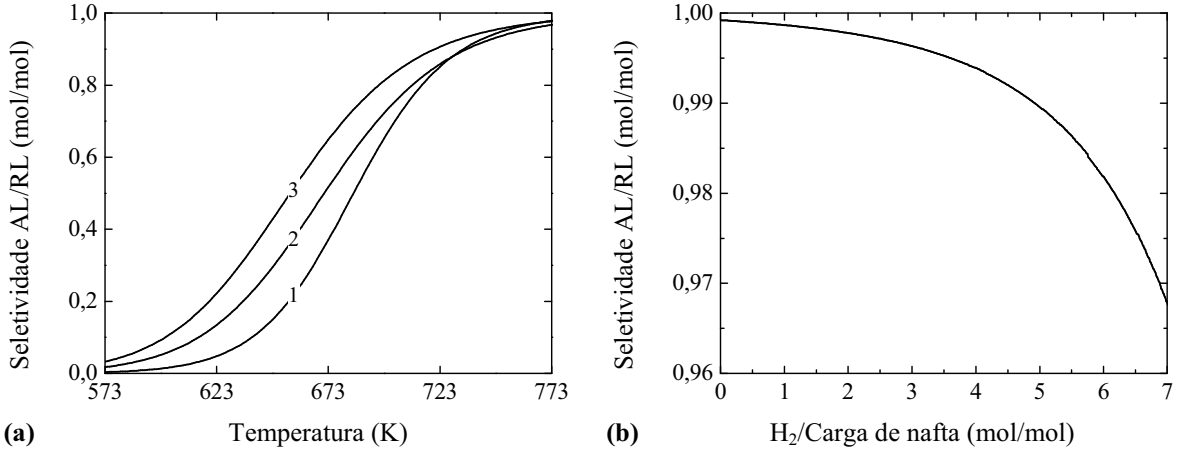

Figura 4.26 Seletividade dos aromáticos leves sobre o reformado leve na reforma da nafta. (a) Função da temperatura e da pressão (H_2/Nafta = 6): (1) 1 atm, (2) 12,5 atm e (3) 25 atm. (b) Função da razão H_2/Nafta (793 K e 12,5 atm).

A produção de aromáticos leves é muito baixa quando comparada à produção de parafinas e naftênicos leves a temperaturas baixas. O aumento desta produção acontece de forma muito rápida em temperaturas intermediárias entre 573 e 773 K (ver Figura 4.26-a). Para temperaturas inferiores a 573 K a seletividade é praticamente nula, e para temperaturas maiores que 773 K, a seletividade aproxima-se de seu valor máximo. De acordo com a Figura 4.26-b, o aumento da relação H_2/Nafta diminui a seletividade, mas de forma muito lenta.

Cada tipo de aromático, seja ele mais leve ou mais pesado, é utilizado de uma maneira diferente dependendo do objetivo visado. Desta maneira, a seletividade dos aromáticos pesados sobre os aromáticos leves é também muito importante nas análises da reforma da nafta. A Figura 4.27-a representa a seletividade dos aromáticos pesados sobre os aromáticos leves em função da temperatura e da pressão, para um valor fixo de H_2/Nafta = 6, enquanto que a Figura 4.27-b representa a mesma seletividade em função da razão H_2/Nafta com temperatura e pressão fixas nos valores de 793 K e 12,5 atm, respectivamente.

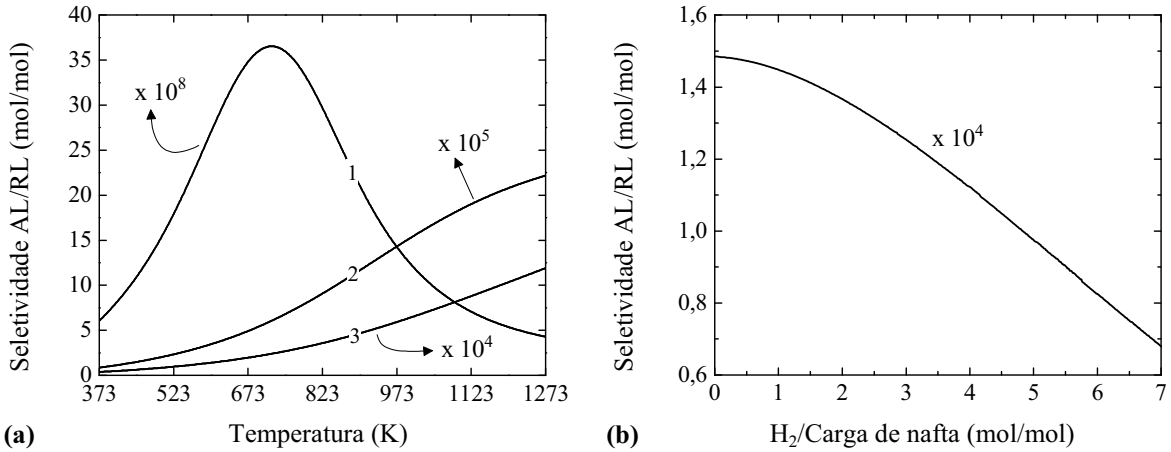

Figura 4.27 Seletividade dos aromáticos pesados sobre os aromáticos leves na reforma da nafta. (a) Função da temperatura e da pressão (H_2/Nafta = 6). (1) 1 atm, (2) 12,5 atm e (3) 25 atm. (b) Função da razão H_2/Nafta (793 K e 12,5 atm).

Como já foi mencionado, a fração molar de aromáticos leves é muito maior que a fração de aromáticos pesados e, por isso, a seletividade será sempre muito baixa. Observa-se um pico em, aproximadamente, 720 K no caso em que P = 1 atm. Este é o maior valor alcançado para esta condição. Para os outros dois valores de pressão, a seletividade aumenta com o aumento da temperatura. Para pressões de 1 atm, a seletividade tem seus valores mais baixos, na ordem de 10^{-7}. O aumento da pressão tende a aumentar esse valor de forma que, para P = 12,5 atm, a ordem de grandeza encontra-se em 10^{-5}, e para P = 25 atm, chega-se a valores em torno de 10^{-4}. Da mesma forma que a temperatura, a razão de alimentação H_2/Nafta também modifica muito pouco o valor da seletividade de aromáticos pesados sobre os aromáticos leves. Quando não se alimenta hidrogênio, este parâmetro fica em torno de $1{,}5\times10^{-4}$, enquanto que, para H_2/Nafta = 7, tem-se um valor em torno de $0{,}7\times10^{-4}$.

Obs.: Para um estudo mais preciso dos resultados apresentados nos gráficos desta seção, pode-se recorrer às Tabelas F.1 a F.4 do Apêndice F.

CAPÍTULO 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

5.1. Conclusões

Com o intuito de realizar uma ampla análise termodinâmica para as reformas oxidativa e autotérmica do metano; reformas a vapor, seca, oxidativa e autotérmica do etanol; e reforma da nafta, foram desenvolvidos alguns códigos computacionais para a minimização da energia livre de Gibbs através do método dos Multiplicadores Indeterminados de Lagrange. Os códigos foram desenvolvidos na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia e implementados no "software" livre Scilab©INRIA-ENPC, envolvendo definição de estratégias de convergência na solução dos sistemas de equações não-lineares advindos da modelagem termodinâmica.

Neste sentido, foi feita uma revisão da literatura para os métodos de cálculo do equilíbrio termodinâmico (método dos Multiplicadores Indeterminados de Lagrange e método da Avaliação das Constantes de Equilíbrio), buscando levantar suas vantagens e desvantagens. Além disto, foi feita também uma revisão das correlações utilizadas para o cálculo da fugacidade e, consequentemente, do segundo coeficiente do virial; e uma revisão das correlações utilizadas para o cálculo da energia livre de Gibbs em função da temperatura e da composição da mistura reacional.

O método dos Multiplicadores Indeterminados de Lagrange, apesar de apresentar uma resolução mais complexa, é o mais mencionado na literatura. Como, geralmente, o produto reformado é constituído por diversas espécies químicas, é mais razoável trabalhar com um conjunto de equações que representam estas espécies do que predizer as reações linearmente independentes que representam o processo. Além disto, as moléculas menos estáveis, como é o caso do oxigênio e do etanol, tendem a estar presentes em quantidades muito pequenas no equilíbrio, o que dificulta a resolução pelo segundo método. O método dos Multiplicadores de Lagrange foi então implementado em sistemas heterogêneos envolvendo uma fase gasosa, na qual está presente o gás de síntese e demais espécies, e uma fase sólida, constituída apenas por carbono sólido.

O equilíbrio termodinâmico dos sistemas reacionais das reformas do metano e do etanol foi determinado e analisado a partir do estudo do impacto de algumas variáveis operacionais em alguns parâmetros de desempenho, definidos neste trabalho com este intuito. As principais

variáveis operacionais estudadas foram: temperatura, pressão, razão de alimentação O_2/CH_4 e O_2:H_2O:CH_4 (reforma oxidativa e autotérmica do metano, respectivamente), razões de alimentação H_2O/C_2H_5OH, CO_2/C_2H_5OH, O_2/C_2H_5OH e H_2O:O_2:C_2H_5OH (reforma a vapor, seca, oxidativa e autotérmica do etanol, respectivamente); e os parâmetros de desempenho foram os seguintes: conversão de metano e etanol, rendimento para o hidrogênio, seletividade entre a produção de hidrogênio e monóxido de carbono, deposição de carbono na forma de coque, entre outros. Desta forma, foi possível determinar as condições termodinâmicas ótimas de operação de cada processo para alcançar objetivos específicos.

A reforma oxidativa do metano apresentou o maior rendimento de hidrogênio para uma temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm, sem haver alimentação de oxigênio, chegando a um valor de 200%, o máximo permitido pela estequiometria da reação de oxidação parcial. Nestas condições, 1 mol de carbono foi formado para cada mol de metano alimentado, e, como não houve formação de monóxido de carbono, a seletividade H_2/CO tendeu a infinito. Na reforma autotérmica, o rendimento para o hidrogênio chegou a um valor máximo de 310% na temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm e razão H_2O:O_2:CH_4 na proporção de 2:0:1. A deposição de coque recebeu um valor de 0,03 mols e a seletividade H_2/CO, nas mesmas condições, chegou ao valor de 3,58 mols de hidrogênio por mol de monóxido de carbono. Nas duas reformas, a conversão foi total para as duas condições utilizadas para maximizar o rendimento de hidrogênio.

A reforma a vapor do etanol apresentou maior rendimento de hidrogênio para a razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH = 6, pressão de 1 atm e temperatura de 1110 K, com um valor de, aproximadamente, 479%. Nestas condições, a deposição de carbono na forma de coque chegou a um valor de 0,1 mols por mol de etanol alimentado, e a seletividade H_2/CO chegou a 4,66. Em relação à reforma seca, o maior rendimento foi de 277%, para a razão de alimentação CO_2/C_2H_5OH igual a 1, pressão de 1 atm e uma temperatura de 1273 K. A deposição de coque, nestas condições, recebeu um valor de 0,36 mols por mol de etanol alimentado, enquanto que foram produzidos 1,1 mols de hidrogênio por mol de monóxido de carbono. O rendimento para o hidrogênio da reforma oxidativa foi maximizado na temperatura de 1273 K, pressão de 1 atm, sem alimentação de oxigênio, chegando a um valor de 296%. A deposição de carbono desta reforma foi a maior de todas as reformas, chegando a um valor de 1,03 mols de carbono por mol de etanol alimentado. A seletividade H_2/CO, por sua vez, recebeu um valor de 3,1. Finalmente, na reforma autotérmica foi possível alcançar um rendimento para o hidrogênio de 469%, com a mesma quantidade de água alimentada para

a reforma a vapor, ou seja, uma razão $H_2O:O_2:C_2H_5OH$ na proporção de 6:0:1. A temperatura e pressão para as quais foi possível alcançar esse rendimento foram de 1273 K e 1 atm, respectivamente. Em relação à deposição de carbono, chegou-se a um valor de 0,02, enquanto que, para a seletividade H_2/CO, foi possível chegar a um valor de 3,7.

Entre as reformas do metano, a reforma oxidativa apresentou o maior rendimento para o hidrogênio, com um valor de 200%. No entanto, a comparação com dados da literatura possibilitou verificar que, na verdade, a reforma a vapor do metano apresenta um rendimento ainda maior, no valor de 336%, para uma temperatura de 1120 K, pressão atmosférica e razão de alimentação H_2O/CH_4 igual a 4. Para as reformas do etanol, o máximo rendimento, no valor de 479%, foi obtido para a reforma a vapor.

Nas análises de equilíbrio para a reforma da nafta, verificou-se que as espécies formadas em maior quantidade foram hidrogênio e metano. Nas temperaturas mais baixas, a fração molar do metano é maior, enquanto que, nas temperaturas mais altas, a fração de hidrogênio é maior. A formação de carbono aumentou bastante com o aumento da temperatura, mas foi possível diminuí-la na mesma magnitude com o aumento da pressão. O aumento da razão de alimentação H_2/Nafta também possibilitou diminuir expressivamente a deposição de carbono. As frações molares dos reformados aromáticos leves e pesados são muito menores que as frações dos gases de craqueamento, sendo que o reformado leve está presente no equilíbrio em maiores quantidades que o pesado. Para se conseguir aumentar o rendimento destas espécies, foi preciso aumentar tanto a temperatura quanto a pressão. O aumento da razão de alimentação H_2/Nafta diminuiu de forma quase inexpressiva esses rendimentos. Nas temperaturas mais baixas (< 573 K), os aromáticos leves ocupam uma ínfima fração do reformado leve, enquanto que, nas temperaturas mais altas (> 773 K), o reformado leve é formado quase que exclusivamente pelos aromáticos leves. Finalmente, foi apenas com o aumento da pressão que foi possível aumentar a seletividade dos aromáticos pesados sobre os aromáticos leves de forma expressiva.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como mencionado na seção de reforma do etanol, existem, atualmente, diversas linhas de pesquisa referentes ao desenvolvimento de catalisadores e à melhoria dos processos de produção de gás de síntese a partir do etanol. Existem, no entanto, poucos trabalhos que comparam de forma sistemática os resultados experimentais obtidos do desempenho dos

catalisadores com os resultados obtidos da análise termodinâmica. Como o grupo de pesquisa do laboratório de catálise da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia está trabalhando com testes catalíticos para alguns sistemas de reforma do etanol, os dados obtidos no decorrer destes testes poderiam ser utilizados para a comparação com os dados obtidos neste trabalho. Além disto, como foram determinadas as condições que aprimoram os fatores de desempenho referentes às reformas tanto do metano quanto do etanol, seria razoável verificar experimentalmente se tais condições poderiam, realmente, satisfazer os objetivos específicos de cada processo.

A análise termodinâmica para a reforma da nafta foi realizada em apenas um sistema reacional. Seria interessante realizar a mesma análise de equilíbrio termodinâmico para cada reator que constitui o processo de reforma catalítica da nafta esquematizado na Figura 3.3. Com os dados de equilíbrio resultantes desta análise, seria possível compará-los com os dados reais de saída dos reatores em operação e determinar meios para maximizar ou minimizar a produção de uma determinada espécie.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Akpan, E., Sun, Y., Kumar, P., Ibrahim, H., Aboudheir, A., Idem, R. *Kinetics, experimental and reactor modelling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni/CeO_2–ZrO_2 catalyst in a packed bed tubular reactor*. Chem. Eng. Sci., 62, 4012-4024, 2007.

Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2008. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <www.anp.gov.br/> [Acessado em Novembro/2008].

Ayabe, S., Omoto, H., Utaka, T., Kikuchi, R., Sasaki, K., Teraoka, Y., Eguchi, K. *Catalytic autothermal reforming of methane and propane over supported metal catalysts*. Applied Cat. A: General, 241, 261-269, 2003.

Barbir, F. *Transition to renewable energy systems with hydrogen as an energy carrier*. Energy (2008), doi:10.1016/j.energy.2008.07.007.

Batista, M. S., Santos, R. K. S., Assaf, E. M., Assaf, J. M., Ticianelli, E. A. *Characterization of the activity and stability of supported cobalt catalysts for the steam reforming of ethanol*. Journal of Power Sources, 124, 99-103, 2003.

Benito, M., García, S., Ferreira-Aparicio, P., Serrano, L. G., Daza, L. *Development of biogas reforming Ni-La-Al catalysts for fuel cells*. Journal of Power Sources, 169, 177-183, 2007.

Bitsch-Larsen, Horn, R., Schmidt, L. D. *Catalytic partial oxidation of methane on rhodium and platinum: Spatial profiles at elevated pressure*. Applied Catalysis A: General, 348, 165-172, 2008.

Blanchard, J., Oudghiri-Hassani, H., Abatzoglou, N., Jankhah, S., Gitzhofer, F. *Synthesis of nanocarbons via ethanol dry reforming over a carbon steel catalyst*. Chemical Engineering Journal, 143,186-194, 2008.

Boutzeloit, M., Benitez, V. M., Mazzieri, V. A. Especel, C., Epron, F., Vera, C. R., Pieck, C. L., Marécot, P. *Effect of the method of addition of Ge on the catalytic properties of Pt–Re/Al_2O_3 and Pt–Ir/Al_2O_3 naphtha reforming catalysts*. Catalysis Communications, 7, 627-632, 2006.

Cai, W., Wang, F., Van Veen, A. C., Provendier, H., Mirodatos, C., Shen, W. Autothermal *reforming of ethanol for hydrogen production over an Rh/CeO_2 catalyst*. Catalysis Today, 138, 152-156, 2008.

Cai, X., Cai, Y., Lin, W. *Autothermal reforming of methane over Ni catalysts supported over ZrO_2-CeO_2-Al_2O_3*. Journal of Natural Gas Chemistry, 17, 201-207, 2008.

Cao, C., Wang, Y., Rozmiarek, R. T. *Heterogeneous reactor model for steam reforming of methane in a microchannel reactor with microstructured catalysts*. Catalysis Today, 110, 92-97, 2005.

Chang, J. S., Hong, D. Y., Li, X., Park, S. E. *Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. Catalysis Today, 115, 186-190, 2006.

Chang, J. S., Hong, D. Y., Li, X., Park, S. *Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. Catalysis Today, 115, 186-190, 2006.

Chen, Z., Grace, J. R., Lim, C. J., Li, A. *Experimental studies of pure hydrogen production in a commercialized fluidized-bed membrane reactor with SMR and ATR catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2359-2366, 2007.

Chueh, P. L., Prausnitz, J. M. *Vapor-liquid equilibria at high pressures: Calculation of critical temperatures, volumes, and pressures of nonpolar mixtures*. AIChE Journal, 13, 1107-1113, 1967.

Corbo, P., Migliardini, F. *Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy, 32, 55-66, 2007.

Corthals, S., Nederkassel, J. V., Geboers, J., De Winne, H., Van Noyen, J., Moens, B., Sels, B., Jacobs, P. *Influence of composition of $MgAl_2O_4$ supported $NiCeO_2ZrO_2$ catalysts on coke formation and catalyst stability for dry reforming of methane*. Catalysis Today, 138, 28-32, 2008.

De Falco, M., Di Paola, L., Marrelli, L. *Heat transfer and hydrogen permeability in modelling industrial membrane reactors for methane steam reforming*. International Journal of Hydrogen Energy, 32, 2902-2913, 2007.

Denbigh, K. G. *The principles of chemical equilibrium*. 4 ed. Cambridge, Cambridge University Press, 1981.

Dias, J. A. C., Assaf, J. M. *Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al_2O_3 catalysts: the enhancement effect of small quantities of noble metals*. Journal of Power Sources, 130, 106-110, 2004.

Dias, J. A. C., Assaf, J. M. *Autothermal reforming of methane over Ni/γ-Al_2O_3 promoted with Pd. The effect of the Pd source in activity, temperature profile of reactor and in ignition*. Applied Catalysis A: General, 334, 243–250, 2008.

Djaidja, A., Libs, S., Kiennemann, A., Barama, A. *Characterization and activity in dry reforming of methane on NiMg/Al and Ni/MgO catalysts*. Catalysis Today, 113, 194-200, 2006.

Effendi, A., Hellgardt, K., Zhang, Z. –G., Yoshida, T. *Optimising H_2 production from model biogas via combined steam reforming and CO shift reactions*. Fuel, 84, 869-874, 2005.

Enger, B. C., Lødeng, R., Holmen, A. *A review of catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas with emphasis on reaction mechanisms over transition metal catalysts*. Applied Catalysis A: General, 346, 1-27, 2008.

Enger, B. C., Walmsley, J., Bjørgum, E., Lødeng, R., Pfeifer, P., Schubert, K., Holmen, A., Venvik, H. *Performance and SEM characterization of Rh impregnated microchannel reactors in the catalytic partial oxidation of methane and propane*. Chemical Engineering Journal, 144, 489-501, 2008.

Eriksson, S., Schneider, A., Mantzaras, J., Wolf, M., Järås, S. *Experimental and numerical investigation of supported rhodium catalysts for partial oxidation of methane in exhaust gas diluted reaction mixtures*. Chemical Engineering Science, 62, 3991-4011, 2007.

Estatísticas da Produção de Etanol do Brasil. União da Indústria de Cana-de-açúcar (UNICA). Disponível em: <www.unica.com.br/> [Acessado em Novembro/2008].

Fierro, V., Klouz, V., Akdim, O., Mirodatos, C. *Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications*. Catalysis Today, 75, 141-144, 2002.

Fishtik, I., Alexander, A., Datta, R., Geana, D. *A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions*. International Journal of Hydrogen Energy, 25, 31-45, 2000.

Franco, T. V. *Análise termodinâmica das reações de reforma do metano e do GLP para a produção de hidrogênio*. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, 2009.

Franco, T. V., Ávila-Neto, C. N., Romanielo, L. L., Hori, C. E., Assis, A. J. *Hydrogen production from methane reforming: thermodynamic assessment*. Em: 10th International Chemical and Biological Engineering Conference - CHEMPOR 2008, Braga, Portugal, Setembro/2008.

Gallucci, F., Tosti, S., Basile, A. *Pd–Ag tubular membrane reactors for methane dry reforming: A reactive method for CO_2 consumption and H_2 production*. Journal of Membrane Science, 317, 96-105, 2008.

Gudlavalleti, S., Ros, T., Lieftink, D. *Thermal sintering studies of an autothermal reforming catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 74, 251-260, 2007.

Halabi, M. H., De Croon, M. H. J. M., Van Der Schaaf, J. Cobden, P. D., Schouten, J. C. *Modeling and analysis of autothermal reforming of methane to hydrogen in a fixed bed reformer*. Chemical Engineering Journal, 137, 568-578, 2008.

Hayden, J. G., O'Connell, J., P. *A Generalized Method for Predicting Second Virial Coefficients*. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., 14, Nº. 3, 1975.

Hickman, D. A., Schmidt, L. D. *Production of Syngas by Direct Catalytic Oxidation of Methane*. Science, 259, 343-346, 1993.

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

Hotza, D., Da Costa, J. C. D. *Fuel cells development and hydrogen production from renewable resources in Brazil*. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 4915-4935, 2008.

Hou, W., Su, H., Hu, Y., Chu, J. *Modeling, Simulation and Optimization of a Whole Industrial Catalytic Naphtha Reforming Process on Aspen Plus Platform*. Chinese J. Chem. Eng., 14(5), 584-591, 2006.

Hou, W., Su, H., Mu, S., Chu, J. *Multiobjective Optimization of the Industrial Naphtha Catalytic Reforming Process*. Chin. J. Chem. Eng., 15(1), 75-80, 2007.

Huang, L., Xie, J., Chen, R., Chu, D., Chu, W., Hsu, A. T. *Effect of iron on durability of nickel-based catalysts in auto-thermal reforming of ethanol for hydrogen production*. Int. J. of Hydrogen Energy (2008), doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.062.

Iglesias-Silva, G. A., Hall, K. R. *An Equation for Prediction and/or Correlation of Second Virial Coefficients*. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 1968-1974, 2001.

Intergovernmental Panel of Climate Change (IPCC), Second Assessment Report; 1996.

Jankhah, S., Abatzoglou, N., Gitzhofer, F. *Thermal and catalytic dry reforming and cracking of ethanol for hydrogen and carbon nanofilaments production*. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 4769-4779, 2008.

Jones, G., Jakobsen, J. G., Shim, S. S., Kleis, J., Andersson, M. P., Rossmeisl, J., Abild-Pedersen, F., Bligaard, T., Helveg, S., Hinnemann, B., Rostrup-Nielsen, J. R., Chorkendorff, I., Sehested, J., Nørskov, J. K. *First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts*. Journal of Catalysis, 259, 147-160, 2008.

Korea thermophysical properties Data Bank. Disponível em: <www.cheric.org/kdb/> [Acessado em Novembro/2008].

Kugai, J., Subramani, V., Song, C., Engelhard, M. H., Chin, Y. –H. *Effects of nanocrystalline CeO_2 supports on the properties and performance of Ni–Rh bimetallic catalyst for oxidative steam reforming of ethanol*. Journal of Catalysis, 238, 430-440, 2006.

Lee, J. Y., Kim, Y. H., Hwang, K. S. *Application of a fully thermally coupled distillation column for fractionation process in naphtha reforming plant*. Chemical Engineering and Processing, 43, 495-501, 2004.

Li, A., Lim, C. J., Grace, J. R. *Staged-separation membrane reactor for steam methane reforming*. Chemical Engineering Journal, 138, 452-459, 2008.

Li, B., Maruyama, K., Nurunnabi, M., Kunimori, K., Tomishige, K. *Temperature profiles of alumina-supported noble metal catalysts in autothermal reforming of methane*. Applied Catalysis, 275, 157-172, 2004.

Liguras, D. K., Kondarides, D. I., Verykios, X. E. *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of ethanol over supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 43, 345-354, 2003.

Mazzieri, V. A., Pieck, C. L., Vera, C. R., Yori, J. C., Grau, J. M. *Analysis of coke deposition and study of the variables of regeneration and rejuvenation of naphtha reforming trimetallic catalysts*. Catalysis Today, 133-135, 870-878, 2008.

Melo, F., Morlanés, N. *Naphtha steam reforming for hydrogen production*. Catalysis Today, 107-108, 458-466, 2005.

Meng, L., Duan, Y. Y. *An extended correlation for second virial coefficients of associated and quantum fluids*. Fluid Phase Equilibria, 258, 29-33, 2007.

Meng, L., Duan, Y. Y. *Prediction of the second cross virial coefficients of nonpolar binary mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 238, 229-238, 2005.

Meng, L., Duan, Y. Y., Li, L. *Correlations for second and third virial coefficients of pure fluids*. Fluid Phase Equilibria, 226, 109-120, 2004.

Meng, L., Duan, Y. Y., Wang, X. D. *Binary interaction parameter k_{ij} for calculating the second cross-virial coefficients of mixtures*. Fluid Phase Equilibria, 260, 354–358, 2007.

Mostafazadeh, A. K., Rahimpour, M. R. *A membrane catalytic bed concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation*. Chemical Engineering and Processing, (2008), doi:10.1016/j.cep.2008.08.003.

Muradov, N., Smith, F., T-Raissi, A. *Hydrogen production by catalytic processing of renewable methane-rich gases*. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 2023-2035, 2008.

O'Connell, J. P., Prausnitz, J. M. *Empirical correlation of second virial coefficients for vapor-liquid equilibrium calculations*. Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 6, 245-250, 1967.

O'Connor, A. M., Schuurman, Y., Ross, J. R. H., Mirodatos, C. *Transient studies of carbon dioxide reforming of methane over Pt/ZrO_2 and Pt/Al_2O_3*. Catalysis Today, 115, 191-198, 2006.

Oh, S. K., Campbell, S. W. *A group contribution model for thermodynamic and transport properties of dilute gases*. Fluid Phase Equilibria, 129, 69-88, 1997.

Oh, S. K., Sim, C. H. *An Extension of the Group Contribution Model for Thermodynamic and Transport Properties of Dilute Gases*. Korean J. Chem. Eng., 19(5), 843-862, 2002.

Pedernera, M. N., Piña, J., Borio, D. O. *Kinetic evaluation of carbon formation in a membrane reactor for methane reforming*. Chemical Engineering Journal, 134, 138-144, 2007.

Pistonesi, C., Juan, A., Irigoyen, B. Amadeo, N. *Theoretical and experimental study of methane steam reforming reactions over nickel catalyst*. Applied Surface Science, 253, 4427-4437, 2007.

Pitzer, K. S., Curl, R. F., Jr. *The Volumetric and Thermodynamic Properties of Fluids. III. Empirical Equation for the Second Virial Coefficient*. J. Am. Chem. Soc., 79, 2369-2370, 1957.

Plyasunov, A. V., Shock, E. L., Wood, R. H. *Second Cross Virial Coefficients for Interactions Involving Water. Correlations and Group Contribution Values*. J. Chem. Eng. Data, 48, 1463-1470, 2003.

Prausnitz, J. M., Lichtenthaler, R. N., De Azevedo, E. G. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 2ª ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.

Rabenstein, G., Hacker, V. *Hydrogen for fuel cells from ethanol by steam-reforming, partial-oxidation and combined auto-thermal reforming: A thermodynamic analysis*. Journal of Power Sources (2008), doi:10.1016/j.jpowsour.2008.08.010.

Reid, R. C., Prausnitz, J. M., Poling, B. E. *The properties of gases and liquids*. 4th edition. McGraw-Hill, 1987.

Rossi, C. C. R. S., Alonso, C. G., Antunes, O. A. C., Guirardello, R., Cardozo-Filho, L. *Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production*. International Journal of Hydrogen Energy (2008), doi:10.1016/j.ijhydene.2008.09.071.

Rostrup-Nielsen, J.R. *Equilibria of decomposition reactions of carbon monoxide and methane over nickel catalysts*. Journal of Catalysis, 27, 343, 1972.

Seo, Y. –S., Shirley, A., Kolaczkowski, S. T. *Evaluation of thermodynamically favorable operation conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies*. Journal of Power Sources, 108, 213-225, 2002.

Simeone, M., Salemme, L., Scognamiglio, D. Allouis, C., Volpicellia, G. *Effect of water addition and stoichiometry variations on temperature profiles in an autothermal methane reforming reactor with Ni catalyst*. International Journal of Hydrogen Energy, 33, 1252-1261, 2008.

Smith, J. M., Van Ness, H. C., Abbott, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5ª ed. Rio de Janeiro, LTC, 2000.

Software ScanIt. Disponível em: <www.amsterchem.com/scanit.html> [Acessado em Novembro/2008].

Taskar, U., Riggs, J. B. *Modeling and Optimization of a Semiregenerative Catalytic Naphtha Reformer*. AIChE Journal, 43(3), 740-753, 1997.

Truong, L. V. -A., Abatzoglou, N. *A H_2S reactive adsorption process for the purification of biogas prior to its use as a bioenergy vector*. Biomass and Bioenergy, 29, 142-151, 2005.

Tsang, S. C., Claridge, J. B., Green, M. L. H. *Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas*. Catalysis Today, 23, 3-15, 1995.

Tsonopoulos, C. *An empirical correlation of second virial coefficients*. AIChE Journal, 20, 263-272, 1974.

Tsonopoulos, C. *Second virial coefficients of polar haloalkanes-2002*. Fluid Phase Equilibria, 211, 35-49, 2003.

Tsonopoulos, C., Heidman, J. L. *From the virial to the cubic equation of state*. Fluid Phase Equilibria, 57, 261-276, 1990.

Van Geem, K. M., Hudebine, D., Reyniers, M. F., Wahl, F., Verstraete, J. J., Marin, G. B. *Molecular reconstruction of naphtha steam cracking feedstocks based on commercial indices*. Computers and Chemical Engineering, 31, 1020-1034, 2007.

Vasudeva, K., Mitra, N., Umasankar, P., Dhingra, S. C. *Steam reforming of ethanol for hydrogen production: thermodynamic analysis*. Int. J. Hydrogen Energy, 21, 13-18, 1996.

Xu, J., Froment, G. F. *Methane steam reforming, methanation and water-gas shift I: intristic kinetics*. AIChE Journal, 35, 88-96, 1989.

Youn, M. H., Seo, J. G., Park, S., Jung, J. C., Park, D. R., Song, I. K. *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni catalysts supported on ZrO_2: Effect of preparation method of ZrO_2 support*. International Journal of Hydrogen Energy (2008), doi:10.1016/j.ijhydene.2008.10.017.

Youn, M. H., Seo, J. G., Park, S., Park, D. R., Jung, J. C., Kim, P., Song, I. K. *Hydrogen production by auto-thermal reforming of ethanol over Ni-Ti-Zr metal oxide catalysts*. Renewable Energy, 34, 731-735, 2009.

Zhu, J., Zhang, D., King, K. D. *Reforming of CH_4 by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses*. Fuel, 80, 899-905, 2001.

APÊNDICE A. ESPÉCIES QUÍMICAS PRESENTES NAS REAÇÕES DE REFORMA DO METANO, DO ETANOL E DA NAFTA

O Apêndice A apresenta as tabelas relacionadas às espécies químicas que foram consideradas na realização dos cálculos para a análise termodinâmica do metano, etanol e nafta. A Tabela A.1 apresenta a composição química da nafta petroquímica utilizada como alimentação da reforma da nafta. Essa composição foi fornecida por uma empresa reconhecida da área petroquímica que utiliza a nafta como matéria-prima para a produção de aromáticos. A Tabela A.2 apresenta a composição química do gás de reciclo, dada por Hou *et al*. (2006), contendo o hidrogênio necessário para diminuir a deposição de carbono na reforma da nafta. A Tabela A.3, por sua vez, apresenta todas as espécies utilizadas neste trabalho divididas em grupos e subgrupos, de acordo com a reforma em que cada espécie está presente.

Tabela A.1 Composição da nafta utilizada neste trabalho (dados fornecidos por uma empresa que atua na área petroquímica).

Grupo	Subgrupo	Número de carbonos	Espécie	Fração Mássica (%)	Espécie representante
Componentes leves	Parafinas (P_5 a P_8)	5	*n*-pentano	0,02	*n*-pentano
		6	Isoparafinas C_6 *n*-hexano	0,99 2,10	*n*-hexano
		7	Parafinas C_7 Isoparafinas C_7	9,13 7,31	*n*-heptano
		8	Parafinas C_8 Isoparafinas C_8	9,54 9,67	*n*-octano
	Naftênicos (N_5 a N_8)	5	Ciclopentano	0,03	Ciclopentano
		6	Metil-ciclopentano Ciclohexano	1,78 2,63	Ciclohexano
		7	Metil-ciclohexano Dimetil-ciclopentano Etil-ciclopentano	9,53 4,73 0,88	Metil-ciclohexano
		8	Dimetil-ciclohexano Trimetil-ciclopentano Metil-etil-ciclopentano Etil-ciclohexano	8,83 2,90 1,79 2,42	1,1-dimetil-ciclohexano
	Aromáticos (A_6 e A_7)	6	Benzeno	0,46	Benzeno
		7	Tolueno	3,89	Tolueno
Componentes pesados	Parafinas (P_9 a P_{11})	9	Parafinas C_9 Isoparafinas C_9	2,17 5,81	*n*-nonano
		10	Parafinas C_{10} Isoparafinas C_{10}	0,10 0,88	*n*-decano
		11	Parafinas C_{11} Isoparafinas C_{11}	0,02 0,01	*n*-undecano
	Naftênicos (N_9 e N_{10})	9	Naftênicos C_9 Trimetil-ciclohexano Metil-etil-ciclohexano	1,85 3,56 0,42	*n*-propil-ciclohexano
		10	Naftênicos C_{10}	0,18	*desconsiderado*
	Aromáticos (A_8 a A_{10})	8	*o*-xileno	1,11	*o*-xileno
			m-xileno	2,61	*m*-xileno
			p-xileno	0,97	*p*-xileno
			Etil-benzeno	0,96	Etil-benzeno
		9	Aromáticos C_9	0,61	Cumeno
		10	Aromáticos C_{10}	0,06	*desconsiderado*
Outros		12+	C_{12+}	0,05	*desconsiderado*

Tabela A.2 Composição da nafta utilizada neste trabalho (dados fornecidos por uma empresa que atua na área petroquímica).

Espécie	Fórmula	Fração molar (%)
Hidrogênio	H_2	88,49
Metano	CH_4	2,95
Etano	C_2H_6	2,80
Propano	C_3H_8	2,94
Butano	C_4H_{10}	2,06
Pentano	C_5H_{12}	0,76

Tabela A.3 Espécies químicas presentes nas reações de reforma do metano, etanol e nafta (consideradas nesta dissertação).

Grupo	Subgrupo	Fórmula	Espécie
Espécies inorgânicas	Espécies simples	H_2	Hidrogênio
		O_2	Oxigênio
		N_2	Nitrogênio
	Outras espécies inorgânicas	H_2O	Água
		CO	Monóxido de carbono
		CO_2	Dióxido de carbono
	Carbono	$C_{(s)}$	Carbono sólido
Gases de craqueamento		CH_4	Metano
		C_2H_4	Eteno ou Etileno
		C_2H_6	Etano
		C_3H_8	Propano
		C_4H_{10}	Butano
Espécies orgânicas oxigenadas		CH_3CHO	Acetaldeído ou Etanal
		C_2H_5OH	Etanol
		$CH_3CO_2C_2H_5$	Acetato de etila
		$C_2H_5OC_2H_5$	Éter etílico ou Éter dietílico
Reformado leve	Parafinas e iso-parafinas (P_5 a P_8)	C_5H_{12}	Pentano
		C_6H_{14}	Hexano
		C_7H_{16}	Heptano
		C_8H_{18}	Octano
	Naftênicos (N_5 a N_8)	C_5H_{10}	Ciclopentano
		C_6H_{12}	Ciclohexano
		C_7H_{14}	Metil-ciclohexano
		C_8H_{16}	1,1-dimetil-ciclohexano
	Aromáticos (A_6 a A_7)	C_6H_6	Benzeno
		C_7H_8	Tolueno
Reformado pesado	Parafinas e iso-parafinas (P_9 a P_{11})	C_9H_{20}	Nonano
		$C_{10}H_{22}$	Decano
		$C_{11}H_{24}$	Undecano
	Naftênicos (N_9)	C_9H_{18}	n-propil-ciclohexano
	Aromáticos (A_8 a A_9)	C_8H_{10}	o-xileno
		C_8H_{10}	m-xileno
		C_8H_{10}	p-xileno
		C_8H_{10}	Etil -benzeno
		C_9H_{12}	Cumeno

APÊNDICE B. TABELAS RELATIVAS ÀS VALIDAÇÕES DOS RESULTADOS DAS REAÇÕES DE REFORMA DO METANO

As tabelas deste apêndice contêm dados experimentais e simulados de outros autores da literatura juntamente dos dados resultantes das simulações deste trabalho. Para a extração dos dados disponibilizados em forma de gráficos, foi utilizado o "software" ScanIt.. Foram utilizados os trabalhos de Zhu *et al*. (2001) para o sistema de reforma oxidativa do metano e de Ayabe *et al*. (2003) para a reforma autotérmica.

LISTA DE TABELAS

Tabela B.1 *Comparação entre os resultados simulados para o sistema de reforma oxidativa do metano através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Zhu et al. (2001). As simulações foram realizadas com deposição de coque.* *122*

Tabela B.2 *Comparação entre os resultados simulados para a reforma autotérmica do metano através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Ayabe et al. (2003).* *122*

Tabela B.1 Comparação entre os resultados simulados para o sistema de reforma oxidativa do metano através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Zhu *et al*. (2001). As simulações foram realizadas com deposição de coque.

Condições operacionais	Espécies	$O_2/CH_4 = 0,5$		$O_2/CH_4 = 1,0$		$O_2/CH_4 = 1,5$	
		Este trabalho (ML)	Liter.	Este trabalho (ML)	Liter.	Este trabalho (ML)	Liter.
Zhu *et al.* (2001) T = 873 K *P* = 1 atm	CH_4	0,214	0,156	0,060	0,023	0,005	0,000
	H_2O	0,107	0,078	0,237	0,198	0,409	0,401
	CO	0,155	0,200	0,118	0,148	0,062	0,063
	CO_2	0,107	0,078	0,195	0,175	0,270	0,268
	H_2	0,417	0,488	0,390	0,456	0,254	0,268

Tabela B.2 Comparação entre os resultados simulados para a reforma autotérmica do metano através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Ayabe *et al*. (2003).

Condições operacionais				Variável	573 K		673 K		773 K		873 K		973 K		1073 K	
Ayabe *et al.* (2003) *P* = 1 atm					Este trabalho (ML)	Liter.	Este trabalho (ML)	Liter.	Este trabalho (ML)	Liter.	Este trabalho (ML)	Liter.	Este trabalho (ML)	Liter.	Este trabalho (ML)	Liter.
CH_4	H_2O	O_2	N_2													
1	2,5	0,1	2,4	Conv. CH_4 (%)	11,53	11,8	25,38	26,1	49,92	50,1	82,09	81,6	98,13	97,2	99,85	99,7
1	2,5	0,1	2,4	Seletividade $\frac{H_2}{(CO+CO_2)}$	2,26	2,27	3,18	3,15	3,44	3,40	3,34	3,32	3,20	3,20	3,13	3,11
1	2,5	0,3	2,2		1,10	1,11	2,22	2,21	2,84	2,83	2,95	2,93	2,88	2,88	2,80	2,79
1	2,5	0,5	2		0,69	0,67	1,66	1,67	2,38	2,37	2,60	2,58	2,55	2,54	2,47	2,46
1	2,5	1	1,5		0,30	0,32	0,91	0,94	1,55	1,55	1,77	1,77	1,72	1,73	1,65	1,65

APÊNDICE C. TABELAS RELATIVAS ÀS VALIDAÇÕES DOS RESULTADOS DAS REAÇÕES DE REFORMA DO ETANOL

As tabelas deste apêndice contêm dados experimentais e simulados de outros autores da literatura juntamente dos dados resultantes das simulações deste trabalho. Para a extração dos dados disponibilizados em forma de gráficos, foi utilizado o "software" ScanIt. Foram utilizados os trabalhos de Fishtik *et al*. (2000), Rossi *et al*. (2008) e Rabenstein e Hacker (2008) para a reforma a vapor do etanol, Jankhah *et al*. (2008) para a reforma seca e Kugai *et al*. (2006) para os sistemas de reforma oxidativa e autotérmica.

LISTA DE TABELAS

Tabela C.1 *Comparação entre os resultados simulados para a reforma a vapor do etanol através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Fishtik et al. (2000) e Rossi et al. (2008). Simulações realizadas sem deposição de coque (SC) e com deposição de coque (CC).* *124*

Tabela C.2 *Comparação entre os resultados simulados para a reforma a vapor do etanol através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Rabenstein e Hacker (2008). Simulações realizadas sem deposição de coque (SC) e com deposição de coque (CC).* *125*

Tabela C.3 *Comparação entre os resultados simulados para a reforma seca do etanol através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Jankhah et al. (2008). Simulações realizadas sem deposição de coque (SC) e com deposição de coque (CC).* *126*

Tabela C.4 *Comparação entre os resultados simulados para a reforma oxidativa e reforma autotérmica do etanol através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Kugai et al. (2006). Simulações realizadas sem deposição de coque.* *126*

Tabela C.1 Comparação entre os resultados simulados para a reforma a vapor do etanol através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Fishtik *et al*. (2000) e Rossi *et al*. (2008). Simulações realizadas sem deposição de coque (SC) e com deposição de coque (CC).

Condições operacionais	Espécies	500 K			600 K			700 K			800 K			900 K			1000 K		
		Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.
		SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC	
Fishtik *et al.* (2000) $H_2O/C_2H_5OH = 1$ $P = 1$ atm	CH_4	0,496	0,322	0,594	0,478	0,266	0,556	0,426	0,158	0,459	0,323	0,064	0,325	0,173	0,020	0,212	0,063	0,006	0,176
	H_2O	0,328	0,646	0,297	0,304	0,602	0,279	0,245	0,515	0,226	0,163	0,396	0,147	0,088	0,269	0,054	0,037	0,166	0,008
	CO	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,011	0,001	0,006	0,066	0,013	0,030	0,191	0,057	0,103	0,286	0,138	0,160
	CO_2	0,168	0,006	0,105	0,173	0,012	0,113	0,181	0,024	0,133	0,160	0,046	0,147	0,085	0,061	0,121	0,026	0,052	0,089
	H_2	0,008	0,026	0,012	0,044	0,119	0,061	0,137	0,300	0,180	0,288	0,480	0,352	0,463	0,590	0,515	0,588	0,638	0,576
Rossi *et al.* (2008) $H_2O/C_2H_5OH = 1$ $P = 1$ atm	CH_4	0,496	0,322	0,493	0,478	0,266	0,480	0,426	0,158	0,431	0,323	0,064	0,361	0,173	0,020	0,291	0,063	0,006	0,232
	H_2O	0,328	0,646	0,326	0,304	0,602	0,309	0,245	0,515	0,246	0,163	0,396	0,162	0,088	0,269	0,082	0,037	0,166	0,037
	CO	0,000	0,000	0,000	0,001	0,000	0,000	0,011	0,001	0,000	0,066	0,013	0,012	0,191	0,057	0,030	0,286	0,138	0,060
	CO_2	0,168	0,006	0,169	0,173	0,012	0,174	0,181	0,024	0,187	0,160	0,046	0,202	0,085	0,061	0,207	0,026	0,052	0,194
	H_2	0,008	0,026	0,015	0,044	0,119	0,042	0,137	0,300	0,132	0,288	0,480	0,266	0,463	0,590	0,393	0,588	0,638	0,478

Tabela C.2 Comparação entre os resultados simulados para a reforma a vapor do etanol através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Rabenstein e Hacker (2008). Simulações realizadas sem deposição de coque (SC) e com deposição de coque (CC).

Condições operacionais	H_2O/C_2H_5OH	Espécies	473 K			673 K			873 K			1073 K			1273 K		
			Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.
			SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC	
Rabenstein e Hacker (2008) $P = 1$ atm	3	CH_4	0,298	0,912	0,749	0,245	0,304	0,475	0,077	0,021	0,090	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000
		CO	0,000	0,000	0,000	0,003	0,002	0,004	0,088	0,058	0,118	0,183	0,192	0,224	0,203	0,251	0,255
		CO_2	0,101	0,024	0,227	0,125	0,078	0,243	0,123	0,135	0,161	0,066	0,091	0,078	0,047	0,059	0,059
		H_2	0,006	0,063	0,016	0,135	0,615	0,267	0,470	0,786	0,616	0,564	0,716	0,690	0,547	0,689	0,686
	0,5	$C_{(S)}$ (mol)	—	0,997	0,810	—	1,279	0,797	—	1,531	0,992	—	0,974	—	—	0,610	0,492
	1	$C_{(S)}$ (mol)	—	0,992	0,698	—	1,279	0,619	—	1,442	0,746	—	0,771	0,130	—	0,303	0,000
	1,5	$C_{(S)}$ (mol)	—	0,988	0,570	—	1,279	0,429	—	1,360	0,500	—	0,616	0,000	—	0,155	0,000
	2	$C_{(S)}$ (mol)	—	0,985	0,436	—	1,279	0,233	—	1,284	0,243	—	0,498	0,000	—	0,094	0,000
	2,5	$C_{(S)}$ (mol)	—	0,983	0,296	—	1,279	0,038	—	1,214	0,000	—	0,408	0,000	—	0,065	0,000
	3	$C_{(S)}$ (mol)	—	0,981	0,151	—	1,279	0,000	—	1,149	0,000	—	0,339	0,000	—	0,048	0,000

Tabela C.3 Comparação entre os resultados simulados para a reforma seca do etanol através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Jankhah *et al*. (2008). Simulações realizadas sem deposição de coque (SC) e com deposição de coque (CC).

Condições operacionais	Espécies	523 K			623 K			723 K			823 K			923 K			1023 K			1123 K		
		Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.	Este trabalho		Liter.
		SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC		SC	CC	
Jankhah *et al.* (2008) $CO_2/C_2H_5OH = 1$ $P = 1$ atm	CH_4	1,497	0,295	0,575	1,478	0,288	0,606	1,385	0,204	0,513	1,116	0,104	0,373	0,644	0,041	0,202	0,250	0,014	0,109	0,085	0,004	0,031
	H_2O	0,003	2,351	1,870	0,023	2,157	1,630	0,081	1,869	1,400	0,167	1,467	1,070	0,181	1,039	0,699	0,102	0,686	0,295	0,043	0,439	0,078
	CO	0,008	0,000	0,000	0,068	0,002	0,000	0,310	0,027	0,031	0,933	0,168	0,249	1,893	0,594	0,979	2,602	1,287	2,100	2,873	1,938	2,72
	CO_2	1,494	0,324	0,575	1,455	0,420	0,684	1,305	0,552	0,777	0,950	0,682	0,855	0,463	0,683	0,699	0,148	0,513	0,295	0,042	0,311	0,078
	H_2	0,002	0,058	0,031	0,022	0,266	0,187	0,148	0,722	0,560	0,600	1,325	1,200	1,531	1,878	1,940	2,397	2,287	2,53	2,786	2,552	2,84
	$C_{(S)}$	—	2,380	1,870	—	2,289	1,730	—	2,216	1,660	—	2,045	1,550	—	1,681	1,150	—	1,186	0,497	—	0,746	0,124

Tabela C.4 Comparação entre os resultados simulados para a reforma oxidativa e reforma autotérmica do etanol através do método dos Multiplicadores de Lagrange e os dados de equilíbrio de Kugai *et al*. (2006). Simulações realizadas sem deposição de coque.

Condições operacionais	Espécies	623 K		673 K		723 K		773 K		823 K		873 K	
		Este trabalho	Liter.	Este trabalho	Liter.	Este trabalho	Liter.	Este trabalho	Liter.	Este trabalho	Liter.	Este trabalho	Liter.
Kugai *et al.* (2006) $H_2O/C_2H_5OH = 4$ $O_2/C_2H_5OH = 0,4$ $P = 1$ atm	CH_4	0,472	0,430	0,372	0,324	0,270	0,222	0,177	0,131	0,101	0,069	0,046	0,022
	CO	0,002	0,000	0,006	0,007	0,015	0,018	0,033	0,036	0,062	0,069	0,099	0,106
	CO_2	0,329	0,324	0,315	0,306	0,297	0,288	0,273	0,262	0,244	0,233	0,212	0,204
	H_2	0,197	0,241	0,307	0,354	0,418	0,463	0,516	0,561	0,592	0,623	0,644	0,660

APÊNDICE D. TABELAS COM OS RESULTADOS DETALHADOS DAS SIMULAÇÕES PARA AS REFORMAS DO METANO

As tabelas deste apêndice contêm os dados detalhados relativos às simulações conduzidas para os sistemas de reforma do metano.

LISTA DE TABELAS

Tabela D.1 *Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reação de decomposição do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.1-a (O_2/CH_4 = 0, P = 1 atm).* *128*

Tabela D.2 *Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.1-b (O_2/CH_4 = 0,5, P = 1 atm).* *128*

Tabela D.3 *Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.1-c (O_2/CH_4 = 1, P = 1 atm).* *129*

Tabela D.4 *Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.1-d (O_2/CH_4 = 2, P = 1 atm).* *129*

Tabela D.5 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma oxidativa do metano: dados referentes à Figura 4.2 (O_2/CH_4 = 0,5, P = 1 atm).* *130*

Tabela D.6 *Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do metano: dados referentes à Figura 4.3. Condições: (Curva 1) 673 K e 1 atm; (Curva 2) 1273 K e 1 atm; (Curva 3) 673 K e 10 atm; (Curva 4) 1273 K e 10 atm.* *130*

Tabela D.7 *Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.4-a (H_2O:O_2:CH_4 = 1:0:1, P = 1 atm).* *131*

Tabela D.8 *Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.4-b (H_2O:O_2:CH_4 = 2:0:1, P = 1 atm).* *131*

Tabela D.9 *Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.4-c (H_2O:O_2:CH_4 = 2:0:1, P = 1 atm).* *132*

Tabela D.10 *Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.4-d (H_2O:O_2:CH_4 = 2:0,5:1, P = 1 atm)*..... *132*

Tabela D.11 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma a vapor do metano: dados referentes à Figura 4.5 (H_2O/CH_4 = 1, P = 1 atm).* *133*

Tabela D.12 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do metano: dados referentes à Figura 4.6 (H_2O:O_2:CH_4 = 1:0,5:1, P = 1 atm).* *133*

Tabela D.13 *Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano: dados referentes à Figura 4.7. Condições: [H_2O/CH_4 = 2] (Curva 1) 673 K, 1 atm; (Curva 2) 1273 K, 1 atm; (Curva 3) 673 K, 10 atm; (Curva 4) 1273 K, 10 atm; [H_2O/CH_4 = 1] (Curva 5) 1273 K, 1 atm.* *134*

Tabela D.1 Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reação de decomposição do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.1-a ($O_2/CH_4 = 0$, $P = 1$ atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)			Conversão (%)
	CH_4	H_2	$C_{(s)}$	
373	0,99923	0,00155	$3,87\times10^{-4}$	0,03874
473	0,98935	0,0213	0,00535	0,53539
573	0,94105	0,11789	0,03037	3,03685
673	0,81243	0,37515	0,10349	10,34936
773	0,59812	0,80375	0,25147	25,14685
873	0,36537	1,26926	0,4648	46,48028
973	0,19436	1,61129	0,67454	67,45408
1073	0,09964	1,80072	0,81878	81,87775
1173	0,05329	1,89343	0,89882	89,88195
1273	0,03067	1,93866	0,94048	94,04844

Tabela D.2 Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.1-b ($O_2/CH_4 = 0,5$, $P = 1$ atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)							Conversão (%)
	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	O_2	$C_{(s)}$	
373	0,251588	0,498139	$6,35\times10^{-10}$	0,00146	0,000803	$3,23\times10^{-58}$	0,494974	49,78872
473	0,247142	0,490459	$3,77\times10^{-7}$	0,003818	0,011447	$3,82\times10^{-46}$	0,496161	50,38258
573	0,213965	0,46089	$2,52\times10^{-5}$	0,007531	0,063133	$2,83\times10^{-38}$	0,534596	55,04711
673	0,137936	0,395304	0,000542	0,014722	0,179405	$1,11\times10^{-32}$	0,639775	67,56661
773	0,060928	0,310587	0,005652	0,028857	0,315461	$1,92\times10^{-28}$	0,744791	83,70708
873	0,021219	0,227035	0,030959	0,044742	0,425485	$3,71\times10^{-25}$	0,721077	93,89353
973	0,006693	0,153593	0,092532	0,045835	0,508612	$1,31\times10^{-22}$	0,570568	98,01862
1073	0,001992	0,098314	0,170939	0,032704	0,567025	$1,31\times10^{-20}$	0,385543	99,40472
1173	0,000598	0,062083	0,233224	0,019212	0,604185	$5,34\times10^{-19}$	0,241803	99,82074
1273	0,000194	0,039996	0,272033	0,010717	0,626542	$1,14\times10^{-17}$	0,151497	99,94182

Tabela D.3 Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.1-c (O_2/CH_4 = 1, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)							Conversão (%)
	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	O_2	$C_{(s)}$	
373	0,029418	0,646803	$3,11\times10^{-9}$	0,029544	0,000252	$5,51\times10^{-57}$	0,832943	91,66499
473	0,042854	0,633571	$1,36\times10^{-6}$	0,045116	0,004526	$4,07\times10^{-45}$	0,75692	88,15877
573	0,046467	0,606403	$7,2\times10^{-5}$	0,061074	0,029286	$2,27\times10^{-37}$	0,704613	87,24524
673	0,035294	0,545936	0,001203	0,083293	0,097202	$7,24\times10^{-32}$	0,664325	90,10994
773	0,01798	0,454778	0,009591	0,113135	0,199902	$1,03\times10^{-27}$	0,592534	94,79329
873	0,006508	0,360425	0,04218	0,13637	0,301903	$1,86\times10^{-24}$	0,451959	98,07256
973	0,00169	0,288863	0,108107	0,135974	0,376677	$8,46\times10^{-22}$	0,265169	99,49484
1073	0,000311	0,252727	0,176474	0,11894	0,413732	$1,63\times10^{-19}$	0,113377	99,90679
1173	$4,82\times10^{-5}$	0,245061	0,218261	0,101705	0,421574	$1,71\times10^{-17}$	0,040051	99,98554
1273	$8,1\times10^{-6}$	0,24952	0,23999	0,088583	0,417141	1×10^{-15}	0,014271	99,99757

Tabela D.4 Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.1-d (O_2/CH_4 = 2, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)							Conversão (%)
	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	O_2	$C_{(s)}$	
373	$3,54\times10^{-9}$	0,666664	$3,5\times10^{-10}$	0,333001	$2,59\times10^{-6}$	$5,5\times10^{-53}$	0,000996	100
473	$7,92\times10^{-9}$	0,666608	$1,23\times10^{-7}$	0,333029	$5,83\times10^{-5}$	$2,7\times10^{-41}$	0,000912	100
573	$3,97\times10^{-9}$	0,666323	$4,19\times10^{-6}$	0,33317	0,000343	$1,99\times10^{-33}$	0,000479	100
673	$1,33\times10^{-10}$	0,666072	$2,41\times10^{-5}$	0,333285	0,000595	$2,87\times10^{-27}$	$7,17\times10^{-5}$	100
773	$2,05\times10^{-12}$	0,666063	$5,82\times10^{-5}$	0,333273	0,000603	$2,41\times10^{-22}$	$7,69\times10^{-6}$	100
873	$5,6\times10^{-14}$	0,666105	0,000104	0,333229	0,000562	$1,83\times10^{-18}$	$1,14\times10^{-6}$	100
973	$2,64\times10^{-15}$	0,666156	0,000156	0,333177	0,000511	$2,44\times10^{-15}$	$2,26\times10^{-7}$	100
1073	$1,9\times10^{-16}$	0,666208	0,000208	0,333125	0,000459	$9,2\times10^{-13}$	$5,63\times10^{-8}$	100
1173	$1,92\times10^{-17}$	0,666256	0,000256	0,333077	0,000411	$1,33\times10^{-10}$	$1,68\times10^{-8}$	100
1273	$2,6\times10^{-18}$	0,666298	0,000298	0,333035	0,000368	$9,18\times10^{-9}$	$5,87\times10^{-9}$	100

Tabela D.5 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma oxidativa do metano: dados referentes à Figura 4.2 (O_2/CH_4 = 0,5, P = 1 atm).

T (K)	Coordenada da reação (mol)			
	$R_{ROM,I}$	$R_{ROM,II}$	$R_{ROM,III}$	$R_{ROM,IV}$
373	$8{,}01\times10^{-4}$	$1{,}30\times10^{-9}$	0,49417	0,00291
473	0,01149	$7{,}56\times10^{-7}$	0,48467	0,00766
573	0,06627	$5{,}29\times10^{-5}$	0,46833	0,01582
673	0,20965	0,00127	0,43013	0,03462
773	0,40668	0,01511	0,33811	0,07717
873	0,52315	0,0891	0,19793	0,12876
973	0,47891	0,27393	0,09166	0,13569
1073	0,33638	0,51078	0,04916	0,09772
1173	0,20636	0,69884	0,03544	0,05757
1273	0,12366	0,81578	0,02783	0,03214

Tabela D.6 Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do metano: dados referentes à Figura 4.3. Condições: (Curva 1) 673 K e 1 atm; (Curva 2) 1273 K e 1 atm; (Curva 3) 673 K e 10 atm; (Curva 4) 1273 K e 10 atm.

O_2/CH_4	Deposição de coque (mol)				Rendimento de hidrogênio (%)			
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4
0	0,31	0,986	0,06	0,733	196,772	199,976	183,464	199,968
0,2	0,46	0,606	0,17	0,445	113,266	198,49	36,988	197,952
0,4	0,591	0,268	0,2	0,205	74,36	193,86	23,59	192,198
0,6	0,676	0,082	0,205	0,073	52,762	177,938	18,268	176,172
0,8	0,7	0,031	0,2	0,03	39,328	152,376	15,126	151,53
1	0,664	0,014	0,189	0,014	30,228	125,144	12,894	124,772
1,2	0,574	0,007	0,172	0,007	23,248	96,906	11,016	96,744
1,4	0,459	0,003	0,151	0,003	18,19	72,146	9,502	72,058
1,6	0,315	$1{,}00\times10^{-3}$	0,121	$1{,}00\times10^{-3}$	13,466	47,098	7,9	47,04
1,8	0,155	0	0,078	0	8,672	23,206	5,964	23,172
2	$1{,}00\times10^{-3}$	0	$1{,}00\times10^{-3}$	0	0,73	0,552	0,718	0,552

Tabela D.7 Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.4-a (H_2O:O_2:CH_4 = 1:0:1, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)							Conversão (%)
	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	O_2	$C_{(s)}$	
373	0,491459	0,495729	$1,02\times10^{-12}$	$2,2\times10^{-7}$	0,008541	$2,82\times10^{-60}$	0,008614	0,861447
473	0,450953	0,475438	$8,44\times10^{-9}$	$1,93\times10^{-5}$	0,049086	$1,95\times10^{-47}$	0,051536	5,157679
573	0,350944	0,424806	$2,85\times10^{-6}$	0,000332	0,149722	$4,27\times10^{-39}$	0,174378	17,51648
673	0,205038	0,347997	0,000152	0,002185	0,299484	$3,1\times10^{-33}$	0,411734	41,8364
773	0,082765	0,272351	0,002546	0,008243	0,436266	$7,73\times10^{-29}$	0,678934	71,5959
873	0,026243	0,206885	0,018056	0,01909	0,529994	$1,99\times10^{-25}$	0,759088	90,02629
973	0,00781	0,144368	0,061292	0,024122	0,601727	$8,28\times10^{-23}$	0,632838	96,92413
1073	0,00227	0,093461	0,11993	0,018872	0,655404	$8,88\times10^{-21}$	0,438261	99,09596
1173	0,000677	0,059065	0,168206	0,011534	0,690596	$3,7\times10^{-19}$	0,279308	99,72947
1273	0,00022	0,037946	0,199067	0,006548	0,711944	$7,97\times10^{-18}$	0,177022	99,91222

Tabela D.8 Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.4-b (H_2O:O_2:CH_4 = 2:0:1, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)							Conversão (%)
	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	O_2	$C_{(s)}$	
373	0,327122	0,661697	$1,36\times10^{-12}$	$4,47\times10^{-7}$	0,007454	$6,58\times10^{-60}$	0,011262	1,126366
473	0,297764	0,638131	$1,13\times10^{-8}$	$3,98\times10^{-5}$	0,042763	$4,62\times10^{-47}$	0,066755	6,687948
573	0,226269	0,579607	$3,84\times10^{-6}$	0,000702	0,129886	$1,06\times10^{-38}$	0,218696	22,1126
673	0,125926	0,490948	0,000205	0,004794	0,258682	$8,27\times10^{-33}$	0,477076	49,70413
773	0,047973	0,399769	0,00325	0,01768	0,381041	$2,18\times10^{-28}$	0,685648	78,1133
873	0,014275	0,316873	0,020575	0,036986	0,477417	$5,75\times10^{-25}$	0,650791	93,06065
973	0,00361	0,247163	0,063034	0,046346	0,551393	$2,89\times10^{-22}$	0,4391	98,20772
1073	0,00075	0,20243	0,113372	0,042399	0,59727	$5,02\times10^{-20}$	0,218568	99,62555
1173	0,000137	0,182873	0,147263	0,034987	0,617072	$4,45\times10^{-18}$	0,088317	99,9317
1273	$2,58\times10^{-5}$	0,177873	0,164204	0,028972	0,622117	$2,29\times10^{-16}$	0,034042	99,98711

Tabela D.9 Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.4-c (H_2O:O_2:CH_4 = 2:0:1, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)							Conversão (%)
	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	O_2	$C_{(s)}$	
373	0,168396	0,664996	$5,57\times10^{-10}$	0,0017	0,000806	$5,68\times10^{-58}$	0,491031	49,61189
473	0,164936	0,656027	$3,31\times10^{-7}$	0,004454	0,011506	$6,75\times10^{-46}$	0,490506	50,39048
573	0,138191	0,619093	$2,32\times10^{-5}$	0,009538	0,061811	$5,32\times10^{-38}$	0,536966	56,69281
673	0,083275	0,540001	0,00054	0,021367	0,168362	$2,36\times10^{-32}$	0,63934	71,44578
773	0,034413	0,440242	0,005671	0,04425	0,292551	$4,49\times10^{-28}$	0,684385	87,12111
873	0,010972	0,344765	0,029305	0,068451	0,399749	$9,7\times10^{-25}$	0,574426	95,70545
973	0,002808	0,26986	0,08176	0,075594	0,478736	$4,57\times10^{-22}$	0,362931	98,88325
1073	0,000559	0,226347	0,140306	0,066953	0,523374	$8,17\times10^{-20}$	0,169659	99,7768
1173	$9,58\times10^{-5}$	0,210622	0,178014	0,05573	0,53933	$7,72\times10^{-18}$	0,06482	99,9617
1273	$1,73\times10^{-5}$	0,209084	0,196967	0,046983	0,540907	$4,19\times10^{-16}$	0,024164	99,99308

Tabela D.10 Distribuição dos produtos e conversão de metano no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.4-d (H_2O:O_2:CH_4 = 2:0,5:1, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)							Conversão (%)
	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2	O_2	$C_{(s)}$	
373	0,126492	0,748595	$4,66\times10^{-10}$	0,001598	0,000808	$7,15\times10^{-58}$	0,488861	49,52372
473	0,123108	0,739263	$2,79\times10^{-7}$	0,004233	0,011494	$8,58\times10^{-46}$	0,489085	50,60714
573	0,099653	0,69998	$2,05\times10^{-5}$	0,009791	0,060159	$7,17\times10^{-38}$	0,543635	58,45404
673	0,056208	0,618893	0,000499	0,024029	0,158624	$3,49\times10^{-32}$	0,637111	74,73597
773	0,021423	0,518924	0,005147	0,050818	0,272507	$7,19\times10^{-28}$	0,62896	89,72877
873	0,006027	0,42675	0,024953	0,077765	0,37084	$1,73\times10^{-24}$	0,46275	97,0223
973	0,001232	0,363263	0,06384	0,087188	0,436244	$9,97\times10^{-22}$	0,24057	99,38527
1073	0,000186	0,337353	0,100743	0,081064	0,462573	$2,32\times10^{-19}$	0,090376	99,90712
1173	$2,66\times10^{-5}$	0,335097	0,122906	0,071015	0,464893	$2,63\times10^{-17}$	0,030316	99,98669
1273	$4,5\times10^{-6}$	0,340182	0,135818	0,062003	0,459816	$1,54\times10^{-15}$	0,010883	99,99775

Tabela D.11 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma a vapor do metano: dados referentes à Figura 4.5 (H_2O/CH_4 = 1, P = 1 atm).

T (K)	Coordenada da reação (mol)		
	$R_{RVM,I}$	$R_{RVM,II}$	$R_{RVM,III}$
373	0,009	$-3{,}86\times10^{-4}$	$4{,}43\times10^{-7}$
473	0,052	$-4{,}23\times10^{-4}$	$4{,}07\times10^{-5}$
573	0,174	0,00116	$7{,}80\times10^{-4}$
673	0,412	0,00636	0,0062
773	0,679	0,03696	0,02829
873	0,759	0,14126	0,07255
973	0,633	0,33624	0,095
1073	0,438	0,55296	0,07515
1173	0,279	0,71829	0,04607
1273	0,177	0,82212	0,02618

Tabela D.12 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do metano: dados referentes à Figura 4.6 ($H_2O:O_2:CH_4$ = 1:0,5:1, P = 1 atm).

T (K)	Coordenada da reação (mol)			
	$R_{ATM,I}$ (mol)	$R_{ATM,II}$ (mol)	$R_{ATM,III}$ (mol)	$R_{ATM,IV}$ (mol)
373	0,01794	0,49103	-0,01285	0,00509
473	0,01899	0,49051	-0,00559	0,0134
573	-0,07393	0,53697	0,10389	0,02989
673	-0,27868	0,63934	0,3538	0,07327
773	-0,36877	0,68439	0,5556	0,1656
873	-0,14885	0,57443	0,53148	0,26792
973	0,27414	0,36293	0,35176	0,30069
1073	0,66068	0,16966	0,16743	0,26751
1173	0,87036	0,06482	0,06444	0,22288
1273	0,95167	0,02416	0,0241	0,18793

Tabela D.13 Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do metano: dados referentes à Figura 4.7. Condições: [H_2O/CH_4 = 2] (Curva 1) 673 K, 1 atm; (Curva 2) 1273 K, 1 atm; (Curva 3) 673 K, 10 atm; (Curva 4) 1273 K, 10 atm. [H_2O/CH_4 = 1] (Curva 5) 1273 K, 1 atm.

O_2/CH_4	Deposição de coque (mol)					Rendimento de hidrogênio (%)				
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5
0	0,479	0,034	0,072	0,033	0,172	205,995	310,275	257,877	310,59	284,451
0,2	0,561	0,021	0,108	0,021	0,067	146,901	277,986	107,574	277,896	260,508
0,4	0,62	0,013	0,13	0,013	0,033	109,008	245,628	65,205	245,442	231,159
0,6	0,646	0,009	0,141	0,009	0,018	83,508	213,453	46,125	213,276	200,748
0,8	0,633	0,006	0,145	0,006	0,01	65,475	181,596	35,259	181,452	170,364
1	0,583	0,004	0,143	0,004	0,006	52,023	150,135	28,113	150,021	140,373
1,2	0,501	0,002	0,134	0,002	0,003	41,379	119,136	22,89	119,046	110,943
1,4	0,392	$1,00\times10^{-3}$	0,12	$1,00\times10^{-3}$	0,002	32,361	88,647	18,69	88,575	82,179
1,6	0,263	0	0,097	0	$1,00\times10^{-3}$	24,033	58,716	14,913	58,662	54,165
1,8	0,123	0	0,062	0	0	15,243	29,391	10,803	29,358	26,97
2	0	0	0	0	0	0,891	0,711	0,888	0,711	0,651

APÊNDICE E. TABELAS COM OS RESULTADOS DETALHADOS DAS SIMULAÇÕES PARA AS REFORMAS DO ETANOL

As tabelas deste apêndice contêm os dados detalhados relativos às simulações conduzidas para os sistemas de reforma do etanol.

LISTA DE TABELAS

Tabela E.1 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da decomposição do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.8-a (H_2O/C_2H_5OH = 0, P = 1 atm).* *137*

Tabela E.2 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.8-b (H_2O/C_2H_5OH = 1, P = 1 atm).* *137*

Tabela E.3 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.8-c (H_2O/C_2H_5OH = 3, P = 1 atm).* *138*

Tabela E.4 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.8-d (H_2O/C_2H_5OH = 6, P = 1 atm).* *138*

Tabela E.5 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma a vapor do etanol: dados referentes à Figura 4.9 (P = 1 atm).* *139*

Tabela E.6 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol em função da razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH: dados referentes à Figura 4.10 (T = 1273 K, P = 1 atm).* *139*

Tabela E.7 *Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol: dados referentes à Figura 4.11. Condições: (Curva 1) H_2O/C_2H_5OH = 3, 1 atm; (Curva 2) H_2O/C_2H_5OH = 6, 1 atm; (Curva 3) H_2O/C_2H_5OH = 3, 10 atm; (Curva 4) H_2O/C_2H_5OH = 6, 10 atm.* *140*

Tabela E.8 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma seca do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.12-a (CO_2/C_2H_5OH = 1, P = 1 atm).* *140*

Tabela E.9 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma seca do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.12-b (CO_2/C_2H_5OH = 4, P = 1 atm).* *141*

Tabela E.10 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma seca do etanol: dados referentes à Figura 4.13 (P = 1 atm).* *141*

Tabela E.11 *Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma seca do etanol: dados referentes à Figura 4.14. Condições: (Curva 1) CO_2/C_2H_5OH = 1, 1 atm; (Curva 2) CO_2/C_2H_5OH = 4, 1 atm; (Curva 3) CO_2/C_2H_5OH = 4, 10 atm; (Curva 4) CO_2/C_2H_5OH = 4, 10 atm.* *142*

Tabela E.12 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.15-a (O_2/C_2H_5OH = 0,5, P = 1 atm).* *142*

Tabela E.13 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.15-b (O_2/C_2H_5OH = 1, P = 1 atm).* *143*

Tabela E.14 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.15-c (O_2/C_2H_5OH = 1,5, P = 1 atm).* *143*

Tabela E.15 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.15-d (O_2/C_2H_5OH = 3, P = 1 atm).* *144*

Tabela E.16 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma oxidativa do etanol: dados referentes à Figura 4.16 (P = 1 atm).* *144*

Tabela E.17 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH: dados referentes à Figura 4.17 (T = 1273 K, P = 1 atm).* *145*

Tabela E.18 *Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol: dados referentes à Figura 4.18. Condições: (Curva 1) 673 K, 1 atm; (Curva 2) 1273 K, 1 atm; (Curva 3) 673 K, 10 atm; (Curva 4) 1273 K, 10 atm.* *145*

Tabela E.19 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.19-a (H_2O:O_2:C_2H_5OH = 3:0,5:1, P = 1 atm).* *146*

Tabela E.20 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.19-b (H_2O:O_2:C_2H_5OH = 6:0,5:1, P = 1 atm).* *146*

Tabela E.21 *Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do etanol: dados referentes à Figura 4.20 (P = 1 atm).* *147*

Tabela E.22 *Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do etanol: dados referentes à Figura 4.21. Condições: [H_2O/C_2H_5OH = 3] (Curva 1) 673 K, 1 atm; (Curva 2) 1273 K, 1 atm; (Curva 3) 673 K, 10 atm; (Curva 4) 1273 K, 10 atm. [H_2O/C_2H_5OH = 6] (Curva 5) 1273 K, 1 atm.* *147*

Tabela E.1 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da decomposição do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.8-a ($H_2O/C_2H_5OH = 0$, $P = 1$ atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$3{,}53\times10^{-18}$	0,994732	$4{,}58\times10^{-58}$	$1{,}73\times10^{-9}$	0,002634	0,002411	1,001428	$1{,}47\times10^{-17}$	$6{,}77\times10^{-8}$	$1{,}35\times10^{-19}$	$9{,}11\times10^{-31}$	$3{,}31\times10^{-34}$	0,995937
473	$8{,}56\times10^{-16}$	0,986055	$5{,}36\times10^{-46}$	$1{,}03\times10^{-6}$	0,006972	0,034483	0,98973	$8{,}32\times10^{-14}$	$4{,}33\times10^{-7}$	$2{,}67\times10^{-16}$	$9{,}38\times10^{-28}$	$2{,}71\times10^{-30}$	1,003296
573	$2{,}76\times10^{-14}$	0,972172	$4{,}01\times10^{-38}$	$7{,}05\times10^{-5}$	0,013879	0,202122	0,912851	$2{,}18\times10^{-11}$	$1{,}27\times10^{-6}$	$3{,}5\times10^{-14}$	$1{,}3\times10^{-25}$	$2{,}64\times10^{-27}$	1,073197
673	$2{,}37\times10^{-13}$	0,942156	$1{,}66\times10^{-32}$	0,001628	0,028108	0,672068	0,692885	$9{,}09\times10^{-10}$	$1{,}9\times10^{-6}$	$9{,}36\times10^{-13}$	$7{,}31\times10^{-24}$	$1{,}23\times10^{-24}$	1,277376
773	$6{,}7\times10^{-13}$	0,856822	$3{,}19\times10^{-28}$	0,019562	0,061808	1,405002	0,369086	$9{,}43\times10^{-9}$	$1{,}31\times10^{-6}$	$7{,}71\times10^{-12}$	$1{,}95\times10^{-22}$	$3{,}85\times10^{-22}$	1,549542
873	$7{,}63\times10^{-13}$	0,663322	$6{,}52\times10^{-25}$	0,122343	0,107168	2,049506	0,143585	$3{,}37\times10^{-8}$	$4{,}84\times10^{-7}$	$2{,}36\times10^{-11}$	$2{,}46\times10^{-21}$	$1{,}13\times10^{-19}$	1,626903
973	$4{,}56\times10^{-13}$	0,409546	$1{,}93\times10^{-22}$	0,383551	0,103451	2,489268	0,050593	$6{,}27\times10^{-8}$	$1{,}38\times10^{-7}$	$3{,}3\times10^{-11}$	$1{,}58\times10^{-20}$	$5{,}01\times10^{-17}$	1,462404
1073	$1{,}79\times10^{-13}$	0,20077	$1{,}15\times10^{-20}$	0,6888	0,055215	2,762465	0,018383	$8{,}31\times10^{-8}$	$3{,}84\times10^{-8}$	$2{,}68\times10^{-11}$	$6{,}37\times10^{-20}$	$4{,}72\times10^{-14}$	1,237602
1173	$6{,}07\times10^{-14}$	0,082539	$2{,}05\times10^{-19}$	0,877465	0,019998	2,902403	0,007529	$1{,}02\times10^{-7}$	$1{,}25\times10^{-8}$	$1{,}7\times10^{-11}$	$2{,}39\times10^{-19}$	$1{,}4\times10^{-10}$	1,095008
1273	$2{,}15\times10^{-14}$	0,032321	$1{,}68\times10^{-18}$	0,954815	0,006431	2,960557	0,003557	$1{,}28\times10^{-7}$	$5{,}01\times10^{-9}$	$1{,}04\times10^{-11}$	$1{,}1\times10^{-18}$	$1{,}59\times10^{-6}$	1,03519

Tabela E.2 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.8-b ($H_2O/C_2H_5OH = 1$, $P = 1$ atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$3{,}97\times10^{-18}$	1,988331	$1{,}36\times10^{-57}$	$2{,}57\times10^{-9}$	0,005835	0,003224	1,004223	$1{,}1\times10^{-17}$	$5{,}09\times10^{-8}$	$1{,}51\times10^{-19}$	$8{,}56\times10^{-31}$	$2{,}1\times10^{-34}$	0,989943
473	$9{,}6\times10^{-16}$	1,96932	$1{,}58\times10^{-45}$	$1{,}52\times10^{-6}$	0,015339	0,046138	0,99227	$6{,}21\times10^{-14}$	$3{,}25\times10^{-7}$	$2{,}98\times10^{-16}$	$8{,}75\times10^{-28}$	$1{,}71\times10^{-30}$	0,992388
573	$3{,}07\times10^{-14}$	1,93655	$1{,}21\times10^{-37}$	0,000106	0,031672	0,265936	0,898756	$1{,}62\times10^{-11}$	$9{,}38\times10^{-7}$	$3{,}93\times10^{-14}$	$1{,}24\times10^{-25}$	$1{,}65\times10^{-27}$	1,069464
673	$2{,}59\times10^{-13}$	1,858803	$5{,}33\times10^{-32}$	0,002559	0,069319	0,844981	0,648106	$6{,}55\times10^{-10}$	$1{,}32\times10^{-6}$	$1{,}06\times10^{-12}$	$7{,}17\times10^{-24}$	$7{,}45\times10^{-25}$	1,280014
773	$6{,}99\times10^{-13}$	1,660667	$1{,}04\times10^{-27}$	0,030327	0,154503	1,688569	0,325381	$6{,}37\times10^{-9}$	$8{,}45\times10^{-7}$	$8{,}4\times10^{-12}$	$1{,}84\times10^{-22}$	$2{,}16\times10^{-22}$	1,489788
873	$7{,}58\times10^{-13}$	1,306125	$2{,}16\times10^{-24}$	0,178581	0,257647	2,450048	0,121913	$2{,}08\times10^{-8}$	$2{,}92\times10^{-7}$	$2{,}4\times10^{-11}$	$2{,}08\times10^{-21}$	$5{,}68\times10^{-20}$	1,441858
973	$4{,}22\times10^{-13}$	0,908799	$7{,}83\times10^{-22}$	0,548558	0,271322	3,012096	0,039552	$3{,}16\times10^{-8}$	$6{,}98\times10^{-8}$	$3{,}06\times10^{-11}$	$1{,}12\times10^{-20}$	$1{,}94\times10^{-17}$	1,140568
1073	$1{,}46\times10^{-13}$	0,587125	$7{,}89\times10^{-20}$	1,022234	0,19532	3,38911	0,011883	$2{,}78\times10^{-8}$	$1{,}31\times10^{-8}$	$2{,}14\times10^{-11}$	$3{,}36\times10^{-20}$	$1{,}06\times10^{-14}$	0,770563
1173	$3{,}97\times10^{-14}$	0,371792	$3{,}22\times10^{-18}$	1,398124	0,115042	3,62105	0,003579	$1{,}78\times10^{-8}$	$2{,}26\times10^{-9}$	$1{,}07\times10^{-11}$	$7{,}88\times10^{-20}$	$1{,}33\times10^{-11}$	0,483256
1273	$1{,}06\times10^{-14}$	0,239725	$6{,}89\times10^{-17}$	1,631831	0,064222	3,757951	0,001162	$1{,}02\times10^{-8}$	$4{,}21\times10^{-10}$	$4{,}84\times10^{-12}$	$1{,}97\times10^{-19}$	$5{,}18\times10^{-8}$	0,302785

Tabela E.3 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.8-c (H_2O/C_2H_5OH = 3, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$3{,}52\times10^{-18}$	3,979654	$3{,}58\times10^{-57}$	$3{,}37\times10^{-9}$	0,010173	0,004858	1,007744	$7{,}32\times10^{-18}$	$3{,}4\times10^{-8}$	$1{,}33\times10^{-19}$	$4{,}44\times10^{-31}$	$8{,}25\times10^{-35}$	0,982082
473	$8{,}47\times10^{-16}$	3,946404	$4{,}19\times10^{-45}$	2×10^{-6}	0,026797	0,069485	0,992055	$4{,}1\times10^{-14}$	$2{,}16\times10^{-7}$	$2{,}61\times10^{-16}$	$4{,}5\times10^{-28}$	$6{,}64\times10^{-31}$	0,981145
573	$2{,}68\times10^{-14}$	3,880207	$3{,}41\times10^{-37}$	0,000146	0,059823	0,388353	0,865719	$1{,}05\times10^{-11}$	$5{,}96\times10^{-7}$	$3{,}5\times10^{-14}$	$6{,}57\times10^{-26}$	$6{,}24\times10^{-28}$	1,07431
673	$2{,}13\times10^{-13}$	3,702865	$1{,}65\times10^{-31}$	0,003721	0,146707	1,156228	0,570452	$3{,}95\times10^{-10}$	$7{,}48\times10^{-7}$	$9{,}29\times10^{-13}$	$3{,}79\times10^{-24}$	$2{,}54\times10^{-25}$	1,279118
773	$5{,}14\times10^{-13}$	3,294353	$3{,}4\times10^{-27}$	0,042579	0,331534	2,191357	0,257144	$3{,}3\times10^{-9}$	$4{,}07\times10^{-7}$	$6{,}66\times10^{-12}$	$8{,}27\times10^{-23}$	$5{,}89\times10^{-23}$	1,368742
873	$4{,}74\times10^{-13}$	2,697959	$7{,}67\times10^{-24}$	0,229879	0,536081	3,130607	0,085716	$8{,}56\times10^{-9}$	$1{,}13\times10^{-7}$	$1{,}6\times10^{-11}$	$6{,}76\times10^{-22}$	$1{,}08\times10^{-20}$	1,148324
973	$1{,}98\times10^{-13}$	2,146119	$3{,}67\times10^{-21}$	0,65118	0,60135	3,809317	0,022282	$8{,}43\times10^{-9}$	$1{,}75\times10^{-8}$	$1{,}52\times10^{-11}$	$2{,}07\times10^{-21}$	$1{,}8\times10^{-18}$	0,725188
1073	$4{,}13\times10^{-14}$	1,80842	$6{,}57\times10^{-19}$	1,121791	0,534894	4,182676	0,004452	$3{,}42\times10^{-9}$	$1{,}49\times10^{-9}$	$6{,}57\times10^{-12}$	$2{,}38\times10^{-21}$	$2{,}78\times10^{-16}$	0,338862
1173	$5{,}77\times10^{-15}$	1,684573	$6{,}21\times10^{-17}$	1,424154	0,445637	4,313899	0,000764	$7{,}63\times10^{-10}$	$8{,}65\times10^{-11}$	$1{,}75\times10^{-12}$	$1{,}57\times10^{-21}$	$6{,}21\times10^{-14}$	0,129446
1273	$7{,}85\times10^{-16}$	1,67263	$3{,}37\times10^{-15}$	1,575835	0,375768	4,327094	0,000138	$1{,}45\times10^{-10}$	$5{,}16\times10^{-12}$	$4{,}16\times10^{-13}$	$1{,}09\times10^{-21}$	$4{,}1\times10^{-11}$	0,048259

Tabela E.4 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.8-d (H_2O/C_2H_5OH = 6, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$2{,}73\times10^{-18}$	6,972695	$7{,}24\times10^{-57}$	$3{,}89\times10^{-9}$	0,013652	0,007315	1,009995	$4{,}86\times10^{-18}$	$2{,}27\times10^{-8}$	$1{,}03\times10^{-19}$	$1{,}77\times10^{-31}$	$2{,}84\times10^{-35}$	0,976352
473	$6{,}54\times10^{-16}$	6,92663	$8{,}63\times10^{-45}$	$2{,}34\times10^{-6}$	0,036684	0,104019	0,984676	$2{,}7\times10^{-14}$	$1{,}42\times10^{-7}$	$2{,}02\times10^{-16}$	$1{,}79\times10^{-28}$	$2{,}25\times10^{-31}$	0,978638
573	$2{,}02\times10^{-14}$	6,817038	$7{,}63\times10^{-37}$	0,000183	0,09139	0,557177	0,812892	$6{,}72\times10^{-12}$	$3{,}66\times10^{-7}$	$2{,}74\times10^{-14}$	$2{,}7\times10^{-26}$	$2{,}01\times10^{-28}$	1,095535
673	$1{,}44\times10^{-13}$	6,497208	$4{,}12\times10^{-31}$	0,00483	0,248981	1,551632	0,47558	$2{,}23\times10^{-10}$	$3{,}88\times10^{-7}$	$6{,}86\times10^{-13}$	$1{,}41\times10^{-24}$	$6{,}64\times10^{-26}$	1,270608
773	$2{,}84\times10^{-13}$	5,83024	$9{,}26\times10^{-27}$	0,051884	0,558938	2,802487	0,183636	$1{,}46\times10^{-9}$	$1{,}62\times10^{-7}$	$4{,}08\times10^{-12}$	$2{,}19\times10^{-23}$	$1{,}01\times10^{-23}$	1,205542
873	$1{,}9\times10^{-13}$	5,012661	$2{,}39\times10^{-23}$	0,249178	0,869081	3,888461	0,049439	$2{,}57\times10^{-9}$	$3{,}03\times10^{-8}$	$7{,}17\times10^{-12}$	$9{,}79\times10^{-23}$	$9{,}29\times10^{-22}$	0,832303
973	$4{,}81\times10^{-14}$	4,426869	$1{,}51\times10^{-20}$	0,614732	0,979199	4,554828	0,009152	$1{,}37\times10^{-9}$	$2{,}47\times10^{-9}$	$4{,}27\times10^{-12}$	$1{,}18\times10^{-22}$	$5{,}17\times10^{-20}$	0,396916
1073	$5{,}91\times10^{-15}$	4,222301	$3{,}78\times10^{-18}$	0,941581	0,918059	4,775184	0,001258	$2{,}88\times10^{-10}$	$1{,}04\times10^{-10}$	$1{,}13\times10^{-12}$	$5{,}13\times10^{-23}$	$2{,}44\times10^{-18}$	0,139102
1173	$6{,}16\times10^{-16}$	4,233333	$4{,}42\times10^{-16}$	1,141719	0,812474	4,766319	0,000174	$4{,}45\times10^{-11}$	$4{,}05\times10^{-12}$	$2{,}32\times10^{-13}$	$2{,}01\times10^{-23}$	$2{,}81\times10^{-16}$	0,045633
1273	$7{,}69\times10^{-17}$	4,300714	$2{,}6\times10^{-14}$	1,267852	0,715717	4,699227	$2{,}93\times10^{-5}$	$7{,}58\times10^{-12}$	$2{,}14\times10^{-13}$	$5{,}16\times10^{-14}$	$1{,}22\times10^{-23}$	$1{,}53\times10^{-13}$	0,016402

Tabela E.5 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma a vapor do etanol: dados referentes à Figura 4.9 (P = 1 atm).

T (K)	$H_2O/C_2H_5OH = 0$				$H_2O/C_2H_5OH = 1$			
	$R_{RVE,I}$ (mol)	$R_{RVE,II}$ (mol)	$R_{RVE,III}$ (mol)	$R_{RVE,IV}$ (mol)	$R_{RVE,I}$ (mol)	$R_{RVE,II}$ (mol)	$R_{RVE,III}$ (mol)	$R_{RVE,IV}$ (mol)
373	1,00143	-0,00366	0,00223	0,00446	1,00422	-0,00951	0,00529	0,01058
473	0,98978	0,00899	0,00123	0,00247	0,99233	$1,70\times10^{-5}$	0,00766	0,01531
573	0,91306	0,10664	-0,01969	-0,03945	0,899	0,1135	-0,0125	-0,02511
673	0,69333	0,38909	-0,08243	-0,16647	0,64859	0,4207	-0,06929	-0,14112
773	0,36954	0,78646	-0,156	-0,33149	0,3258	0,77588	-0,10169	-0,2336
873	0,14381	0,9888	-0,1326	-0,38728	0,12211	0,88003	-0,00214	-0,18248
973	0,05067	0,94138	0,00794	-0,36719	0,03962	0,73433	0,22604	-0,09578
1073	0,01841	0,81299	0,1686	-0,35121	0,0119	0,50612	0,48198	-0,0576
1173	0,00754	0,72507	0,26739	-0,34251	0,00358	0,32001	0,6764	-0,04486
1273	0,00356	0,6878	0,30864	-0,33746	0,00116	0,20122	0,79762	-0,03633

Tabela E.6 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol em função da razão de alimentação H_2O/C_2H_5OH: dados referentes à Figura 4.10 (T = 1273 K, P = 1 atm).

H_2O/C_2H_5OH	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
0	$2,17\times10^{-14}$	0,03262	$1,65\times10^{-18}$	0,95437	0,0065	2,96021	0,00358	$1,28\times10^{-7}$	$5,06\times10^{-9}$	$1,05\times10^{-11}$	$1,08\times10^{-18}$	$1,44\times10^{-6}$	1,03554
1	$1,07\times10^{-14}$	0,24074	$6,70\times10^{-17}$	1,63007	0,0646	3,75691	0,00117	$1,03\times10^{-8}$	$4,28\times10^{-10}$	$4,87\times10^{-12}$	$1,95\times10^{-19}$	$4,74\times10^{-8}$	0,30416
2	$2,47\times10^{-15}$	0,87452	$8,55\times10^{-16}$	1,68393	0,22077	4,12483	$3,25\times10^{-4}$	$7,58\times10^{-10}$	$2,98\times10^{-11}$	$1,19\times10^{-12}$	$1,00\times10^{-20}$	$6,92\times10^{-10}$	0,09497
3	$8,00\times10^{-16}$	1,6725	$3,25\times10^{-15}$	1,57477	0,37637	4,32722	$1,40\times10^{-4}$	$1,47\times10^{-10}$	$5,31\times10^{-12}$	$4,22\times10^{-13}$	$1,09\times10^{-21}$	$3,81\times10^{-11}$	0,04872
4	$3,27\times10^{-16}$	2,52241	$7,76\times10^{-15}$	1,46026	0,50867	4,47744	$7,55\times10^{-5}$	$4,48\times10^{-11}$	$1,49\times10^{-12}$	$1,87\times10^{-13}$	$1,91\times10^{-22}$	$4,21\times10^{-12}$	0,031
5	$1,53\times10^{-16}$	3,40128	$1,49\times10^{-14}$	1,35729	0,62071	4,59863	$4,57\times10^{-5}$	$1,73\times10^{-11}$	$5,29\times10^{-13}$	$9,47\times10^{-14}$	$4,41\times10^{-23}$	$6,83\times10^{-13}$	0,02195
6	$7,85\times10^{-17}$	4,29999	$2,50\times10^{-14}$	1,26681	0,7166	4,69995	$2,98\times10^{-5}$	$7,71\times10^{-12}$	$2,20\times10^{-13}$	$5,23\times10^{-14}$	$1,23\times10^{-23}$	$1,43\times10^{-13}$	0,01656
7	$4,32\times10^{-17}$	5,21347	$3,87\times10^{-14}$	1,18735	0,79959	4,78649	$2,04\times10^{-5}$	$3,82\times10^{-12}$	$1,02\times10^{-13}$	$3,09\times10^{-14}$	$3,91\times10^{-24}$	$3,56\times10^{-14}$	0,01304
8	$2,51\times10^{-17}$	6,13843	$5,63\times10^{-14}$	1,11724	0,87217	4,86154	$1,46\times10^{-5}$	$2,04\times10^{-12}$	$5,09\times10^{-14}$	$1,91\times10^{-14}$	$1,38\times10^{-24}$	$1,02\times10^{-14}$	0,01058
9	$1,52\times10^{-17}$	7,07259	$7,84\times10^{-14}$	1,05499	0,93621	4,92738	$1,07\times10^{-5}$	$1,16\times10^{-12}$	$2,72\times10^{-14}$	$1,23\times10^{-14}$	$5,35\times10^{-25}$	$3,27\times10^{-15}$	0,00879
10	$9,60\times10^{-18}$	8,01427	$1,05\times10^{-13}$	0,99938	0,99317	4,98571	$8,09\times10^{-6}$	$6,90\times10^{-13}$	$1,53\times10^{-14}$	$8,23\times10^{-15}$	$2,22\times10^{-25}$	$1,14\times10^{-15}$	0,00744

Tabela E.7 Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do etanol: dados referentes à Figura 4.11. Condições: (Curva 1) H_2O/C_2H_5OH = 3, 1 atm; (Curva 2) H_2O/C_2H_5OH = 6, 1 atm; (Curva 3) H_2O/C_2H_5OH = 3, 10 atm; (Curva 4) H_2O/C_2H_5OH = 6, 10 atm.

T (K)	Deposição de coque (mol)				Rendimento de hidrogênio (%)			
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4
373	0,982	0,976	0,559	0,507	0,483	0,726	0,066	0,103
473	0,981	0,979	0,406	0,356	6,926	10,368	1,092	1,808
573	1,074	1,095	0,332	0,288	38,755	55,608	7,284	12,181
673	1,279	1,27	0,304	0,265	115,478	154,98	27,93	46,105
773	1,369	1,206	0,309	0,269	218,981	280,062	73,824	118,263
873	1,149	0,833	0,327	0,271	312,937	388,71	150,714	230,588
973	0,726	0,397	0,316	0,224	380,853	455,418	254,292	360,597
1073	0,339	0,139	0,233	0,12	418,233	477,51	356,784	449,357
1173	0,13	0,046	0,117	0,045	431,382	476,64	414,006	471,571
1273	0,048	0,016	0,047	0,016	432,711	469,932	426,396	468,934

Tabela E.8 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma seca do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.12-a (CO_2/C_2H_5OH = 1, *P* = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$1{,}32\times10^{-18}$	2,620262	$2{,}35\times10^{-56}$	$2{,}38\times10^{-8}$	0,189869	0,001212	0,189263	$3{,}91\times10^{-18}$	$4{,}82\times10^{-9}$	$1{,}87\times10^{-19}$	$9{,}4\times10^{-31}$	$1{,}75\times10^{-35}$	2,620868
473	$4{,}34\times10^{-16}$	2,43589	$1{,}61\times10^{-44}$	$1{,}03\times10^{-5}$	0,28205	0,020896	0,271607	$3{,}08\times10^{-14}$	$5{,}38\times10^{-8}$	$4{,}04\times10^{-16}$	$1{,}18\times10^{-27}$	$2{,}82\times10^{-31}$	2,446333
573	$1{,}59\times10^{-14}$	2,261275	$8{,}35\times10^{-37}$	0,000536	0,369095	0,13421	0,302257	$9{,}22\times10^{-12}$	$2{,}1\times10^{-7}$	$5{,}18\times10^{-14}$	$1{,}68\times10^{-25}$	$3{,}79\times10^{-28}$	2,328112
673	$1{,}43\times10^{-13}$	2,028635	$2{,}45\times10^{-31}$	0,00895	0,481208	0,464686	0,253339	$3{,}86\times10^{-10}$	$3{,}67\times10^{-7}$	$1{,}24\times10^{-12}$	$8{,}42\times10^{-24}$	$2{,}08\times10^{-25}$	2,256503
773	$4{,}17\times10^{-13}$	1,678016	$3{,}11\times10^{-27}$	0,073257	0,624363	1,019847	0,151068	4,01×10-9	$3{,}02\times10^{-7}$	$8{,}84\times10^{-12}$	$1{,}92\times10^{-22}$	$7{,}62\times10^{-23}$	2,151311
873	$5{,}02\times10^{-13}$	1,248265	$4{,}61\times10^{-24}$	0,338415	0,70666	1,617706	0,067014	$1{,}47\times10^{-8}$	$1{,}34\times10^{-7}$	$2{,}45\times10^{-11}$	$2{,}13\times10^{-21}$	$2{,}61\times10^{-20}$	1,887911
973	$2{,}99\times10^{-13}$	0,849174	$1{,}41\times10^{-21}$	0,925495	0,612666	2,102733	0,024047	$2{,}41\times10^{-8}$	$3{,}7\times10^{-8}$	$3{,}12\times10^{-11}$	$1{,}16\times10^{-20}$	$1{,}04\times10^{-17}$	1,437792
1073	$1{,}06\times10^{-13}$	0,549058	$1{,}34\times10^{-19}$	1,637031	0,406955	2,435874	0,007534	$2{,}16\times10^{-8}$	$7{,}31\times10^{-9}$	$2{,}17\times10^{-11}$	$3{,}45\times10^{-20}$	$6{,}02\times10^{-15}$	0,948479
1173	$2{,}9\times10^{-14}$	0,351765	$5{,}41\times10^{-18}$	2,182752	0,232742	2,643643	0,002296	$1{,}38\times10^{-8}$	$1{,}28\times10^{-9}$	$1{,}07\times10^{-11}$	$7{,}9\times10^{-20}$	$7{,}51\times10^{-12}$	0,58221
1273	$7{,}69\times10^{-15}$	0,229989	$1{,}17\times10^{-16}$	2,512487	0,128762	2,76852	0,000745	$7{,}73\times10^{-9}$	$2{,}35\times10^{-10}$	$4{,}78\times10^{-12}$	$1{,}92\times10^{-19}$	$2{,}86\times10^{-8}$	0,358006

Tabela E.9 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma seca do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.12-b (CO_2/C_2H_5OH = 4, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$2,78\times10^{-20}$	2,983898	$5,23\times10^{-55}$	$1,01\times10^{-7}$	3,008051	0,00037	0,007866	$1,16\times10^{-19}$	$2,72\times10^{-11}$	$2,07\times10^{-20}$	$7,16\times10^{-33}$	$6,83\times10^{-39}$	2,984083
473	$1,75\times10^{-17}$	2,951242	$2,34\times10^{-43}$	$3,69\times10^{-5}$	3,02436	0,008497	0,02013	$1,68\times10^{-15}$	$7,27\times10^{-10}$	$6,56\times10^{-17}$	$1,9\times10^{-29}$	$3,76\times10^{-34}$	2,955472
573	$1,01\times10^{-15}$	2,867836	$9,22\times10^{-36}$	0,001722	3,065221	0,065909	0,033127	$7,6\times10^{-13}$	$5,14\times10^{-9}$	$1,1\times10^{-14}$	$4,59\times10^{-27}$	$1,19\times10^{-30}$	2,899929
673	$1,31\times10^{-14}$	2,659797	$2,12\times10^{-30}$	0,02544	3,157382	0,263912	0,038145	$4,41\times10^{-11}$	$1,47\times10^{-8}$	$3,26\times10^{-13}$	$3,6\times10^{-25}$	$1,34\times10^{-27}$	2,779034
773	$5,34\times10^{-14}$	2,283656	$2,18\times10^{-26}$	0,181411	3,267466	0,656696	0,029824	$5,91\times10^{-10}$	$1,83\times10^{-8}$	$2,76\times10^{-12}$	$1,19\times10^{-23}$	$9,16\times10^{-25}$	2,521299
873	$7,73\times10^{-14}$	1,822955	$2,99\times10^{-23}$	0,747072	3,214986	1,146206	0,015419	$2,37\times10^{-9}$	$9,98\times10^{-9}$	$8,15\times10^{-12}$	$1,54\times10^{-22}$	$4,24\times10^{-22}$	2,022522
973	$4,17\times10^{-14}$	1,436058	$1,11\times10^{-20}$	1,877028	2,843457	1,553738	0,005102	3×10^{-9}	$2,25\times10^{-9}$	$8,89\times10^{-12}$	$6,24\times10^{-22}$	$1,2\times10^{-19}$	1,274413
1073	$9,09\times10^{-15}$	1,228358	$1,91\times10^{-18}$	3,070604	2,350519	1,769499	0,001072	$1,25\times10^{-9}$	$2,04\times10^{-10}$	$3,85\times10^{-12}$	$7,23\times10^{-22}$	$1,98\times10^{-17}$	0,577805
1173	$1,1\times10^{-15}$	1,194641	$2,01\times10^{-16}$	3,787956	2,008701	1,805027	0,000166	$2,31\times10^{-10}$	$9,74\times10^{-12}$	$8,97\times10^{-13}$	$3,67\times10^{-22}$	$3,19\times10^{-15}$	0,203177
1273	$1,19\times10^{-16}$	1,251417	$1,3\times10^{-14}$	4,115211	1,816686	1,748533	$2,51\times10^{-5}$	$3,3\times10^{-11}$	$4,23\times10^{-13}$	$1,76\times10^{-13}$	$1,73\times10^{-22}$	$1,26\times10^{-12}$	0,068078

Tabela E.10 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma seca do etanol: dados referentes à Figura 4.13 (P = 1 atm).

T (K)	CO_2/C_2H_5OH = 1				CO_2/C_2H_5OH = 4			
	$R_{RSE,I}$ (mol)	$R_{RSE,II}$ (mol)	$R_{RSE,III}$ (mol)	$R_{RSE,IV}$ (mol)	$R_{RSE,I}$ (mol)	$R_{RSE,II}$ (mol)	$R_{RSE,III}$ (mol)	$R_{RSE,IV}$ (mol)
373	0,13244	$2,56\times10^{-4}$	0,8673	$7,67\times10^{-4}$	0,00446	$6,16\times10^{-5}$	0,99548	$1,85\times10^{-4}$
473	0,19173	0,00447	0,8038	0,01339	0,01156	0,00143	0,98701	0,00426
573	0,20375	0,0282	0,76805	0,08411	0,01926	0,01143	0,96931	0,03256
673	0,15039	0,0925	0,7571	0,26889	0,02225	0,04894	0,92881	0,12138
773	0,0776	0,19663	0,72577	0,51691	0,01723	0,14099	0,84177	0,24151
873	0,03156	0,33493	0,63351	0,66546	0,0088	0,31662	0,67458	0,20283
973	0,01092	0,50865	0,48043	0,59923	0,00289	0,57213	0,42498	-0,15994
1073	0,00338	0,68018	0,31645	0,40307	$6,05\times10^{-4}$	0,80663	0,19276	-0,64975
1173	0,00102	0,80479	0,19418	0,23168	$9,36\times10^{-5}$	0,9321	0,06781	-0,99106
1273	$3,32\times10^{-4}$	0,88027	0,1194	0,12847	$1,42\times10^{-5}$	0,97726	0,02272	-1,1831

Tabela E.11 Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma seca do etanol: dados referentes à Figura 4.14. Condições: (Curva 1) CO_2/C_2H_5OH = 1, 1 atm; (Curva 2) CO_2/C_2H_5OH = 4, 1 atm; (Curva 3) CO_2/C_2H_5OH = 4, 10 atm; (Curva 4) CO_2/C_2H_5OH = 4, 10 atm.

T (K)	Deposição de coque (mol)				Rendimento de hidrogênio (%)			
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4
373	2,734	2,991	1,784	2,562	0,153	0,037	0,036	0,027
473	2,603	2,973	1,506	2,258	2,679	0,856	0,6	0,517
573	2,508	2,927	1,351	2,053	16,871	6,684	3,919	3,601
673	2,422	2,809	1,269	1,914	54,64	26,82	14,875	14,122
773	2,255	2,543	1,231	1,786	110,681	66,449	39,647	38,183
873	1,932	2,033	1,178	1,553	167,024	115,269	82,551	78,99
973	1,452	1,278	1,028	1,097	212,517	155,645	142,164	129,982
1073	0,953	0,579	0,778	0,55	244,36	177,015	203,843	168,029
1173	0,584	0,204	0,526	0,202	264,607	180,523	247,197	178,672
1273	0,359	0,068	0,274	0,068	276,928	174,869	249,839	174,458

Tabela E.12 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.15-a (O_2/C_2H_5OH = 0,5, *P* = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$3{,}04\times10^{-18}$	1,952548	$3{,}73\times10^{-57}$	$6{,}27\times10^{-9}$	0,023726	0,001902	0,522775	$8{,}51\times10^{-18}$	$2{,}34\times10^{-8}$	$1{,}94\times10^{-19}$	$1{,}43\times10^{-30}$	$1{,}25\times10^{-34}$	1,453499
473	$7{,}46\times10^{-16}$	1,890814	$3{,}88\times10^{-45}$	$3{,}42\times10^{-6}$	0,054591	0,027937	0,540624	$4{,}91\times10^{-14}$	$1{,}6\times10^{-7}$	$3{,}73\times10^{-16}$	$1{,}41\times10^{-27}$	$1{,}07\times10^{-30}$	1,404781
573	$2{,}38\times10^{-14}$	1,813682	$2{,}59\times10^{-37}$	0,000208	0,093055	0,166039	0,510139	$1{,}27\times10^{-11}$	$4{,}84\times10^{-7}$	$4{,}61\times10^{-14}$	$1{,}8\times10^{-25}$	$1{,}05\times10^{-27}$	1,396597
673	$1{,}95\times10^{-13}$	1,686504	$9{,}4\times10^{-32}$	0,00408	0,154708	0,547729	0,382882	$4{,}9\times10^{-10}$	$7{,}12\times10^{-7}$	$1{,}11\times10^{-12}$	$8{,}72\times10^{-24}$	$4{,}67\times10^{-25}$	1,458328
773	$5{,}22\times10^{-13}$	1,446914	$1{,}48\times10^{-27}$	0,039235	0,256926	1,144575	0,204255	$4{,}69\times10^{-9}$	$4{,}92\times10^{-7}$	$7{,}95\times10^{-12}$	$1{,}92\times10^{-22}$	$1{,}38\times10^{-22}$	1,499583
873	$5{,}79\times10^{-13}$	1,102337	$2{,}58\times10^{-24}$	0,202099	0,347782	1,733559	0,082051	$1{,}58\times10^{-8}$	$1{,}87\times10^{-7}$	$2{,}18\times10^{-11}$	$2{,}03\times10^{-21}$	$3{,}93\times10^{-20}$	1,368067
973	$3{,}28\times10^{-13}$	0,756168	$8{,}57\times10^{-22}$	0,583158	0,330337	2,188257	0,027787	$2{,}47\times10^{-8}$	$4{,}74\times10^{-8}$	$2{,}73\times10^{-11}$	$1{,}07\times10^{-20}$	$1{,}41\times10^{-17}$	1,058718
1073	$1{,}14\times10^{-13}$	0,487468	$8{,}37\times10^{-20}$	1,057066	0,227733	2,495534	0,008499	$2{,}18\times10^{-8}$	$9{,}08\times10^{-9}$	$1{,}9\times10^{-11}$	$3{,}17\times10^{-20}$	$7{,}86\times10^{-15}$	0,706701
1173	$3{,}11\times10^{-14}$	0,309696	$3{,}39\times10^{-18}$	1,426592	0,131856	2,685158	0,002573	$1{,}4\times10^{-8}$	$1{,}58\times10^{-9}$	$9{,}44\times10^{-12}$	$7{,}33\times10^{-20}$	$9{,}8\times10^{-12}$	0,438978
1273	$8{,}26\times10^{-15}$	0,200606	$7{,}25\times10^{-17}$	1,653138	0,073128	2,797723	0,000836	$7{,}93\times10^{-9}$	$2{,}93\times10^{-10}$	$4{,}23\times10^{-12}$	$1{,}81\times10^{-19}$	$3{,}78\times10^{-8}$	0,272898

Tabela E.13 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.15-b (O_2/C_2H_5OH = 1, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	1×10^{-18}	2,697147	$2,42\times10^{-56}$	$1,71\times10^{-8}$	0,151426	0,001123	0,150865	$2,41\times10^{-18}$	$3,3\times10^{-9}$	$1,29\times10^{-19}$	$5,29\times10^{-31}$	$9,85\times10^{-36}$	1,697709
473	$3,28\times10^{-16}$	2,549305	$1,68\times10^{-44}$	$7,32\times10^{-6}$	0,225344	0,019521	0,215587	$1,86\times10^{-14}$	$3,63\times10^{-8}$	$2,73\times10^{-16}$	$6,48\times10^{-28}$	$1,54\times10^{-31}$	1,559061
573	$1,18\times10^{-14}$	2,401659	$9,02\times10^{-37}$	0,000382	0,298979	0,125556	0,236392	$5,41\times10^{-12}$	$1,38\times10^{-7}$	$3,45\times10^{-14}$	$8,85\times10^{-26}$	$1,97\times10^{-28}$	1,464246
673	$1,02\times10^{-13}$	2,186986	$2,78\times10^{-31}$	0,006451	0,403281	0,430804	0,191105	$2,15\times10^{-10}$	$2,25\times10^{-7}$	$8,01\times10^{-13}$	$4,19\times10^{-24}$	$9,81\times10^{-26}$	1,399162
773	$2,79\times10^{-13}$	1,852732	$3,8\times10^{-27}$	0,053145	0,547061	0,932214	0,107526	$2,04\times10^{-9}$	$1,67\times10^{-7}$	$5,44\times10^{-12}$	$8,63\times10^{-23}$	$3,09\times10^{-23}$	1,292267
873	$3,05\times10^{-13}$	1,449422	$6,36\times10^{-24}$	0,243722	0,653428	1,4629	0,043839	$6,43\times10^{-9}$	$6,32\times10^{-8}$	$1,38\times10^{-11}$	$8,05\times10^{-22}$	$8,29\times10^{-21}$	1,05901
973	$1,52\times10^{-13}$	1,094097	$2,45\times10^{-21}$	0,655182	0,62536	1,878893	0,013505	$7,96\times10^{-9}$	$1,3\times10^{-8}$	$1,48\times10^{-11}$	$3,14\times10^{-21}$	$2,09\times10^{-18}$	0,705953
1073	$3,87\times10^{-14}$	0,862979	$3,6\times10^{-19}$	1,128699	0,504161	2,130665	0,003178	$4,2\times10^{-9}$	$1,49\times10^{-9}$	$7,55\times10^{-12}$	$5,02\times10^{-21}$	$5,12\times10^{-16}$	0,363963
1173	$6,36\times10^{-15}$	0,758633	$2,92\times10^{-17}$	1,452851	0,394258	2,240126	0,00062	$1,17\times10^{-9}$	$1,1\times10^{-10}$	$2,32\times10^{-12}$	$4,41\times10^{-21}$	$1,67\times10^{-13}$	0,152271
1273	$9,25\times10^{-16}$	0,735217	$1,49\times10^{-15}$	1,617058	0,323863	2,264546	0,000118	$2,42\times10^{-10}$	$7,24\times10^{-12}$	$5,85\times10^{-13}$	$3,46\times10^{-21}$	$1,29\times10^{-10}$	0,058962

Tabela E.14 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.15-c (O_2/C_2H_5OH = 1,5, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$1,81\times10^{-19}$	2,933839	$1,06\times10^{-55}$	$2,95\times10^{-8}$	0,533081	0,000598	0,032782	$4,22\times10^{-19}$	$2,93\times10^{-10}$	$4,59\times10^{-20}$	$6,42\times10^{-32}$	$2,97\times10^{-37}$	1,434137
473	$9,12\times10^{-17}$	2,847267	$5,28\times10^{-44}$	$1,09\times10^{-5}$	0,576361	0,012698	0,070018	$4,94\times10^{-15}$	$5,89\times10^{-9}$	$1,24\times10^{-16}$	$1,26\times10^{-28}$	$1,07\times10_{-32}$	1,35361
573	$4,08\times10^{-15}$	2,721482	$2,37\times10^{-36}$	0,00052	0,638999	0,090484	0,094017	$1,75\times10^{-12}$	$3,02\times10^{-8}$	$1,76\times10^{-14}$	$2,16\times10^{-26}$	$2,07\times10^{-29}$	1,266464
673	$3,92\times10^{-14}$	2,500205	$6,49\times10^{-31}$	0,007992	0,745902	0,329824	0,084986	$7,59\times10^{-11}$	$5,82\times10^{-8}$	$4,22\times10^{-13}$	$1,11\times10^{-24}$	$1,28\times10^{-26}$	1,161121
773	$1,12\times10^{-13}$	2,154112	$8,24\times10^{-27}$	0,059634	0,893127	0,744848	0,05052	$7,22\times10^{-10}$	$4,62\times10^{-8}$	$2,8\times10^{-12}$	$2,24\times10^{-23}$	$4,3\times10^{-24}$	0,99672
873	$1,15\times10^{-13}$	1,760369	$1,41\times10^{-23}$	0,250473	0,994579	1,1995	0,020065	$2,02\times10^{-9}$	$1,62\times10^{-8}$	$6,43\times10^{-12}$	$1,73\times10^{-22}$	$9,78\times10^{-22}$	0,734883
973	$4,53\times10^{-14}$	1,453793	$6,49\times10^{-21}$	0,620574	0,962817	1,53576	0,005224	$1,79\times10^{-9}$	$2,39\times10^{-9}$	$5,42\times10^{-12}$	$4,18\times10^{-22}$	$1,39\times10^{-19}$	0,411386
1073	$7,49\times10^{-15}$	1,315843	$1,34\times10^{-18}$	0,985032	0,849563	1,682369	0,000894	$5,33\times10^{-10}$	$1,49\times10^{-10}$	$1,85\times10^{-12}$	$3,02\times10^{-22}$	$1,26\times10^{-17}$	0,164512
1173	$8,13\times10^{-16}$	1,309909	$1,53\times10^{-16}$	1,199767	0,745162	1,689836	0,000127	$8,64\times10^{-11}$	$6,13\times10^{-12}$	$3,93\times10^{-13}$	$1,27\times10^{-22}$	$1,58\times10^{-15}$	0,054944
1273	$9,3\times10^{-17}$	1,352833	$9,51\times10^{-15}$	1,314885	0,666141	1,647126	$2,01\times10^{-5}$	$1,32\times10^{-11}$	$2,88\times10^{-13}$	$8,09\times10^{-14}$	$6,61\times10^{-23}$	$7,11\times10^{-13}$	0,018954

Tabela E.15 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.15-d (O_2/C_2H_5OH = 3, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$1{,}64\times10^{-29}$	2,999992	$5{,}79\times10^{-52}$	$1{,}5\times10^{-9}$	1,999004	$8{,}3\times10^{-6}$	$4{,}29\times10^{-9}$	$3{,}78\times10^{-29}$	$3{,}6\times10^{-22}$	$3{,}02\times10^{-28}$	$2{,}75\times10^{-48}$	$2{,}38\times10^{-57}$	0,000996
473	$8{,}25\times10^{-27}$	2,999814	$2{,}81\times10^{-40}$	$5{,}26\times10^{-7}$	1,999093	0,000186	$9{,}49\times10^{-9}$	$4{,}36\times10^{-25}$	$7{,}39\times10^{-21}$	$7{,}91\times10^{-25}$	$4{,}95\times10^{-45}$	$8{,}28\times10^{-53}$	0,000907
573	$7{,}02\times10^{-26}$	2,998931	$2{,}14\times10^{-32}$	$1{,}74\times10^{-5}$	1,999526	0,001069	$4{,}39\times10^{-9}$	$2{,}83\times10^{-23}$	$5{,}56\times10^{-21}$	$2{,}65\times10^{-23}$	$4{,}73\times10^{-44}$	$5{,}54\times10^{-51}$	0,000457
673	$3{,}51\times10_{-27}$	2,998222	$3{,}32\times10^{-26}$	$9{,}64\times10^{-5}$	1,999841	0,001778	$1{,}25\times10^{-10}$	$5{,}85\times10^{-24}$	$2{,}34\times10^{-23}$	$7{,}24\times10^{-24}$	$3{,}16\times10^{-46}$	$8{,}5\times10^{-53}$	6,3×10-05
773	$3{,}37\times10^{-29}$	2,99824	$2{,}91\times10^{-21}$	0,000227	1,999767	0,00176	$1{,}75\times10^{-12}$	$1{,}59\times10^{-25}$	$2{,}35\times10^{-26}$	$3{,}62\times10^{-25}$	$3{,}67\times10^{-49}$	$2{,}77\times10^{-55}$	6,44×10-06
873	$5{,}23\times10^{-31}$	2,998397	$2{,}3\times10^{-17}$	0,000395	1,999604	0,001603	$4{,}37\times10^{-14}$	$5{,}42\times10^{-27}$	$5{,}74\times10^{-29}$	$2{,}19\times10^{-26}$	2×10^{-51}	$1{,}18\times10^{-56}$	9,11×10-07
973	$1{,}39\times10^{-32}$	2,998579	$3{,}23\times10^{-14}$	0,000578	1,999421	0,001421	$1{,}87\times10^{-15}$	$2{,}67\times10^{-28}$	$3{,}29\times10^{-31}$	$1{,}8\times10^{-27}$	$4{,}61\times10^{-53}$	$6{,}37\times10^{-57}$	1,72×10-07
1073	$5{,}8\times10^{-34}$	2,998754	$1{,}27\times10^{-11}$	0,000754	1,999246	0,001246	$1{,}22\times10^{-16}$	$1{,}81\times10^{-29}$	$3{,}75\times10^{-33}$	$1{,}94\times10^{-28}$	$3{,}29\times10^{-54}$	$3{,}3\times10^{-56}$	4,09×10-08
1173	$3{,}55\times10^{-35}$	2,998908	$1{,}92\times10^{-9}$	0,000908	1,999092	0,001092	$1{,}14\times10^{-17}$	$1{,}65\times10^{-30}$	$7{,}56\times10^{-35}$	$2{,}65\times10^{-29}$	$5{,}78\times10^{-55}$	$1{,}32\times10^{-54}$	1,17×10-08
1273	$3{,}04\times10_{-36}$	2,999039	$1{,}37\times10^{-7}$	0,001039	1,998961	0,000961	$1{,}43\times10^{-18}$	$1{,}96\times10^{-31}$	$2{,}48\times10^{-36}$	$4{,}53\times10^{-30}$	$2{,}08\times10^{-55}$	$3{,}43\times10^{-52}$	3,94×10-09

Tabela E.16 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma oxidativa do etanol: dados referentes à Figura 4.16 (P = 1 atm).

T (K)	O_2/C_2H_5OH = 0,5					O_2/C_2H_5OH = 1				
	$R_{ROE,I}$ (mol)	$R_{ROE,II}$ (mol)	$R_{ROE,III}$ (mol)	$R_{ROE,IV}$ (mol)	$R_{ROE,V}$ (mol)	$R_{ROE,I}$ (mol)	$R_{ROE,II}$ (mol)	$R_{ROE,III}$ (mol)	$R_{ROE,IV}$ (mol)	$R_{ROE,V}$ (mol)
373	0,52274	$2{,}09\times10^{-4}$	0,46563	0,01142	0,00127	0,15075	$2{,}02\times10^{-4}$	0,77363	0,07542	$5{,}11\times10^{-4}$
473	0,54062	0,00551	0,43219	0,02169	0,01133	0,21552	0,00399	0,67174	0,10875	0,00749
573	0,51025	0,033	0,44337	0,01338	0,06668	0,23641	0,02527	0,6138	0,12452	0,04945
673	0,38314	0,11029	0,53743	-0,03086	0,21609	0,19122	0,08743	0,60389	0,11747	0,16789
773	0,2045	0,2364	0,64775	-0,08865	0,43443	0,10765	0,19668	0,59268	0,10299	0,34135
873	0,08218	0,38706	0,64291	-0,11215	0,57159	0,04391	0,34127	0,50755	0,10727	0,43834
973	0,02783	0,55413	0,51558	-0,09755	0,52529	0,01353	0,50637	0,34673	0,13336	0,35927
1073	0,00851	0,71039	0,34924	-0,06815	0,36401	0,00318	0,65185	0,18041	0,16456	0,17485
1173	0,00258	0,82234	0,21821	-0,04313	0,21793	$6{,}22\times10^{-4}$	0,7387	0,07569	0,18499	0,02393
1273	$8{,}37\times10^{-4}$	0,89013	0,13608	-0,02705	0,1272	$1{,}19\times10^{-4}$	0,77631	0,02944	0,19414	-0,06437

Tabela E.17 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol em função da razão de alimentação O_2/C_2H_5OH: dados referentes à Figura 4.17 (T = 1273 K, P = 1 atm).

O_2/C_2H_5OH	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
0	$2,15\times10^{-14}$	0,032914	$1,74\times10^{-18}$	0,96386	0,006612	2,96003	0,003524	$1,26\times10^{-7}$	$4,92\times10^{-9}$	$1,04\times10^{-11}$	$1,1\times10^{-18}$	$1,57\times10^{-6}$	1,025997
0,2	$1,87\times10^{-14}$	0,065856	$7,12\times10^{-18}$	1,296871	0,017986	2,929551	0,002295	$5,45\times10^{-8}$	$2,11\times10^{-9}$	$9,12\times10^{-12}$	$8,4\times10^{-19}$	$5,87\times10^{-7}$	0,682845
0,4	$1,2\times10^{-14}$	0,135028	$3,14\times10^{-17}$	1,561487	0,045443	2,862459	0,001256	$1,71\times10^{-8}$	$6,47\times10^{-10}$	6×10^{-12}	$3,64\times10^{-19}$	$1,19\times10^{-7}$	0,391814
0,6	$5,39\times10^{-15}$	0,286364	$1,57\times10^{-16}$	1,698406	0,110615	2,71254	0,000548	$3,63\times10^{-9}$	$1,3\times10^{-10}$	$2,85\times10^{-12}$	$8,2\times10^{-20}$	$1,13\times10^{-8}$	0,190431
0,8	$2,28\times10^{-15}$	0,492103	$5,43\times10^{-16}$	1,692711	0,204943	2,507395	0,000251	$8,91\times10^{-10}$	$2,95\times10^{-11}$	$1,3\times10^{-12}$	$1,71\times10^{-20}$	$1,17\times10^{-9}$	0,102095
1	$8,98\times10^{-16}$	0,743397	$1,53\times10^{-15}$	1,613889	0,328007	2,256373	0,000115	$2,33\times10^{-10}$	$6,93\times10^{-12}$	$5,7\times10^{-13}$	$3,28\times10^{-21}$	$1,21\times10^{-10}$	0,057989
1,2	$3,78\times10^{-16}$	0,984184	$3,36\times10^{-15}$	1,508897	0,454459	2,015699	$5,81\times10^{-5}$	$7,39\times10^{-11}$	$1,97\times10^{-12}$	$2,68\times10^{-13}$	$7,28\times10^{-22}$	$1,61\times10^{-11}$	0,036586
1,4	$1,54\times10^{-16}$	1,224642	$6,71\times10^{-15}$	1,386298	0,58988	1,775299	$2,93\times10^{-5}$	$2,43\times10^{-11}$	$5,68\times10^{-13}$	$1,24\times10^{-13}$	$1,56\times10^{-22}$	$2,16\times10^{-12}$	0,023793
1,6	$5,49\times10^{-17}$	1,479756	$1,34\times10^{-14}$	1,240256	0,744644	1,520217	$1,36\times10^{-5}$	$7,15\times10^{-12}$	$1,43\times10^{-13}$	$5,17\times10^{-14}$	$2,7\times10^{-23}$	$2,27\times10^{-13}$	0,015086
1,8	$1,91\times10^{-17}$	1,711492	$2,49\times10^{-14}$	1,093975	0,896267	1,288496	$6,33\times10^{-6}$	$2,15\times10^{-12}$	$3,65\times10^{-14}$	$2,12\times10^{-14}$	$4,54\times10^{-24}$	$2,36\times10^{-14}$	0,009752
2	$5,73\times10^{-18}$	1,937403	$4,69\times10^{-14}$	0,938508	1,055395	1,062591	$2,69\times10^{-6}$	$5,7\times10^{-13}$	8×10^{-15}	$7,73\times10^{-15}$	$6,04\times10^{-25}$	$1,89\times10^{-15}$	0,006095
2,2	$1,23\times10^{-18}$	2,173586	$9,75\times10^{-14}$	0,761428	1,235143	0,826412	$9,16\times10^{-7}$	$1,09\times10^{-13}$	$1,19\times10^{-15}$	$2,13\times10^{-15}$	$4,6\times10^{-26}$	$7,75\times10^{-17}$	0,003428
2,4	$2,04\times10^{-19}$	2,385936	$2,13\times10^{-13}$	0,588349	1,409857	0,614063	$2,64\times10^{-7}$	$1,65\times10^{-14}$	$1,34\times10^{-16}$	$4,76\times10^{-16}$	$2,29\times10^{-27}$	$1,94\times10^{-18}$	0,001793
2,6	$1,4\times10^{-20}$	2,606853	$6,2\times10^{-13}$	0,392849	1,606449	0,393147	$4,24\times10^{-8}$	$1,03\times10^{-15}$	$5,37\times10^{-18}$	$5,1\times10^{-17}$	$2,63\times10^{-29}$	$8,36\times10^{-21}$	0,000702
2,8	$2,12\times10^{-22}$	2,804617	$2,9\times10^{-12}$	0,202982	1,79685	0,195383	$2,5\times10^{-9}$	$1,46\times10^{-17}$	$3,75\times10^{-20}$	$1,55\times10^{-18}$	$2,44\times10^{-32}$	$1,78\times10^{-24}$	0,000167
3	$4,76\times10^{-32}$	2,995192	$5,47\times10^{-9}$	0,005192	1,994808	0,004808	$8,92\times10^{-16}$	$3,06\times10^{-27}$	$1,94\times10^{-31}$	$1,42\times10^{-26}$	$2,03\times10^{-48}$	$8,42\times10^{-44}$	$9,87\times10^{-8}$

Tabela E.18 Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma oxidativa do etanol: dados referentes à Figura 4.18. Condições: (Curva 1) 673 K, 1 atm; (Curva 2) 1273 K, 1 atm; (Curva 3) 673 K, 10 atm; (Curva 4) 1273 K, 10 atm.

O_2/C_2H_5OH	Deposição de coque (mol)				Rendimento de hidrogênio (%)			
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4
0	1,28	1,026	0,594	0,09	66,989	295,998	9,347	121,788
0,5	1,458	0,275	0,53	0,09	54,736	279,878	10,39	201,069
1	1,397	0,058	0,462	0,053	42,873	225,637	11,152	217,296
1,5	1,161	0,019	0,392	0,019	32,932	164,72	11,431	164,089
2	0,82	0,006	0,311	0,006	24,129	106,269	11,053	106,092
2,5	0,407	$1,00\times10^{-3}$	0,199	$1,00\times10^{-3}$	15,185	50,265	9,408	50,173
3	$1,00\times10^{-3}$	0	$1,00\times10^{-3}$	0	0,74	0,481	0,731	0,48

Tabela E.19 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.19-a (H_2O:O_2:C_2H_5OH = 3:0,5:1, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$2{,}52\times10^{-18}$	4,910933	$1{,}26\times10^{-56}$	$8{,}46\times10^{-9}$	0,044533	0,003434	0,542816	$4{,}91\times10^{-18}$	$1{,}4\times10^{-8}$	$1{,}56\times10^{-19}$	$5{,}27\times10^{-31}$	$3{,}43\times10^{-35}$	1,41265
473	$6{,}21\times10^{-16}$	4,804889	$1{,}28\times10^{-44}$	$4{,}45\times10^{-6}$	0,097553	0,05162	0,571745	$2{,}81\times10^{-14}$	$9{,}65\times10^{-8}$	$2{,}94\times10^{-16}$	$4{,}99\times10^{-28}$	$2{,}93\times10^{-31}$	1,330697
573	$1{,}91\times10^{-14}$	4,655742	$8{,}94\times10^{-37}$	0,000274	0,171992	0,30306	0,520599	$6{,}91\times10^{-12}$	$2{,}76\times10^{-7}$	$3{,}54\times10^{-14}$	$6{,}08\times10^{-26}$	$2{,}64\times10^{-28}$	1,307135
673	$1{,}4\times10^{-13}$	4,360022	$3{,}65\times10^{-31}$	0,005576	0,317201	0,943575	0,348201	$2{,}35\times10^{-10}$	$3{,}42\times10^{-7}$	$7{,}98\times10^{-13}$	$2{,}63\times10^{-24}$	$9{,}37\times10^{-26}$	1,329021
773	$3{,}12\times10^{-13}$	3,827777	$6{,}57\times10^{-27}$	0,052455	0,559884	1,857186	0,157518	$1{,}77\times10^{-9}$	$1{,}8\times10^{-7}$	$4{,}9\times10^{-12}$	$4{,}36\times10^{-23}$	$1{,}87\times10^{-23}$	1,230142
873	$2{,}58\times10^{-13}$	3,179494	$1{,}42\times10^{-23}$	0,248455	0,786026	2,719269	0,050619	$3{,}99\times10^{-9}$	$4{,}53\times10^{-8}$	$1{,}01\times10^{-11}$	$2{,}68\times10^{-22}$	$2{,}71\times10^{-21}$	0,914901
973	$8{,}74\times10^{-14}$	2,665336	$7{,}5\times10^{-21}$	0,641681	0,846492	3,311554	0,011555	$3{,}01\times10^{-9}$	$5{,}42\times10^{-9}$	$7{,}76\times10^{-12}$	$5{,}35\times10^{-22}$	$2{,}83\times10^{-19}$	0,500272
1073	$1{,}37\times10^{-14}$	2,427642	$1{,}63\times10^{-18}$	1,028796	0,771781	3,568584	0,001887	$8{,}45\times10^{-10}$	$3{,}13\times10^{-10}$	$2{,}55\times10^{-12}$	$3{,}58\times10^{-22}$	$2{,}27\times10^{-17}$	0,197536
1173	$1{,}55\times10^{-15}$	2,395929	$1{,}8\times10^{-16}$	1,260754	0,671658	3,603517	0,000277	$1{,}44\times10^{-10}$	$1{,}36\times10^{-11}$	$5{,}61\times10^{-13}$	$1{,}62\times10^{-22}$	$3{,}14\times10^{-15}$	0,06731
1273	$1{,}92\times10^{-16}$	2,437611	$1{,}06\times10^{-14}$	1,38944	0,586474	3,562295	$4{,}66\times10^{-5}$	$2{,}43\times10^{-11}$	$7{,}15\times10^{-13}$	$1{,}24\times10^{-13}$	$9{,}68\times10^{-23}$	$1{,}69\times10^{-12}$	0,024039

Tabela E.20 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do etanol em função da temperatura: dados referentes à Figura 4.19-b (H_2O:O_2:C_2H_5OH = 6:0,5:1, P = 1 atm).

T (K)	Quantidade molar produzida no equilíbrio termodinâmico (mol)												
	C_2H_5OH	H_2O	O_2	CO	CO_2	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4O	$C_4H_8O_2$	$C_4H_{10}O$	$C_{(s)}$
373	$1{,}99\times10^{-18}$	7,892377	$2{,}2\times10^{-56}$	$9{,}24\times10^{-9}$	0,053812	0,004983	0,55132	$3{,}44\times10^{-18}$	$9{,}93\times10^{-9}$	$1{,}21\times10^{-19}$	$2{,}22\times10^{-31}$	$1{,}33\times10^{-35}$	1,394868
473	$4{,}84\times10^{-16}$	7,765895	$2{,}25\times10^{-44}$	$4{,}82\times10^{-6}$	0,11705	0,075336	0,579384	$1{,}94\times10^{-14}$	$6{,}79\times10^{-8}$	$2{,}25\times10^{-16}$	$2{,}04\times10^{-28}$	$1{,}1\times10^{-31}$	1,303561
573	$1{,}42\times10^{-14}$	7,56321	$1{,}66\times10^{-36}$	0,000305	0,218242	0,432172	0,502309	$4{,}54\times10^{-12}$	$1{,}8\times10^{-7}$	$2{,}65\times10^{-14}$	$2{,}37\times10^{-26}$	$8{,}99\times10^{-29}$	1,279143
673	$9{,}2\times10^{-14}$	7,122215	$7{,}53\times10^{-31}$	0,00636	0,435712	1,279591	0,299096	$1{,}34\times10^{-10}$	$1{,}86\times10^{-7}$	$5{,}49\times10^{-13}$	$8{,}74\times10^{-25}$	$2{,}46\times10^{-26}$	1,258831
773	$1{,}62\times10^{-13}$	6,370793	$1{,}52\times10^{-26}$	0,057228	0,785989	2,401799	0,113704	$7{,}73\times10^{-10}$	$7{,}26\times10^{-8}$	$2{,}75\times10^{-12}$	$9{,}81\times10^{-24}$	$3{,}02\times10^{-24}$	1,043079
873	$9{,}13\times10^{-14}$	5,572484	$3{,}94\times10^{-23}$	0,244123	1,091697	3,371161	0,028178	$1{,}11\times10^{-9}$	$1{,}13\times10^{-8}$	$3{,}99\times10^{-12}$	$3{,}02\times10^{-23}$	$1{,}93\times10^{-22}$	0,636003
973	$1{,}81\times10^{-14}$	5,090497	$2{,}72\times10^{-20}$	0,551303	1,1791	3,900552	0,004475	$4{,}48\times10^{-10}$	$6{,}9\times10^{-10}$	$1{,}87\times10^{-12}$	$2{,}27\times10^{-23}$	$6{,}32\times10^{-21}$	0,265122
1073	$1{,}85\times10^{-15}$	4,980456	$7{,}43\times10^{-18}$	0,808847	1,105349	4,018453	0,000546	$7{,}67\times10^{-11}$	$2{,}33\times10^{-11}$	$4{,}22\times10^{-13}$	$7{,}12\times10^{-24}$	$2{,}03\times10^{-19}$	0,085258
1173	$1{,}82\times10^{-16}$	5,03308	$9{,}02\times10^{-16}$	0,978193	0,994363	3,966776	$7{,}22\times10^{-5}$	$1{,}11\times10^{-11}$	$8{,}4\times10^{-13}$	$8{,}25\times10^{-14}$	$2{,}54\times10^{-24}$	$2{,}08\times10^{-17}$	0,027371
1273	$2{,}26\times10^{-17}$	5,11746	$5{,}39\times10^{-14}$	1,097714	0,892413	3,882516	$1{,}2\times10^{-5}$	$1{,}87\times10^{-12}$	$4{,}36\times10^{-14}$	$1{,}83\times10^{-14}$	$1{,}54\times10^{-24}$	$1{,}11\times10^{-14}$	0,009861

Tabela E.21 Coordenadas das reações linearmente independentes que representam o equilíbrio termodinâmico do sistema de reforma autotérmica do etanol: dados referentes à Figura 4.20 (P = 1 atm).

T (K)	$H_2O:O_2:C_2H_5OH$ = 3:0,5:1					$H_2O:O_2:C_2H_5OH$ = 6:0,5:1				
	$R_{ATE,I}$ (mol)	$R_{ATE,II}$ (mol)	$R_{ATE,III}$ (mol)	$R_{ATE,IV}$ (mol)	$R_{ATE,V}$ (mol)	$R_{ATE,I}$ (mol)	$R_{ATE,II}$ (mol)	$R_{ATE,III}$ (mol)	$R_{ATE,IV}$ (mol)	$R_{ATE,V}$ (mol)
373	0,52274	0,08994	0,45503	-0,06771	0,04446	0,55125	0,15622	0,42189	-0,12936	0,05373
473	0,54062	0,17871	0,41065	-0,12997	0,09746	0,5794	0,27574	0,36213	-0,21727	0,11694
573	0,51025	0,19262	0,40369	-0,10656	0,17184	0,50254	0,22341	0,3883	-0,11424	0,21803
673	0,38314	0,08874	0,45563	0,07249	0,3169	0,29943	0,04046	0,47977	0,18034	0,43527
773	0,2045	0,02079	0,48961	0,28511	0,55949	0,11391	0,07032	0,46484	0,35094	0,78544
873	0,08218	0,19814	0,40093	0,31876	0,78579	0,02825	0,39159	0,3042	0,27596	1,09139
973	0,02783	0,54323	0,22839	0,20055	0,84653	0,00449	0,73895	0,13052	0,12604	1,17913
1073	0,00851	0,81729	0,09135	0,08284	0,77193	$5,48\times10^{-4}$	0,91514	0,04243	0,04188	1,10551
1173	0,00258	0,93746	0,03127	0,02869	0,6718	$7,24\times10^{-5}$	0,97266	0,01367	0,0136	0,99453
1273	$8,37\times10^{-4}$	0,97755	0,01122	0,01039	0,58659	$1,20\times10^{-5}$	0,99014	0,00493	0,00492	0,89255

Tabela E.22 Deposição de coque e rendimento de hidrogênio no equilíbrio termodinâmico da reforma autotérmica do etanol: dados referentes à Figura 4.21. Condições: [H_2O/C_2H_5OH = 3] (Curva 1) 673 K, 1 atm; (Curva 2) 1273 K, 1 atm; (Curva 3) 673 K, 10 atm; (Curva 4) 1273 K, 10 atm. [H_2O/C_2H_5OH = 6] (Curva 5) 1273 K, 1 atm.

O_2/C_2H_5OH	Deposição de coque (mol)					Rendimento de hidrogênio (%)				
	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5	Curva 1	Curva 2	Curva 3	Curva 4	Curva 5
0	1,28	0,048	0,304	0,046	0,016	115,25	425,742	27,911	425,742	469,112
0,5	1,329	0,024	0,32	0,024	0,01	94,299	354,972	26,603	354,972	388,532
1	1,232	0,012	0,313	0,012	0,006	75,436	279,213	25,354	279,213	306,644
1,5	1,017	0,006	0,287	0,006	0,003	59,138	206,752	23,809	206,752	228,445
2	0,714	0,002	0,239	0,002	$1,00\times10^{-3}$	43,9	136,219	21,507	136,219	151,665
2,5	0,344	0	0,157	0	0	27,573	66,036	17,306	66,036	74,194
3	0	0	0	0	0	0,895	0,648	0,89	0,648	0,735

APÊNDICE F. TABELAS COM OS RESULTADOS DETALHADOS DAS SIMULAÇÕES PARA A REFORMA DA NAFTA

As tabelas deste apêndice contêm os dados detalhados relativos às simulações conduzidas para a reforma da nafta.

LISTA DE TABELAS

Tabela F.1 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma da nafta em função da temperatura com composição de alimentação dada pela Tabela A.1 (H_2/Nafta = 6, P = 1 atm).* *149*

Tabela F.2 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma da nafta em função da temperatura com composição de alimentação dada pela Tabela A.1 (H_2/Nafta = 6, P = 12,5 atm).* *149*

Tabela F.3 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma da nafta em função da temperatura com composição de alimentação dada pela Tabela A.1 (H_2/Nafta = 6, P = 25 atm).* *150*

Tabela F.4 *Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma da nafta em função da temperatura com composição de alimentação dada pela Tabela A.1 (T = 793 K, P = 12,5 atm).* *150*

Tabela F.1 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma da nafta em função da temperatura com composição de alimentação dada pela Tabela A.1 (H_2/Nafta = 6, P = 1 atm).

Grupo	Subgrupo	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K
Espécies inorgânicas	Carbono	1,251401	1,352222	1,812447	2,960958	4,865404	6,81741	8,002501	8,534192	8,7611	8,864204
	Hidrogênio	0,002095	0,027713	0,136767	0,362693	0,636784	0,836432	0,931441	0,969203	0,984518	0,991328
Gases de craqueamento		0,997905	0,972287	0,863233	0,637307	0,363216	0,163568	0,068559	0,030797	0,015482	0,008672
Reformado leve	Parafinas e iso-parafinas (P_5 a P_8)	$1{,}02\times10^{-24}$	$2{,}4\times10^{-22}$	$9{,}52\times10^{-21}$	$9{,}32\times10^{-20}$	$2{,}04\times10^{-19}$	$1{,}27\times10^{-19}$	$4{,}42\times10^{-20}$	$1{,}49\times10^{-20}$	$5{,}95\times10^{-21}$	$2{,}88\times10^{-21}$
	Naftênicos (N_5 a N_8)	$8{,}07\times10^{-28}$	$1{,}53\times10^{-24}$	$2{,}62\times10^{-22}$	$8{,}65\times10^{-21}$	$5{,}62\times10^{-20}$	$9{,}37\times10^{-20}$	$7{,}8\times10^{-20}$	$5{,}54\times10^{-20}$	$4{,}14\times10^{-20}$	$3{,}42\times10^{-20}$
	Aromáticos (A_6 a A_7)	$1{,}76\times10^{-33}$	$1{,}78\times10^{-27}$	$3{,}38\times10^{-23}$	$5{,}99\times10^{-20}$	$1{,}21\times10^{-17}$	$3{,}86\times10^{-16}$	$3{,}99\times10^{-15}$	$2{,}37\times10^{-14}$	$1{,}07\times10^{-13}$	$4{,}13\times10^{-13}$
Reformado pesado	Parafinas e iso-parafinas (P_9 a P_{11})	$1{,}02\times10^{-24}$	$2{,}41\times10^{-22}$	$9{,}82\times10^{-21}$	$1{,}62\times10^{-19}$	$1{,}23\times10^{-17}$	$3{,}87\times10^{-16}$	$3{,}99\times10^{-15}$	$2{,}37\times10^{-14}$	$1{,}07\times10^{-13}$	$4{,}13\times10^{-13}$
	Naftênicos (N_9)	$1{,}62\times10^{-47}$	$4{,}61\times10^{-43}$	$5{,}35\times10^{-40}$	$5{,}2\times10^{-38}$	$3{,}54\times10^{-37}$	$2{,}56\times10^{-37}$	$6{,}41\times10^{-38}$	$1{,}43\times10^{-38}$	$3{,}98\times10^{-39}$	$1{,}47\times10^{-39}$
	Aromáticos (A_8 a A_9)	$1{,}69\times10^{-47}$	$4{,}36\times10^{-43}$	$5{,}6\times10^{-40}$	$7{,}41\times10^{-38}$	$7{,}93\times10^{-37}$	$9{,}77\times10^{-37}$	$4{,}21\times10^{-37}$	$1{,}56\times10^{-37}$	$6{,}91\times10^{-38}$	$3{,}91\times10^{-38}$

Tabela F.2 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma da nafta em função da temperatura com composição de alimentação dada pela Tabela A.1 (H_2/Nafta = 6, P = 12,5 atm).

Grupo	Subgrupo	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K
Espécies inorgânicas	Carbono	1,243957	1,252813	1,297159	1,423746	1,675313	2,070036	2,600748	3,239535	3,94093	4,649425
	Hidrogênio	0,000179	0,002467	0,013832	0,045558	0,105682	0,192901	0,29824	0,409798	0,516565	0,610815
Gases de craqueamento		0,999821	0,997533	0,986168	0,954442	0,894318	0,807099	0,70176	0,590201	0,483434	0,389175
Reformado leve	Parafinas e iso-parafinas (P_5 a P_8)	$1{,}97\times10^{-20}$	$4{,}36\times10^{-18}$	$1{,}77\times10^{-16}$	$2{,}82\times10^{-15}$	$2{,}44\times10^{-14}$	$1{,}31\times10^{-13}$	$4{,}73\times10^{-13}$	$1{,}21\times10^{-12}$	$2{,}33\times10^{-12}$	$3{,}63\times10^{-12}$
	Naftênicos (N_5 a N_8)	$1{,}55\times10^{-23}$	$2{,}65\times10^{-20}$	$3{,}97\times10^{-18}$	$1{,}62\times10^{-16}$	$2{,}95\times10^{-15}$	$2{,}99\times10^{-14}$	$1{,}87\times10^{-13}$	$7{,}81\times10^{-13}$	$2{,}35\times10^{-12}$	$5{,}46\times10^{-12}$
	Aromáticos (A_6 a A_7)	$3{,}94\times10^{-28}$	$3{,}12\times10^{-22}$	$3{,}17\times10^{-18}$	$3{,}18\times10^{-15}$	$8{,}11\times10^{-13}$	$7{,}88\times10^{-11}$	$3{,}53\times10^{-9}$	$8{,}25\times10^{-8}$	$1{,}13\times10^{-6}$	1×10^{-5}
Reformado pesado	Parafinas e iso-parafinas (P_9 a P_{11})	$6{,}29\times10^{-39}$	$1{,}52\times10^{-34}$	$1{,}65\times10^{-31}$	$3{,}21\times10^{-29}$	$2{,}06\times10^{-27}$	$5{,}58\times10^{-26}$	$7{,}19\times10^{-25}$	$4{,}88\times10^{-24}$	$1{,}96\times10^{-23}$	$5{,}23\times10^{-23}$
	Naftênicos (N_9)	$6{,}52\times10^{-39}$	$1{,}37\times10^{-34}$	$1{,}4\times10^{-31}$	$2{,}82\times10^{-29}$	$2{,}03\times10^{-27}$	$6{,}56\times10^{-26}$	$1{,}06\times10^{-24}$	$9{,}28\times10^{-24}$	$4{,}92\times10^{-23}$	$1{,}76\times10^{-22}$
	Aromáticos (A_8 a A_9)	$3{,}37\times10^{-33}$	$5{,}42\times10^{-27}$	$9{,}65\times10^{-23}$	$1{,}57\times10^{-19}$	$6{,}1\times10^{-17}$	$8{,}49\times10^{-15}$	$5{,}05\times10^{-13}$	$1{,}45\times10^{-11}$	$2{,}28\times10^{-10}$	$2{,}22\times10^{-9}$

Tabela F.3 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma da nafta em função da temperatura com composição de alimentação dada pela Tabela A.1 (H_2/Nafta = 6, P = 25 atm).

Grupo	Subgrupo	373 K	473 K	573 K	673 K	773 K	873 K	973 K	1073 K	1173 K	1273 K
Espécies inorgânicas	Carbono	1,243596	1,247919	1,269912	1,334059	1,465266	1,676798	1,967376	2,325393	2,732678	3,16021
	Hidrogênio	$8,71\times10^{-5}$	0,001216	0,006906	0,023285	0,055937	0,106351	0,171486	0,245838	0,323579	0,399892
Gases de craqueamento		0,999913	0,998784	0,993094	0,976715	0,944063	0,893649	0,828514	0,75416	0,676393	0,599814
Reformado leve	Parafinas e iso-parafinas (P_5 a P_8)	$3,55\times10^{-19}$	$7,46\times10^{-17}$	$2,95\times10^{-15}$	$4,63\times10^{-14}$	$4,06\times10^{-13}$	$2,36\times10^{-12}$	$9,89\times10^{-12}$	$3,16\times10^{-11}$	$8,08\times10^{-11}$	$1,71\times10^{-10}$
	Naftênicos (N_5 a N_8)	$2,78\times10^{-22}$	$4,51\times10^{-19}$	$6,52\times10^{-17}$	$2,55\times10^{-15}$	$4,52\times10^{-14}$	$4,7\times10^{-13}$	$3,24\times10^{-12}$	$1,61\times10^{-11}$	$6,08\times10^{-11}$	$1,83\times10^{-10}$
	Aromáticos (A_6 a A_7)	$1,47\times10^{-26}$	$1,08\times10^{-20}$	$1,02\times10^{-16}$	$9,01\times10^{-14}$	$1,96\times10^{-11}$	$1,69\times10^{-9}$	$7,28\times10^{-8}$	$1,8\times10^{-6}$	$2,8\times10^{-5}$	0,000294
Reformado pesado	Parafinas e iso-parafinas (P_9 a P_{11})	$2,15\times10^{-36}$	$4,6\times10^{-32}$	$4,64\times10^{-29}$	$8,58\times10^{-27}$	$5,48\times10^{-25}$	$1,64\times10^{-23}$	$2,68\times10^{-22}$	$2,64\times10^{-21}$	$1,69\times10^{-20}$	$7,56\times10^{-20}$
	Naftênicos (N_9)	$2,23\times10^{-36}$	$4,11\times10^{-32}$	$3,88\times10^{-29}$	$7,21\times10^{-27}$	$4,94\times10^{-25}$	$1,68\times10^{-23}$	$3,26\times10^{-22}$	$3,93\times10^{-21}$	$3,16\times10^{-20}$	$1,8\times10^{-19}$
	Aromáticos (A_8 a A_9)	$5,42\times10^{-31}$	$7,8\times10^{-25}$	$1,26\times10^{-20}$	$1,76\times10^{-17}$	$5,79\times10^{-15}$	$7,22\times10^{-13}$	$4,31\times10^{-11}$	$1,4\times10^{-9}$	$2,75\times10^{-8}$	$3,5\times10^{-7}$

Tabela F.4 Distribuição dos produtos no equilíbrio termodinâmico da reforma da nafta em função da temperatura com composição de alimentação dada pela Tabela A.1 (T = 793 K, P = 12,5 atm).

Grupo	Subgrupo	Razão de alimentação H_2/Nafta (mol/mol)							
		0	1	2	3	4	5	6	7
Espécies inorgânicas	Carbono	3,6748636	3,336042	2,9979172	2,6698783	2,3496013	2,0357499	1,738996	1,4587211
	Hidrogênio	0,0928114	0,0937903	0,0962365	0,0999842	0,1050996	0,1118383	0,1203212	0,1310509
Gases de craqueamento		0,9071886	0,9062097	0,9037635	0,9000158	0,8949004	0,8881617	0,8796788	0,8689491
Reformado leve	Parafinas e iso-parafinas (P_5 a P_8)	$1,218\times10^{-13}$	$1,159\times10^{-13}$	$1,029\times10^{-13}$	$8,634\times10^{-14}$	$6,859\times10^{-14}$	$5,14\times10^{-14}$	$3,65\times10^{-14}$	$2,435\times10^{-14}$
	Naftênicos (N_5 a N_8)	$3,556\times10^{-14}$	$2,957\times10^{-14}$	$2,311\times10^{-14}$	$1,717\times10^{-14}$	$1,211\times10^{-14}$	$8,035\times10^{-15}$	$5,047\times10^{-15}$	$2,965\times10^{-15}$
	Aromáticos (A_6 a A_7)	$2,009\times10^{-10}$	$1,1\times10^{-10}$	$5,696\times10^{-11}$	$2,816\times10^{-11}$	$1,311\times10^{-11}$	$5,626\times10^{-12}$	$2,249\times10^{-12}$	$8,165\times10^{-13}$
Reformado pesado	Parafinas e iso-parafinas (P_9 a P_{11})	$4,953\times10^{-26}$	$4,482\times10^{-26}$	$3,537\times10^{-26}$	$2,495\times10^{-26}$	$1,58\times10^{-26}$	$8,929\times10^{-27}$	$4,539\times10^{-27}$	$2,042\times10^{-27}$
	Naftênicos (N_9)	$1,061\times10^{-25}$	$8,383\times10^{-26}$	$5,822\times10^{-26}$	$3,636\times10^{-26}$	$2,043\times10^{-26}$	$1,022\times10^{-26}$	$4,594\times10^{-27}$	$1,82\times10^{-27}$
	Aromáticos (A_8 a A_9)	$2,982\times10^{-14}$	$1,594\times10^{-14}$	$7,782\times10^{-15}$	$3,531\times10^{-15}$	$1,469\times10^{-15}$	$5,482\times10^{-16}$	$1,856\times10^{-16}$	$5,543\times10^{-17}$