

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

DOUGLAS FALLEIROS BARBOSA LIMA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR INDUSTRIAL EM UMA
UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO**

CURITIBA 2011

DOUGLAS FALLEIROS BARBOSA LIMA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UM REATOR INDUSTRIAL EM UMA
UNIDADE DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de concentração em Modelagem, Otimização e Controle de Processos, departamento de Engenharia Química, setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye.
Coorientador: Prof. Dr. Marcelo Kaminski Lenzi.

Lima, Douglas Falleiros Barbosa

Modelagem e simulação de um reator industrial em uma unidade de geração de hidrogênio / Douglas Falleiros Barbosa Lima. – Curitiba, 2011.

78 f. : il.; graf., tab.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Orientador: Papa Matar Ndiaye

Co-orientador: Marcelo Kaminski Lenzi

1. Hidrogênio - Reatores de água pressurizada. I. Ndiaye, Papa Matar. II. Lenzi, Marcelo Kaminski. III. Título.

CDD 665.81

À Vivian, minha esposa.
Aos meus pais, Décio e Itelvina.

AGRADECIMENTOS

Ao professor Marcelo Kaminski Lenzi, pela orientação e amizade.

Aos amigos que colaboraram na realização deste trabalho.

À engenheira Cássia Janson Lopes e engenheiro Francisco de Oliveira Leme, da empresa PETROBRAS, pelo incentivo ao desenvolvimento de capital humano.

À empresa PETROBRAS, pela oportunidade concedida.

RESUMO

A geração de hidrogênio na indústria de processos tem adquirido cada vez maior destaque no cenário nacional e internacional devido à grande tendência de aumento de seu consumo, para sua utilização em processos nobres, por exemplo, no hidrotratamento de combustíveis, buscando produtos de maior qualidade. Dentro deste contexto, ganha importância o processo de geração de hidrogênio, onde o domínio de sua tecnologia torna-se fundamental para a sua otimização. O reator de *shift* na unidade de geração de hidrogênio, etapa intermediária e responsável por converter o monóxido de carbono do gás de síntese a dióxido de carbono e hidrogênio, constitui um sistema reacional cuja predição de seu comportamento cinético, utilizando-se um modelo adequado pode ser bastante útil. Foi realizado extenso levantamento de modelo cinético fenomenológico com as devidas correções requeridas em termos de fenômenos de difusão nos poros de um catalisador em formato de *pellet*, desativação catalítica, pressão e ordem aparente da reação, para a modelagem de um reator de *shift* industrial de leito fixo de alta temperatura, utilizando catalisadores comerciais do tipo Fe-Cr promovidos por Cu. Previamente à etapa de modelagem, a consistência e qualidade dos dados industriais disponíveis foram avaliadas, onde um modelo estatístico entre as principais variáveis de entrada e a conversão de CO, foi desenvolvido, encontrando-se uma correlação de 0,75. Foi realizado um estudo da termodinâmica de equilíbrio deste conjunto de dados. As equações diferenciais de balanço molar e energético deste sistema foram propostas, e solucionadas por uma ferramenta computacional adequada. O modelo é ajustado e validado utilizando-se dados de operação de um reator industrial, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0,77. Finalmente, demonstra-se a utilidade do modelo apresentando-se um estudo de caso de pesquisa de temperatura de alimentação ótima do reator, validada pela realização de um teste em reator industrial. Em um segundo estudo de caso, diferentes simulações são realizadas para se explicar determinados aspectos relevantes do comportamento histórico operacional de um reator de *shift* industrial. Uma malha de controle é proposta para a otimização da conversão do reator.

Palavras-chave: reator de shift a vapor, modelagem e simulação de reator.

ABSTRACT

The industrial hydrogen generation has an increasing focus in the national and international industrial scene due to its increasing demand in processes such as hydrotreatment for higher quality fuel production.

In this context, the hydrogen generation process has an increasing importance and its technology know how became fundamental to the process optimization.

The water gas shift reactor, an intermediate step in the hydrogen generation unit, has the role of converting the carbon monoxide from the synthesis gas into carbon dioxide and hydrogen, is a reacting system whose kinetic behavior prediction ability can be very useful. An extensive review of the kinetic expressions with the correction factors required to compensate the pore diffusion phenomena in the catalyst, age of the catalyst, pressure, order of reaction to model a high temperature industrial fixed bed shift reactor, using commercial Fe-Cr catalyst promoted by Cu. Previous to the modeling step, the industrial data quality and consistency were evaluated, a statistical multivariable model with the main variables as inputs and the CO conversion as output was developed, finding a correlation factor of 0,75. An evaluation of the approach to the reaction thermodynamic equilibrium of the industrial data was calculated. The molar and energy differential equation balance were stated and solved using a computational tool.

The parameters were estimated and the model validated using industrial data, the final model correlation is 0,77. Finally, the model utility is demonstrated by a case study of optimal reactor feed temperature search, validated with an industrial reactor test. In the second case study, many simulations were generated to explain some aspects of a historical behavior of an industrial water gas shift reactor. A control loop is proposed to the reactor conversion optimization.

Keywords: water gas shift reactor, reactor modeling and simulation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO	1
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA REAÇÃO DE SHIFT	6
2.2	CINÉTICA DA REAÇÃO DE <i>SHIFT</i>	10
2.3	AVALIAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS	23
2.4	MODELAGEM DE REATORES	23
3	METODOLOGIA	29
3.1	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.2	AVALIAÇÃO DA CONSISTÊNCIA ESTATÍSTICA DE DADOS EXPERIMENTAIS	32
3.3	QUALIFICAÇÃO DOS DADOS COLETADOS	32
3.4	OBTENÇÃO DE UM MODELO ESTATÍSTICO	39
3.5	OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS	41
3.6	ANÁLISE DA TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO	42
4	MODELAGEM DA CINÉTICA DO REATOR	45
4.1	REATOR PSEUDO-HOMOGENEO IDEAL ISOTÉRMICO	47
4.2	REATOR PSEUDO-HOMOGENEO IDEAL (PERFIL DE TEMPERATURA)	49
4.3	ACRÉSCIMO DO FATOR DE EFETIVIDADE	50
4.4	ACRÉSCIMO DO TERMO DE DESATIVAÇÃO CATALÍTICA	52
4.5	AJUSTE DA ORDEM APARENTE DE REAÇÃO	54
5	ESTUDOS DE CASO	58
5.1	OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO DO REATOR	58
5.2	AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO HISTÓRICO DE UM REATOR INDUSTRIAL E PROPOSIÇÃO DE UMA ESTRATÉGIA DE CONTROLE	63
6	CONCLUSÃO	71
6.1	CONCLUSÕES	71
6.2	SUGESTÕES PARA A CONTINUAÇÃO DO TRABALHO	72
	REFERÊNCIAS	74
	DOCUMENTOS CONSULTADOS	77
	ANEXOS	78
	ANEXO I – aspecto do simulador Petrox – módulo reator de shift	78

Índice de Figuras.

FIGURA 01 – UNIDADE DE GERAÇÃO DE H ₂	4
FIGURA 02 – K _{EQ} EM FUNÇÃO DE T.	7
FIGURA 03 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR DE LEITO FIXO.	27
FIGURA 04 – ASPECTO DO CATALISADOR UTILIZADO.	31
FIGURA 05 – VAZÃO MOLAR DE CO NA ENTRADA DO REATOR.	35
FIGURA 06 – TEMPERATURA DE ENTRADA DO REATOR.	35
FIGURA 07 – RAZÃO MOLAR CO/VAPOR.	36
FIGURA 08 – ILUSTRAÇÃO DAS INCERTEZAS TOTAIS DE CONVERSÃO MOLAR DE CO (XCO).	38
FIGURA 9 – COMPARAÇÃO ENTRE CONVERSÃO CALCULADA E MEDIDA.	40
FIGURA 10 – DIFERENÇA ENTRE A CONVERSÃO MEDIDA E A CONVERSÃO DE EQUILÍBRIO.	44
FIGURA 11 – DIFERENÇA ENTRE TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO E DE SAÍDA.	44
FIGURA 12 - CODIFICAÇÃO DO MODELO NO SOFTWARE MATLAB – DIAGRAMA DE BLOCOS.	46
FIGURA 13 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA HIPÓTESE DE REATOR ISOTÉRMICO.	48
FIGURA 14 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA REAÇÃO ACOPLADA A BALANÇO DE ENERGIA.	50
FIGURA 15 – AJUSTE DO FATOR DE EFETIVIDADE.	51
FIGURA 16 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA REAÇÃO ACOPLADA A BALANÇO DE ENERGIA COM FATOR DE EFETIVIDADE AJUSTADO.	52
FIGURA 17 – AJUSTE DO PARÂMETRO ALFA.	53
FIGURA 18 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS COM ACRÉSCIMO DE TERMO DE DESATIVAÇÃO CATALÍTICA.	54
FIGURA 19 – AJUSTE DO EXPOENTE PARA ÁGUA.	55
FIGURA 20 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA AJUSTE DE ORDEM DA EQUAÇÃO DE TAXA.	56
FIGURA 21 – SOMA DOS ERROS QUADRÁTICOS PARA OS DIFERENTES MODELOS PROPOSTOS.	57
FIGURA 22 – SIMULAÇÃO DE TEMPERATURA DE ENTRADA COM COMPOSIÇÃO DO DADO1.	59
FIGURA 23 - SIMULAÇÃO DE TEMPERATURA DE ENTRADA COM COMPOSIÇÃO DO DADO2.	60
FIGURA 24 – PERFIL DE TEMPERATURAS.	61
FIGURA 25 – PERFIL DE CONVERSÕES DO REATOR.	61
FIGURA 26 – HISTÓRICO DE VAZÃO DE CARGA <i>VERSUS</i> CONVERSÃO.	64
FIGURA 27 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE VAZÃO DO REATOR.	65
FIGURA 28 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE VAZÃO DO REATOR.	66
FIGURA 29 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE – COMPOSIÇÃO.	67
FIGURA 30 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE – ATIVIDADE CATALÍTICA.	67
FIGURA 31 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE – VAZÃO DE CARGA.	68
FIGURA 32 – RELAÇÃO ENTRE CONVERSÃO E DELTAT EM DADOS HISTÓRICOS.	68
FIGURA 33 – INFLUÊNCIA DA VAZÃO NO DELTAT EM DADOS HISTÓRICOS.	69
FIGURA 34 – ESTRATÉGIA DE CONTROLE – ESTRATÉGIA DE CONTROLE PROPOSTA. ..	70
FIGURA 35 – ESTRATÉGIA DE CONTROLE ALTERNATIVA.	70

Índice de Tabelas.

TABELA 01 – CATALISADORES INDUSTRIAIS PROMOVIDOS POR CU.	12
TABELA 02 – INFLUÊNCIA NA CINÉTICA DE CATALISADORES SÓLIDOS POROSOS.	14
TABELA 03 – MODELOS DE REATOR DE LEITO FIXO.	24
TABELA 04 – MATRIZ APROXIMADA DE EXPERIMENTO.	36
TABELA 05 – LIMITES OPERACIONAIS DAS VARIÁVEIS DE ENTRADA.	41
TABELA 06 – PONTO DE MÁXIMA CONVERSÃO.	42
TABELA 07 – COMPARAÇÃO ENTRE ORDENS DE REAÇÃO.	54
TABELA 08 – CONVERSÃO VERSUS DELTAT CORRESPONDENTE.	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROCESSO DE GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO

O cenário atual no refino de petróleo nacional é de tendência de aumento expressivo na geração e consumo de hidrogênio, em unidades de hidrotratamento, devido principalmente à necessidade de produção de combustíveis mais limpos, no que diz respeito a teores de elementos e substâncias como enxofre, benzeno e nitrogênio.

Desta forma, o estudo e otimização de unidades de geração de hidrogênio têm potencial enorme na redução de custos e emissões neste tipo de planta, dado que as mesmas serão cada vez mais exigidas em uma unidade de refino. O aumento da eficiência na geração de hidrogênio, traduzido em aumento de geração específica e economia de matéria-prima, representará um diferencial competitivo significativo neste seguimento industrial.

Para efeito comparativo, em relação ao derivado diesel, principal combustível comercializado em território nacional, atualmente especificado com teores de enxofre subdivididos em duas faixas, 1800 ppm e 500 ppm, já foi determinado pela órgão regulador (ANP) que, em breve, tais especificações serão alteradas para 500 ppm e 10 ppm, respectivamente. As refinarias têm realizado pesados investimentos em aumento de capacidade de hidrotratamento de combustíveis e geração de hidrogênio, para atenderem a este desafio.

O gás hidrogênio constitui matéria-prima largamente utilizada na indústria para geração de amônia (aproximadamente 50%) e em refinarias de petróleo (aproximadamente 45%) sendo consumido em processos de refino como o hidrotratamento de combustíveis.

Boa parte deste hidrogênio consumido é proveniente de correntes de subprodutos de outros processos (BORGES, 2009), sendo requerida a geração de parte deste hidrogênio.

Atualmente, existem diferentes tecnologias para a produção de hidrogênio, como as tecnologias de oxidação parcial, reforma a vapor, eletrólise, tendo-se como matéria-prima gás natural, hidrocarbonetos leves, hidrocarbonetos pesados, água,

biomassa, etc; sendo que suas fontes podem ser renováveis ou não-renováveis (BORGES, 2009).

Apesar da diversidade dos processos de geração de hidrogênio, cerca de 95% do hidrogênio atualmente produzido é proveniente do processo de reforma a vapor (BORGES, 2009).

Como será descrito posteriormente, o processo de reforma a vapor constitui-se principalmente de dois sistemas reacionais denominados de reator de reforma a vapor e reator de *shift*, onde reações químicas reversíveis são conduzidas, cujas características cinéticas e termodinâmicas resultam em um sistema multivariável altamente não-linear, o que dificulta a tarefa de ajuste de parâmetros operacionais. Por exemplo, a determinação da proporção do reagente em excesso em relação ao reagente determinante. Caso esta proporção seja pontualmente inadequada em um processo industrial, pode haver desperdício de reagente determinante em um extremo, ou desperdício de energia em outro extremo.

Desta forma, a capacidade matemática de previsão das características das correntes de saída destes sistemas, a partir da alimentação de dados de entrada viabiliza a determinação das condições operacionais favoráveis à máxima eficiência de conversão e aproveitamento energético deste sistema.

Uma ferramenta matemática, combinada com a alimentação de dados operacionais pode ser utilizada em uma planta industrial, podendo viabilizar expressivos ganhos financeiros, energéticos e ambientais em uma unidade de geração de hidrogênio.

Propõe-se a modelagem matemática de um reator de *shift* de CO de alta temperatura gerado a partir de expressões de cinética catalítica intrínseca, com os devidos fatores de correção para adequação do mesmo a um sistema industrial, onde a presença de fenômenos de difusão porosa e desativação catalítica estão presentes.

Industrialmente, observa-se que nestes sistemas, ajustes operacionais são realizados somente para correções de longo prazo, normalmente relacionadas à desativação catalítica ou alterações definitivas no processo como um todo, sendo que a manipulação de determinadas variáveis como a temperatura de alimentação de um reator, em função de variações pontuais em características da corrente de entrada como vazão e composição de carga destes sistemas, ainda constitui uma lacuna na engenharia de otimização destes sistemas.

Desta forma, este trabalho foi desenvolvido basicamente em quatro grandes etapas.

Inicialmente, foi realizado o levantamento de literatura disponível acerca das técnicas de modelagem de reatores de *shift* e a partir do mesmo, proposição de um modelo matemático capaz de representar um sistema industrial.

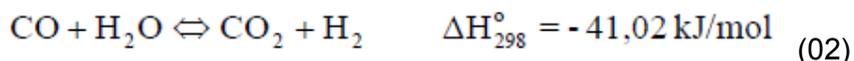
Um conjunto de dados industriais é utilizado na etapa de ajuste e validação do modelo. Foi necessário extenso trabalho para a filtragem, avaliação de incertezas envolvidas e determinação de consistência estatística entre as variáveis de entrada e saída deste sistema.

Na terceira etapa, o conjunto de dados é separado em dois subconjuntos: o primeiro utilizado para o ajuste dos parâmetros representativos dos fenômenos de difusão em um catalisador industrial (fator de efetividade global), parâmetro representativo do modelo de desativação catalítica em função do tempo e finalmente, parâmetros que expressam a ordem aparente da cinética de reação. O segundo subconjunto é utilizado na etapa de validação dos modelos, através de comparação gráfica e cálculo de correlação. A conversão molar de CO foi definida como sendo a principal variável de saída a ser estudada neste sistema, inclusive, sendo utilizada como a referência para o ajuste e validação do modelo.

Na última seção, diferentes estudos de caso são propostos para se comprovar a utilidade prática do modelo desenvolvido. Em um primeiro estudo, demonstra-se o comportamento não-linear da conversão molar de CO em função de sua temperatura de alimentação, a partir de simulação do reator e comparação de resultados com dados de um teste realizado em planta industrial, onde um ajuste operacional foi realizado, obtendo-se a elevação da conversão de CO em 2%. Em seguida, a simulação de diferentes condições operacionais é utilizada para se explicar o comportamento de histórico operacional de um reator, com ênfase no efeito de variações em sua vazão de carga. Uma estratégia de controle para maximização da conversão deste reator é proposta, com base nos resultados deste estudo de caso.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo de reforma a vapor consiste na reação de um hidrocarboneto leve (gás natural, nafta) com vapor d'água, na chamada reação de síntese, exemplificada abaixo, utilizando-se o metano como matéria-prima.



As duas reações ocorrem simultaneamente e a reação global possui caráter altamente endotérmico, sendo conduzida em temperaturas elevadas, na ordem de 900°C. Deve-se conduzir a reação com o reagente vapor d'água em excesso, principalmente para se evitar a deposição de carbono na superfície do catalisador. Industrialmente, a reação de reforma a vapor é conduzida em reatores tubulares recheados com catalisador de níquel suportado em alumina. (Francisquini *et al.*, 2005).

Na prática, o gás de síntese, efluente do reator de reforma a vapor, possui considerável teor de CO, que posteriormente é direcionado a um novo reator, denominado reator de *shift* ou de deslocamento de CO, realizando a reação (02) e elevando-se a conversão global de hidrogênio. Em geral, são utilizados reatores catalíticos de leito fixo, com catalisadores em pastilhas.

Na figura 01, um esquema simplificado de unidade de geração de hidrogênio:

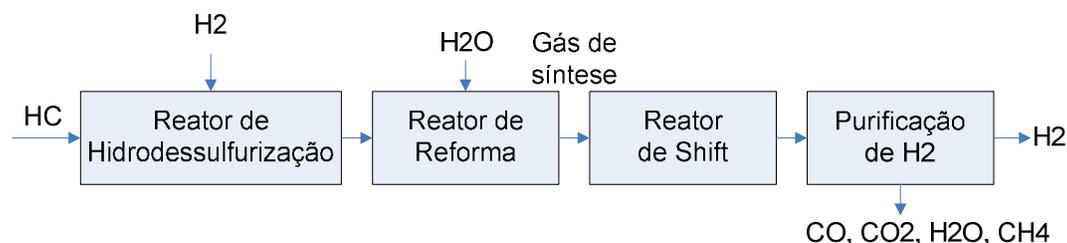


FIGURA 01 – UNIDADE DE GERAÇÃO DE H₂.

*HC: hidrocarboneto.

Na primeira seção, de hidrodessulfurização, uma pequena fração de gás hidrogênio reage com os compostos orgânicos sulfurados presentes na carga, fazendo com que o enxofre se converta a S⁻ e posteriormente seja retido na forma

de ZnS num leito de ZnO. O enxofre é um potencial veneno para os catalisadores dos reatores de reforma e *shift*.

Posteriormente, vapor d'água é injetado numa proporção molar fixa à carga e a corrente é alimentada ao reator de reforma, numa reação altamente endotérmica, conduzida em um forno-reator multitubular recheado com catalisadores de Ni suportados em alumina. O efluente desta reação é o chamado gás de síntese, uma mistura de CO, CO₂, H₂, H₂O e hidrocarboneto não reagido.

Após a reforma, o gás de síntese passa pelo chamado reator de *shift*, onde o CO é convertido a CO₂ e com conversão de uma fração adicional de H₂ pela reação 02.

Finalmente, na seção de purificação, o H₂ é separado dos demais gases por alguma tecnologia específica.

Existem diferentes tecnologias disponíveis para a condução da reação de *shift* de CO. No chamado reator HTS (*High Temperature Shift*) a reação é conduzida a temperaturas da ordem de 350-420°C em catalisadores de leito fixo.

Existe também uma combinação de reatores em série em que um reator HTS seguido de um reator LTS (*Low Temperature Shift*) conduzido a uma temperatura da ordem de 200-300°C, com um estágio intermediário de resfriamento, obtendo-se conversões globais de CO mais elevadas, além disso, aproveitando-se o fato do gás de síntese encontrar-se a uma temperatura elevada, tornando a conversão em 2 leitos catalíticos energeticamente mais favorável (Chen *et al.*, 2008a).

Portanto, a escolha da tecnologia mais adequada irá depender de um estudo das condições específicas da unidade em questão.

Os catalisadores comerciais de HTS são compostos por Fe₃O₄ contendo Cr₂O₃ sendo que o último atua como promotor textural, evitando a sinterização do catalisador ao longo de sua vida útil. O cobre foi incluído nas formulações mais recentes, com o objetivo de se elevar sua atividade e seletividade. Existem estudos com propostas de substituição ao Cr, por exemplo por Al, citando-se como principal vantagem a baixa toxidez do mesmo em relação ao Cr (Araújo *et al.*, 2002).

Em Byron *et al.* (2010), informa-se que os catalisadores Fe-Cr são desativados a temperaturas baixas, sendo a sua temperatura mínima limitada. A introdução do Cu permitiu a operação destes reatores em temperaturas mais baixas, da ordem de 200°C, elevando-se as conversões, já que o equilíbrio da reação é

deslocado para os produtos em temperaturas mais baixas, dada sua característica exotérmica.

Foi investigado o papel da presença do cobre como promotor da reação de *shift*, com a proposição de um possível mecanismo de reação. Conclui que a presença de cobre eleva a atividade do catalisador e reduz a inibição do CO₂ sobre a reação direta. (Coleman, 2010)

Já Rhodes (2002) investiga o uso de promotores de atividade sobre o catalisador Fe₃O₄/Cr₂O₃. São avaliados os elementos B, Ag, Hg, Cu, Ba e Pb. Constatou-se que, à exceção do elemento B, os demais atuaram como promotores e reduziram a energia de ativação da reação de *shift*.

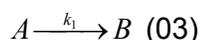
2.1 ASPECTOS TERMODINÂMICOS DA REAÇÃO DE SHIFT

A avaliação dos aspectos termodinâmicos relacionados a uma reação é interessante, por exemplo, para a predição do ponto operacional de projeto de um reator, avaliação da conversão máxima para finalidade de balanço material e energético, determinação de condições ótimas operacionais, entre outros.

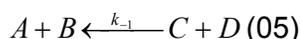
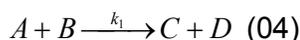
Além disso, pela determinação da termodinâmica de equilíbrio da reação, pode-se averiguar se o regime atual de operação de um sistema é governado pela termodinâmica ou cinética da reação.

Quanto à termodinâmica de equilíbrio, as reações químicas podem ser separadas em 2 categorias: reversíveis e irreversíveis.

As reações irreversíveis ocorrem numa única direção, conforme abaixo:



Já as reações reversíveis apresentam uma taxa de reação em ambos os sentidos:



A taxa de reação global, para o componente A, por exemplo, pode ser descrita como a diferença entre a taxa de reação direta e reversa, supondo mecanismo simplificado de reação e fugacidades ~ 1 , em uma reação em fase gasosa:

$$r_A = -k_1 \cdot P_A \cdot P_B + k_{-1} \cdot P_C \cdot P_D \quad (06)$$

No equilíbrio $r_A = 0$;

Define-se então a constante de equilíbrio da reação k_{eq} :

$$K_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{P_C \cdot P_D}{P_A \cdot P_B} \quad (07)$$

K_{eq} é função somente da temperatura conforme o apêndice C de Fogler (2006).

De acordo com o princípio de Le Chatelier, para reações exotérmicas, o equilíbrio se deslocará no sentido dos produtos com a redução da temperatura. Já para reações endotérmicas, o equilíbrio se desloca no sentido do produto para reações endotérmicas.

A constante de equilíbrio derivada da termodinâmica, além de correlações empíricas para expressar K_{eq} em função da temperatura, estão resumidas em Byron *et al.* (2010).

A figura 02 mostra K_{eq} em função da temperatura:

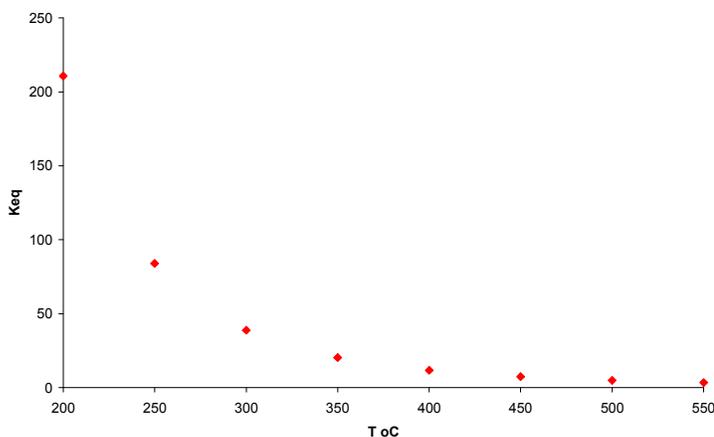


FIGURA 02 – K_{EQ} EM FUNÇÃO DE T.

Nota-se que K_{eq} decresce com o aumento da temperatura, devido ao fato da reação de *shift* ser exotérmica.

Moe (1962) desenvolveu uma correlação empírica útil em simulações:

$$K_{eq} = \exp(4577,8/T - 4,33) \quad (08)$$

T – temperatura , K.

A constante de equilíbrio, derivada da termodinâmica, conforme Byron *et al.*(2010):

$$\ln(K_{eq}) = \frac{5693,5}{T} + 1,077 \cdot \ln(T) + 5,44 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,125 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148 \quad (09)$$

Modelagem do equilíbrio químico:

Através da relação de equilíbrio, pode-se prever a conversão e temperatura de equilíbrio do reator.

O reator de leito fixo, para a reação de *shift* em questão, pode ser aproximado por um sistema adiabático.

Matematicamente, este sistema em equilíbrio pode ser determinado pela equação do balanço molar do reator com reação química e do balanço de energia. A conversão e temperatura de equilíbrio são obtidas através da solução de um sistema de equações algébricas não-lineares.

Uma informação importante acerca de uma reação química reversível, como é o caso da reação de shift de CO, é determinar se a mesma avançou significativamente a ponto de atingir seu equilíbrio. Pois nesta situação, a modelagem do comportamento termodinâmico já seria suficiente para se descrever satisfatoriamente as condições de saída do reator (temperatura e composições), dadas as condições de entrada, sem a necessidade de um estudo específico do comportamento cinético do reator.

Adicionalmente, por tratar-se de uma reação exotérmica, pelo princípio de Le Châtelier, a elevação da temperatura de reação reduz a conversão (desloca a reação no sentido de formação de CO) caso a operação do reator esteja basicamente governada pela termodinâmica de equilíbrio da reação. Já para a reação cineticamente limitada, o aumento da temperatura sempre promoverá um aumento da taxa de reação e conseqüentemente, sua conversão (lei de Arrhenius).

Conforme já exposto anteriormente, o equilíbrio da reação pode ser representado pela equação (15). (Fogler, 2006)

Do balanço molar de componentes da reação:

$$X = 1 - \frac{F_{CO}^{eq}}{F_{CO}^o} \quad (10)$$

$$F_{CO}^{eq} = F_{CO}^o \cdot (1 - X) \quad (11)$$

$$F_{H_2O}^{eq} = F_{H_2O}^o - X \cdot F_{CO}^o \quad (12)$$

$$F_{H_2eq} = F_{H_2}^o + X \cdot F_{CO}^o \quad (13)$$

$$F_{CO_2}^{eq} = F_{CO_2}^o + X \cdot F_{CO}^o \quad (14)$$

Do conceito de equilíbrio químico;

$$K_p = f(T^{eq}) \quad (15)$$

$$k_p = \frac{f_{CO_2} f_{H_2}}{f_{CO} f_{H_2O}} = \frac{\gamma_{CO_2} \gamma_{CO_2} \gamma_{H_2} \gamma_{H_2}}{\gamma_{CO} \gamma_{CO} \gamma_{H_2O} \gamma_{H_2O}} \quad (16)$$

Assumindo-se os coeficientes de fugacidade = 1;

$$K_p(T^{eq}) = \frac{y_{CO_2}^{eq} \cdot y_{H_2}^{eq}}{y_{CO}^{eq} \cdot y_{H_2O}^{eq}} \quad (17)$$

Onde:

$$y_i^{eq} = \frac{F_i^{eq}}{\sum_i F_i^{eq}} \quad (18)$$

Do balanço de energia com reação química, assumindo-se c_p constante e sistema adiabático;

$$m \cdot c_p \cdot (T^{eq} - T^o) = \Delta H_{reação} \cdot X \cdot F_{CO}^o \quad (19)$$

Desta forma, dadas as frações molares dos componentes na entrada (índices 0) e a temperatura de entrada do reator (T^o), pode-se calcular as frações molares de saída, resolvendo-se o sistema de equações algébricas de variáveis X e T^{eq} e equações 14 e 16. No caso de adoção de correlações não lineares para representação de K_p , pode-se facilmente resolver o sistema através de algum método iterativo.

Pode-se ainda pressupor um modelo com perda de calor para o ambiente, acrescentando-se um termo de perda à equação 19:

$$m \cdot c_p \cdot (T^{eq} - T^o) = \Delta H_{reação} \cdot X \cdot F_{CO}^o + Q_{perdido} \quad (20)$$

Varáveis envolvidas:

f – fugacidade.

γ – coeficiente de atividade.

Y_i^{eq} – fração molar do componente i no equilíbrio.

Y_i^0 – fração molar do componente i na entrada do reator.

f (Teq) – função f da temperatura de equilíbrio.

Teq – temperatura de equilíbrio.

R – constante universal dos gases.

2.2 CINÉTICA DA REAÇÃO DE SHIFT

Existem diversos trabalhos acerca da cinética da reação de *shift* de CO em catalisadores Fe₃O₄/Cr₂O₃, tipo atualmente mais utilizado na indústria.

Byron *et al.* (2010) apresenta uma revisão das principais equações de taxa desenvolvidas para projeto e simulação de reatores disponíveis em literatura, divididos em 3 categorias: HTS, LTS e metais nobres. Os modelos podem ser divididos em 2 classes: modelos baseados na micro cinética e modelos empíricos. Os modelos baseados na micro-cinética exploram o mecanismo detalhado da reação catalítica e seus passos elementares e energias envolvidas, resultando como principal característica elevada precisão nos resultados e boa capacidade de extrapolação. A principal desvantagem constitui no elevado esforço computacional requerido. Tais modelos podem ser baseados em mecanismos associativos e mecanismos regenerativos.

Como exemplo de mecanismo associativo, pode-se citar o mecanismo de Langmuir Hinshelwood e Eley-Rideal, representado na equação 21. As constantes K_i são referentes às constantes de equilíbrio de adsorção dos componentes. K é a constante de equilíbrio da reação de *shift*.

$$r = \frac{kK_{CO}K_{H_2O} \left[[CO][H_2O] - \frac{[CO_2][H_2]}{K} \right]}{(1 + K_{CO}[CO] + K_{H_2O}[H_2O] + K_{CO_2}[CO_2] + K_{H_2}[H_2])^2} \quad (21)$$

Por outro lado, os modelos empíricos são basicamente derivados de dados experimentais e são tipicamente expressos pelo modelo de Arrhenius e fatores exponenciais (*power law model*) nas pressões parciais, conforme abaixo:

$$r = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot P_{CO}^l \cdot P_{H_2O}^m \cdot P_{CO_2}^n \cdot P_{H_2}^q \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right) \quad (22)$$

Ea – Energia de ativação.

K₀ – fator pré-exponencial.

K_{eq} – constante de equilíbrio da reação.

l, m, n e q – fatores ajustados através de dados experimentais.

Seguindo esta metodologia, diversos autores publicaram fatores de ajuste específicos para determinados tipos de catalisadores e ou grupos de catalisadores.

Bohlbro publica uma série de correlações experimentais para os catalisadores do tipo Fe/Cr visando aplicações industriais como dimensionamento de reatores.

Em Bohlbro (1961), a cinética da reação é investigada a pressão atmosférica e os fatores exponenciais são publicados, conforme a equação 23:

$$r = k_0 \cdot e^{\frac{-105,9}{RT}} \cdot P_{CO}^{0,9} \cdot P_{H_2O}^{0,25} \cdot P_{CO_2}^{-0,6} \cdot P_{H_2}^0 \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right) \quad (23)$$

A correlação é proposta em condições operacionais onde a transferência de massa de e para a superfície geométrica pode ser desprezada. No caso de difusão interna do catalisador, a mesma passa a ter influência considerável em temperaturas acima de 380°C.

Bohlbro (1962) conduz os experimentos a pressões de até 20 atm e conclui que a equação desenvolvida anteriormente, permanece válida dentro desta faixa de pressões, com alguma variação nos expoentes, porém, o autor novamente enfatiza que os experimentos foram conduzidos com catalisadores de pequeno diâmetro, de tal forma que os mesmos apresentem resistência à difusão nos poros desprezível, por isso a constatação da independência da equação de taxa da pressão total. O autor sugere que para catalisadores industriais com diâmetros de partícula maiores (por exemplo, 9mm) provavelmente a restrição à difusão nos poros irá influenciar na

taxa global de reação e os resultados apresentados não serão diretamente aplicáveis sem a aplicação de fatores de correção apropriados.

Bohlbro (1963) investiga a influência do H₂S presente como impureza. Observa-se que a presença de H₂S possui influência negativa na taxa de reação, sendo que na faixa de 30-100 ppm ela pode ser expressa como uma função da concentração de H₂S por:

$$k = a \cdot [H_2S]^{-0,35} \quad (24)$$

Em artigo mais recente, Boon *et al.*, (2009) investiga o efeito do H₂S em concentrações de 11-35 ppmV, inclusive quantificando o efeito de sua presença na taxa de reação.

Estes estudos sugerem que a desativação catalítica pela ação do H₂S em baixas concentrações ocorre devido à adsorção competitiva entre H₂O e H₂S. Já em concentrações elevadas, aparentemente o Fe₃O₄ é convertido a FeS de forma reversível.

Em outro trabalho, Hla *et al.* (2009) desenvolve estudos cinéticos da reação de shift para 2 tipos de catalisadores comerciais Fe₃O₄/Cr₂O₃ promovidos por cobre, com o objetivo de se comparar a performance dos mesmos e obtenção da taxa de equação empírica, para posterior utilização em modelagem de reatores. Conclui-se que as diferenças na composição dos catalisadores foram suficientes para se gerar equações de taxa distintas, apresentando diferenças de performance com relação a concentrações relativas, especialmente de CO e CO₂. As equações de taxa obtidas são publicadas. Na tabela 01, a composição e equação de taxa de dois catalisadores comerciais HTC1 e HTC2, publicado no artigo de Hla *et al.* (2009), de interesse no presente trabalho.

Composição	HTC1	HTC2
Fe ₂ O ₃	80-90%	80-95%
Cr ₂ O ₃	8-13%	5-10%
CuO	1-2%	1-5%
Formato	<i>pellet</i>	<i>pellet</i>
tamanho	6 mm x 6 mm	6 mm x 6 mm

TABELA 01 – CATALISADORES INDUSTRIAIS PROMOVIDOS POR CU.

Taxa de reação de shift para catalisadores comerciais Fe/Cr/Cu:

HTC1

$$r = 10^{2,845} \cdot e^{\frac{-111}{RT}} \cdot P_{CO}^1 \cdot P_{H_2O}^0 \cdot P_{CO_2}^{-0,36} \cdot P_{H_2}^{-0,09} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}\right) \quad (25)$$

HTC2

$$r = 10^{0,659} \cdot e^{\frac{-88}{RT}} \cdot P_{CO}^{0,9} \cdot P_{H_2O}^{0,31} \cdot P_{CO_2}^{-0,156} \cdot P_{H_2}^{-0,05} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}\right) \quad (26)$$

r – mol.g_{cat}⁻¹.s⁻¹

P_i – kPa.

T – K.

Neste trabalho, tomou-se o cuidado de se moer e peneirar as partículas de catalisador de forma a tornar os efeitos de difusão porosa desprezíveis.

Em Chen *et al.* (2008a), um modelo cinético distinto é proposto, combinando o modelo de Moe (1962) a uma correlação polinomial com o intuito de se quantificar a variação da razão vapor/CO. O modelo pode ser escrito como:

$$r_{CO} = k_{HTS} \cdot (P_{CO} \cdot P_{H_2O} - K_{eq}^{-1} \cdot P_{CO_2} \cdot P_{H_2}) \quad (27)$$

Até aqui, o modelo é idêntico ao proposto por Moe. A constante de reação k_{HTS} , foi modificada, pois estudos anteriores apontam que a reação não é de ordem simples quando a relação vapor/CO é elevada. Desta forma, foi proposta uma constante como função da temperatura e relação vapor/CO. Para o catalisador de shift de alta temperatura (HTS), foi obtida a seguinte constante de taxa de reação, sendo que, de acordo com o autor, este modelo proposto é bem sucedido quando aplicado a condições operacionais industriais :

$$k_{HTS} = 1,78 \cdot 10^{22} \cdot (1 + 0,0097 \cdot \delta - 1,1364 \cdot \delta^2) \cdot T^{-8} \cdot \exp\left(\frac{-70}{RT}\right) \quad (28)$$

Onde δ – relação molar vapor/CO.

Conforme já mencionado, as equações de taxa intrínsecas não podem ser diretamente aplicadas à modelagem de catalisadores de formatos industriais, já que foram obtidas com catalisadores finamente divididos de forma a tornar a resistência à difusão nos poros desprezível. Ainda, os experimentos são conduzidos de forma que o efeito de difusão na fase gasosa também seja negligenciado.

Para o caso de aplicação em leito fixo, os catalisadores industriais necessitam ser compactados em pastilhas (*pellets*) ou em outros formatos, pois do contrário, um leito catalítico pulverizado resultaria em enormes perdas de carga operacionais, com grande dispêndio de energia. Desta forma, o desenvolvimento de catalisadores torna-se uma solução de compromisso entre a perda de carga resultante do leito e a introdução de efeitos de difusão nos poros do catalisador, como mencionado em Levenspiel (2000), deseja-se utilizar o maior tamanho de partícula, porém que ainda esteja livre da resistência difusional.

A taxa de reação global para um fluido reagente em contato com um catalisador poroso pode sofrer diversas influências conforme tabela 02:

Fator	Partícula porosa de catalisador
Reação na superfície	Sim
Difusão nos poros	Sim
Gradiente de temperatura na partícula	Não muito provável
Gradiente de temperatura no filme	Algumas vezes
Transferência de massa no filme	Não

TABELA 02 – INFLUÊNCIA NA CINÉTICA DE CATALISADORES SÓLIDOS POROSOS.

Em geral, para catalisadores sólidos porosos somente os 2 primeiros fatores são significativos, sendo que os demais normalmente podem ser desconsiderados, já que as condições de projeto tendem a minimizá-los, como por exemplo, através de fluxo turbulento, que elimina a resistência à transferência de massa e calor no filme.

Metodologias são propostas para verificação da influência da transferência de massa a partir da superfície geométrica do catalisador (filme).

Uma forma proposta por Wheeler encontra-se descrita no artigo de Keiski (1993).

Para uma reação completamente limitada pela difusão de filme, a constante de taxa de primeira ordem pode ser aproximada pela seguinte expressão:

$$k_f = 10 \cdot [V_L / (M_{av} \cdot a^3 \cdot P)]^{1/2} \quad (29)$$

k_f – constante de primeira ordem para reação limitada pela difusão ($s^{-1}m^{-2}$).

V_L – velocidade linear do gás através do reator vazio (cm/s).

M_{av} – massa molecular média do gás (g/mol).

a – tamanho do pellet (cm).

P – pressão total (kPa).

O valor calculado deve ser comparado com a constante de taxa da reação de primeira ou pseudo-primeira ordem. Caso esta constante seja inferior a 10% do valor de k_f , então as limitações pela difusão no filme são improváveis.

As equações de taxa de reação para catalisadores, em geral, são determinadas em laboratório de tal maneira que os mesmos são preparados de forma a proporcionar uma máxima exposição da superfície de catalisador ao reagente. Porém, em aplicações industriais, por exemplo em reatores catalíticos de leito fixo, normalmente há necessidade de compactação dos mesmos em pastilhas, formando-se sólidos porosos, por diversas razões práticas, principalmente com o objetivo de redução de perda de carga do leito fixo.

Este fato pode induzir a fenômenos de transferência de massa desde sua superfície geométrica até as superfícies mais internas da partícula de catalisador.

Como a taxa de reação na superfície do catalisador é função da concentração de reagente, a dificuldade do mesmo em se difundir para o interior dos poros tenderá a reduzir a concentração média do mesmo ao longo do raio médio da partícula e reduzir a taxa de reação de uma forma global.

De acordo com Newsome (1980), 2 abordagens distintas podem ser empregadas para se determinar as equações de taxa para catalisadores industriais.

O primeiro método consiste no emprego das equações de taxa intrínsecas, aplicando-se fatores de correção para efeitos de temperatura, pressão, tempo de uso do catalisador, concentração de H_2S e difusão. Será descrito em maiores detalhes posteriormente.

A segunda metodologia, proposta por Bohlbro e Jorgensen, consiste basicamente em se determinar equações de taxa empíricas em laboratório, utilizando-se o próprio catalisador industrial, sendo que neste caso os efeitos de difusão permanecem implícitos na equação de taxa. Para exemplificar, foi determinada a equação de taxa de um catalisador Fe-Cr industrial, com partículas de diâmetro reduzido e grande, obtendo-se as equações de taxa abaixo:

$$r = k_0 \cdot e^{\frac{-105,9}{RT}} \cdot P_{CO}^{0,93} \cdot P_{H_2O}^{0,24} \cdot P_{CO_2}^{-0,31} \cdot P_{H_2}^0 \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right) \text{ (reduzido) (30)}$$

$$r = k_0 \cdot e^{\frac{-59,8}{RT}} \cdot P_{CO}^{0,87} \cdot P_{H_2O}^{0,26} \cdot P_{CO_2}^{-0,18} \cdot P_{H_2}^0 \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right) \text{ (grande) (31)}$$

Nota-se que a difusão alterou a energia de ativação e ordem aproximada da reação, obtendo-se o que pode ser denominado de uma taxa de reação aparente. O detalhe deste método reside no fato de que esta correlação somente pode ser utilizada especificamente para o tipo e tamanho de catalisador utilizado no experimento.

Matematicamente, para se tratar os efeitos de difusão nos poros do catalisador, define-se o fator de efetividade interna:

$$\eta = (r_{\text{com difusão}}) / (r_{\text{sem resistência à difusão}}) \text{ (32)}$$

r – taxa de reação.

η – fator de efetividade interna do catalisador.

Desta forma, consegue-se determinar a taxa de reação de um catalisador industrial em função da taxa de reação de um catalisador de laboratório.

O fator de efetividade representa a influência dos fenômenos de difusão porosa na taxa global da reação. Em geral, tais fenômenos tendem a reduzir a taxa efetiva de reação, já que no interior dos poros, o reagente será rapidamente consumido, formando um gradiente de concentrações e conforme já mencionado, a taxa é proporcional à concentração de reagentes. O fator de efetividade varia na

faixa entre 0 e 1. Para ilustrar a importância de sua determinação no desenvolvimento de catalisadores, no trabalho recentemente publicado de Sungkwang Lim *et al.* (2009), a cinética de reação de shift de CO em catalisador baseado em um metal nobre, platina, a taxa de reação foi investigada para um catalisador com distribuição homogênea de platina e com dimensões próximas às utilizadas em escala industrial. O fator de efetividade para esta situação foi determinado e o mesmo seria aproximadamente 0,15, ou seja, uma redução substancial na taxa de reação. Uma diferente morfologia de catalisador é então proposta, tipo “casca de ovo”, com a deposição do metal nobre na superfície das partículas de uma base inerte. A morfologia de “casca de ovo” apresentou uma taxa relativa em relação à partícula completamente carregada por Pt, um valor de 0,9, ou seja, os resultados demonstram que esta nova morfologia apresenta um pequeno decréscimo na atividade catalítica, com uma redução substancial na quantidade de metal nobre utilizado no preparo do catalisador.

Fogler (2006) e Froment *et al.* (1990) apresentam discussão detalhada acerca da obtenção de η , bem como sua influência e alteração na equação da taxa. Ainda, caso seja desenvolvido um experimento com catalisadores que possuam efeito considerável de difusão nos poros, será medida uma “falsa” taxa de reação, havendo alterações na ordem de reação (à exceção de reação de 1ª ordem), constante de velocidade e energia de ativação (aproximadamente metade da energia de ativação real), obtendo-se o que pode ser denominado de taxa de reação aparente.

$$r_{ap} = \eta \cdot r_{real} \quad (33)$$

$$r_{ap} = K_{ap} \cdot C_a^{n_{ap}} \quad (34)$$

K_{ap} – constante de velocidade aparente.

n_{ap} – ordem de reação aparente.

Determinação do fator de efetividade.

Para uma reação de 1ª ordem, grandes diâmetros de pellet e pequena difusividade e rápida reação química, o fator de efetividade pode ser determinado por:

$$\eta = 1/\Phi \quad (35)$$

Φ – módulo de Thiele.

O módulo de Thiele generalizado para diferentes formatos pode ser definido como:

$$\phi = \frac{V}{S} \sqrt{\frac{k \cdot \rho_s}{D_{eA}}} \quad (36)$$

V – volume geométrico da partícula de catalisador.

S – superfície geométrica da partícula de catalisador.

D_{eA} – difusividade efetiva.

ρ_s – densidade do catalisador.

k – constante de taxa de reação por massa de catalisador.

Combinação das resistências internas e externas à difusão.

Ainda, caso haja resistência à difusão no fluido, pode ser definido o que se denomina de fator de efetividade global η_g , que inclui as resistências internas e externas à transferência de massa. Equação 37:

$$1/\eta_g = 1 + \Phi^2/Sh' \quad (37)$$

$$Sh' = k_g L/D_{eA} \quad (38)$$

η_g – fator de efetividade global.

Sh' – número de Sherwood modificado.

k_g – coeficiente de transferência de massa em interface gás/sólido.

L – meio-comprimento equivalente de partícula.

D_{eA} – difusividade efetiva.

Esta equação mostra claramente a aditividade das resistências na composição de um fator de efetividade global.

Ruthven (1968) demonstra um método para obtenção dos fatores de transferência de massa a partir de dados cinéticos experimentais de qualquer sistema cuja difusão nos poros do catalisador ocorra pelo mecanismo molecular.

Define o coeficiente externo de transferência de massa η' baseado numa reação de primeira ordem ou pseudo-primeira ordem:

$$\eta' = \frac{1}{\left(1 + \frac{1}{1,82} \cdot \left(\frac{\varphi \cdot k \cdot d}{u}\right)^{1/2}\right)} \quad (39)$$

γ – fator de difusividade dependente da estrutura de poros do catalisador.

k – constante de velocidade da equação de taxa de reação.

d – diâmetro do catalisador.

u – velocidade superficial do gás.

Desta forma, a resistência à transferência de massa externa depende apenas do tamanho e estrutura de poros do catalisador, constante de velocidade e velocidade superficial do gás. Para efeito de projeto, a equação 39 pode ser utilizada para se ajustar a relação diâmetro / velocidade de forma a se minimizar os efeitos de transferência de massa externos ao catalisador.

O artigo ainda exemplifica com a reação de shift e demonstra que em reatores industriais de *shift* em altas temperaturas (400°C), a resistência à difusão (*bulk*) pode ser considerável, sendo requeridas velocidades superficiais elevadas com o intuito de se minimizar este efeito.

No trabalho apresentado por Singh e Saraf (1977), uma equação de taxa generalizada para reator de *shift* de alta temperatura, para finalidade de modelagem e projetos foi desenvolvida, incluindo-se a aplicação a catalisadores comerciais (*pellets*). O autor partiu de uma equação de taxa de primeira ordem obtida sob diversas restrições e foi passo a passo acrescentando parâmetros de correção para compensação de efeitos de resistência à difusão, desativação devido ao tempo de utilização do catalisador, pressão e presença de H₂S. Segue a correlação desenvolvida:

$$r_{CO} = Eff \cdot 2,32 \cdot 10^{13} \cdot \exp\left(\frac{-27760}{RT}\right) \cdot R_a \cdot A_{gf} \cdot P_f \cdot f_s \cdot (X_{CO} - X_{CO}^{eq}) \quad (40)$$

X_{CO}^i – conversão de CO atual e índice “eq”, conversão de CO no equilíbrio.

Eff – fator de efetividade do catalisador.

R_a – fator para correção da atividade do catalisador reduzido a uma temperatura distinta da temperatura padrão.

A_{gf} – fator de correção do tempo de uso (*age*) do catalisador.

P_f – termo de correção da pressão.

f_s – fator de correlação da atividade em função da concentração de H_2S .

Ainda, de acordo com o autor, este modelo reproduz satisfatoriamente os resultados de reatores industriais.

Em trabalho publicado recentemente, Adams e Barton (2009) utilizam as equações publicadas no trabalho de Hla *et al.* (2009), e faz as adaptações requeridas para utilização das mesmas na modelagem de um sistema HTS e LTS com catalisadores e condições operacionais industriais. A principal adaptação requerida diz respeito a sua utilização a pressões elevadas. Um fator de correção é proposto na seguinte forma:

$$r_{atual} = F_{press} \cdot r_{patm} \quad (41)$$

$$F_{press1} = P^{0,5 - P/250} \quad (42)$$

$$F_{press2} = P^{0,5 - P/500} \quad (43)$$

Onde r_{patm} consiste na equação de taxa intrínseca, desenvolvida a pressões próximas à atmosférica, r_{atual} a equação de taxa corrigida, F_{press} o fator de correção da pressão e P a pressão absoluta atual em atm. O fator de correção da pressão varia entre 1 a 5. O fator de correção 1 deve ser utilizado até 30atm, já F_{press2} , proposto pelos autores do artigo, é aplicável a pressões até 55atm.

Ainda, neste trabalho, o modelo desenvolvido foi o heterogêneo, ou seja, as condições e fenômenos envolvidos do *bulk* do sistema gasoso à superfície do catalisador e da superfície ao interior dos poros são tratados separadamente.

Outro aspecto importante a ser destacado são os fenômenos de desativação catalítica (Fogler, 2006) e (Froment *et al.*, 1990).

Basicamente, são 3 fenômenos de desativação catalítica que podem ocorrer: sinterização, coqueamento e envenenamento.

A sinterização consiste na perda de área superficial do catalisador devido à exposição do mesmo a temperaturas elevadas, onde os poros do mesmo gradualemente se fundem, reduzindo a área disponível para a reação.

O coqueamento, muito comum em presença de hidrocarbonetos, ocorre pela deposição de material carbonáceo na superfície do catalisador, reduzindo sua área disponível para a reação. Em muitas situações, é possível se regenerar o catalisador através da queima do coque formado.

O envenenamento ocorre pela presença de alguma substância química indesejada que possua forte afinidade com os sítios ativos do catalisador, em que a mesma é adsorvida pela superfície ativa do catalisador, reduzindo a atividade catalítica, podendo este fenômeno ser reversível ou não.

O fenômeno de desativação pode ser quantificado de acordo com uma cinética própria incorporada a taxa de reação do produto de interesse. Desta forma, pode-se definir a atividade do catalisador como sendo a razão entre a taxa de reação de um catalisador utilizado por um tempo t dividida pela taxa de reação do catalisador fresco ($t = 0$).

$$a(t) = \frac{r_a(t)}{r_a(t=0)} \quad (44)$$

A modelagem do comportamento da atividade catalítica ao longo do tempo permite a atualização da equação de taxa e predição do comportamento do reator em condições de desativação gradual, por exemplo, no caso de reatores industriais. Muitos trabalhos têm sido publicados seguindo esta vertente de estudo, que permite a determinação de tempo de substituição de inventário, acompanhamento de performance, dentre outras finalidades.

Para um sistema catalítico industrial, que deve possuir uma determinada vida útil (tempo de campanha), o decaimento da atividade catalítica deve ser compensado de alguma forma, para se manter a conversão média dentro dos valores de projeto. Uma forma de compensação é através do aumento gradual da temperatura de entrada do reator, construindo-se ao longo do tempo o que se pode denominar uma trajetória temperatura-tempo (Fogler, 2006). Deve-se ressaltar que o

aumento da temperatura influi na cinética dos fenômenos de desativação catalítica, por exemplo, no caso do coqueamento e sinterização, em geral, acelerando os mesmos e alterando a taxa de decaimento da atividade do catalisador.

Existem diversos trabalhos com ênfase em desativação de catalisadores da reação de shift. Keiski (1992) investiga a desativação catalítica em um catalisador Fe-Cr comercial operando em condições próximas às encontradas em reatores industriais.

De acordo com o artigo, a desativação em catalisadores Fe-Cr ocorre pela sinterização. A sinterização leva à redução de área superficial, porosidade, aumento no tamanho de partícula e redução no número de poros com diâmetro inferior a 30nm. A perda de atividade demonstra ser uma função da redução de área superficial que por sua vez está relacionada ao tempo de utilização (“age”) do catalisador. Foi demonstrado que a redução de atividade pode ser representada adequadamente de acordo com um modelo hiperbólico, conforme representado na equação 45, o decaimento na atividade catalítica pode ser explicado pela redução de área superficial e aumento no raio médio dos poros.

$$k'_o = \frac{A_o}{(1 + a \cdot t)^n} \quad (45)$$

$$A_o - 6,6 \cdot 10^6 \text{ (dm}^3\text{)}^{1,03} \text{ mol}^{-0,03} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1}.$$

$$a - 0,042 \text{ h}^{-1}.$$

$$n - 1/3 \text{ (ordem da cinética de sinterização)}.$$

Finalmente, o estudo apontou que o decaimento da atividade ocorre em 2 estágios bem distintos, onde o primeiro estágio apresenta um rápido decaimento em um curto período de tempo enquanto que o segundo apresenta uma desativação lenta ao longo do tempo. A temperatura possui efeito desprezível na taxa de decaimento na faixa de valores investigados.

Desta forma, este assunto também requer atenção na modelagem de reatores industriais.

2.3 AVALIAÇÃO DE DADOS EXPERIMENTAIS

A análise de dados experimentais de um sistema reacional é uma etapa prévia à modelagem, fundamental para se verificar a consistência dos dados obtidos com os fundamentos teóricos existentes.

Através do planejamento do experimento, pode-se verificar o efeito das principais variáveis operacionais na conversão do reator.

Especificamente, em Chen *et al.* (2008b), a reação de *shift* é investigada experimentalmente para catalisadores HTS (high temperature shift) e LTS (low temperature shift), chegando então a características qualitativas e quantitativas acerca da reação de shift.

Os parâmetros tipo de catalisador, tempo de residência, temperatura de reação, razão CO/vapor foram avaliados.

Para a reação em catalisador HTS, conclui-se que a mesma é governada prioritariamente pelo regime cinético. Já para a reação em catalisadores LTS, a mesma é governada prioritariamente pela termodinâmica de equilíbrio, tendo-se um determinado tempo de residência ótimo pré-estabelecido, o que se aproximaria do caso de reatores industriais.

Em relação ao tempo de residência, foi constatado que a reação de *shift* possui um desempenho ótimo na relação comprimento de reator versus conversão, para um tempo de residência de 0,09s para os 2 tipos de catalisadores.

Em relação à temperatura de reação, observou-se que a reação no catalisador HTS apresenta conversão crescente com a elevação de temperatura, o que levou a conclusão de que a mesma é determinada pela lei de Arrhenius. O reator LTS apresenta uma elevação monotônica próxima a 200°C, sendo a conversão decrescente com a temperatura a partir deste valor, revelando que a reação com este tipo de catalisador é determinada pela termodinâmica de equilíbrio.

2.4 MODELAGEM DE REATORES

Serão apresentados nesta seção os conceitos básicos a respeito da modelagem de reatores catalíticos de leito fixo.

De acordo com Iordanidis (2002) um reator catalítico de leito fixo constitui-se num recipiente, que pode ser um vaso ou mesmo um tubo, onde normalmente catalisadores sólidos particulados, com dimensões padronizadas, são distribuídos aleatoriamente no seu interior e firmemente sustentados. O fluido escoar através do volume de vazios entre os catalisadores. O reagente é transportado do meio do fluido para a superfície geométrica do catalisador e a partir daí, para o interior de seus poros, onde irá encontrar a superfície ativa e reagir, convertendo-se em produtos. Reações moderadamente endotérmicas ou exotérmicas devem possuir seções de pré-aquecimento ou resfriamento do fluido efluente, respectivamente. Já reações altamente exotérmicas ou endotérmicas podem possuir aquecimento ou resfriamento direto em contato com as paredes do reator, ou estágios intercalados de transferência de calor.

Neste cenário, ocorrem fenômenos complexos de transporte como difusão molecular, transporte de calor na fase sólida e/ou fluido, além do perfil de escoamento complexo desenvolvido no interior do leito catalítico. A determinação analítica precisa de todos os fenômenos que ocorrem neste meio torna-se tarefa impossível ou requer a solução de sistemas matemáticos de elevada complexidade. Desta forma, a adoção de modelos detalhados requer o uso de parâmetros muitas vezes indisponíveis, o que não ocorre nos modelos simplificados. A simplificação excessiva pode, por sua vez, limitar a aderência do modelo ao sistema real. Conclui-se que não existe modelo universal, aplicável a todos os casos, e sim aquele que será mais adequado ao sistema em questão.

A modelagem pode ser dividida em 2 amplas categorias: modelos contínuos, onde o sistema heterogêneo é tratado como um sistema contínuo mono ou multifásico. Na segunda abordagem, cada partícula de catalisador é tratada como uma unidade reacional ou célula. Cada célula está interligada à sua vizinhança e a interação entre estas células forma os denominados modelos de células.

A seguir serão descritas as possibilidades de modelos de reator de leito fixo incluídos na primeira categoria, por ordem de nível de complexidade, iniciando-se pelos mais simplificados. Froment *et al.* (1990) também apresenta um bom descritivo acerca destas abordagens. Classifica os modelos em duas grandes categorias: pseudo-homogêneos e heterogêneos, na tabela 03:

	<i>Pseudo-Homogêneos</i>	<i>Heterogêneos</i>
	$T = T_s$	$T \neq T_s$
	$C = C_s$	$C \neq C_s$
Uni-Dimensional	Básico, ideal	+ gradientes Interfaciais
Uni-Dimensional	+ dispersão axial	+ gradientes Intrapartícula
Bi-Dimensional	+ dispersão radial	+ dispersão Radial

TABELA 03 – MODELOS DE REATOR DE LEITO FIXO.

Na tabela 03, cada categoria está relacionada em ordem crescente de complexidade. O índice s está relacionado à condição na superfície do catalisador.

Modelos pseudo-homogêneos não consideram explicitamente a existência do catalisador, em contraste com os heterogêneos, que levam ao desenvolvimento de equações de balanço do fluido até a superfície do catalisador e da superfície até o interior das partículas.

Caso o modelo de escoamento seja considerado ideal, ou seja, plug-flow sem dispersão no eixo axial, tem-se o modelo básico. Algum tipo de dispersão na direção axial pode vir a ser considerado, para condições de vazão não-ideal. Se gradientes na direção radial tiverem que ser levados em conta, o modelo torna-se bidimensional.

O modelo básico da categoria heterogênea também considera transporte somente por escoamento tipo *plug-flow*, mas distingue as condições no fluido e no sólido. O próximo passo consiste em se levar em consideração os gradientes no interior do catalisador. Finalmente, no modelo heterogêneo bidimensional, perfis de temperatura e concentração na direção radial são levados em conta.

Na publicação de Lenzi *et al.* (2010), um modelo unidimensional de reator de reforma é desenvolvido e validado, com o objetivo de se comparar o desempenho de dois tipos de catalisadores.

Na dissertação de Yamamoto (1990), a modelagem de um reator de reforma secundária, onde há presença da reação de *shift de CO*, é desenvolvida. Adota-se

modelo cinético heterogêneo e modelo pseudo-cinético. Neste trabalho, há comparação de resultados com dados industriais. Comprovou-se que o modelo desenvolvido foi capaz de reproduzir o efeito da porosidade do leito catalítico na conversão, onde, industrialmente, aquele tipo de catalisador apresentava uma queda na porosidade ao longo do tempo, acarretando em redução de conversão.

Este estudo já apontava, em sua conclusão, a necessidade de obtenção de um grande número de dados industriais, para finalidade de ajuste de parâmetros do modelo de reator, com a finalidade de se elevar a exatidão dos resultados obtidos.

Na tese de Alcântara (2006), um modelo pseudo-homogêneo unidimensional é utilizado para a reação de shift de alta e baixa temperatura. Os parâmetros energia de ativação e constante de velocidade da reação são ajustados, com o objetivo de se minimizar os erros entre dados experimentais e calculados, sendo que dados industriais são utilizados neste estudo, reportando resultados satisfatórios. Não há menção da correlação final obtida, a autora sugere que a aplicação do modelo obtido em casos práticos requer uma nova coleta criteriosa de dados experimentais e mais criteriosa.

Existe ainda a possibilidade de se estudar as situações de transiente do reator, desta forma, nas equações de balanço, o termo de derivada em relação ao tempo deverá considerado e este será considerado um modelo do tipo dinâmico.

No trabalho de Adams e Barton (2009), um modelo dinâmico, heterogêneo e bidimensional de reatores de *shift* de alta/baixa temperatura são desenvolvidos. Neste trabalho, a tortuosidade, porosidade, energia de ativação e ordem aparente da reação são ajustados, apresentando boa correlação entre modelo e dados experimentais.

O presente trabalho terá foco no modelo básico unidimensional em regime estacionário, com as considerações, requisitos e simplificações possíveis para a obtenção de um conjunto de equações que apresentem boa aderência a resultados coletados, a partir de um reator de shift de leito fixo adiabático industrial.

Modelo básico Unidimensional (Froment *et al.*, 1990)

O modelo básico ou ideal assume que os gradientes de temperatura e concentração ocorrem somente na direção axial. O único mecanismo de transporte presente nesta direção é o fluxo global (vazão) e este é do tipo plug-flow. O sistema

é considerado em estado estacionário. As equações de balanço diferencial podem então serem descritas como:

Balanço molar

$$\frac{dX_a}{dW} = \frac{r_a}{F_{a0}} \quad (46)$$

X_a – conversão de a.

W – massa de catalisador.

r_a – equação de taxa.

F_{a0} – vazão molar de entrada de a no reator.

F_a – vazão molar de saída de a no reator.

Caso o reator em questão seja um elemento volumétrico de área de secção transversal fixa, como representado na figura 03, pode-se expressar a conversão em função do comprimento z do reator:

$$\frac{dX_a}{dz} = \frac{r_a \cdot \rho_B \cdot S}{F_{a0}} \quad (47)$$

ρ_B – densidade aparente do catalisador.

S – área de secção transversal do reator.

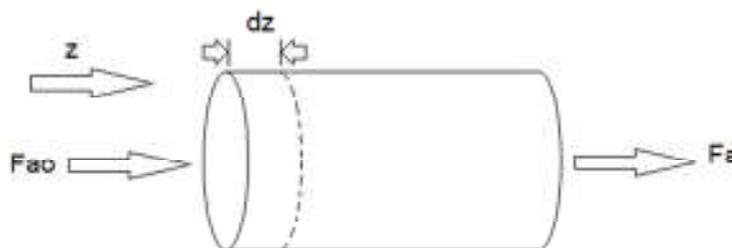


FIGURA 03 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO REATOR DE LEITO FIXO.

Balanço de energia

A equação diferencial de balanço de energia pode ser descrita como:

$$\sum F_i \cdot C_{pi} \cdot \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_R) \cdot r_a \cdot \rho_B \cdot S - 4 \cdot \frac{U}{d_t} \cdot (T - T_R) \quad (48)$$

Caso o sistema em questão possa ser considerado adiabático, o termo U (coeficiente de transferência global de calor) passa a ser considerado nulo e o balanço diferencial de energia do sistema é simplificado a:

$$\sum F_i \cdot C_{pi} \cdot \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_R) \cdot r_a \cdot \rho_B \cdot S \quad (49)$$

ΔH_R – Entalpia da reação.

C_{pi} – calor específico molar dos componentes.

F_i – vazão molar dos componentes.

T e T_R – temperatura do fluido e parede do reator.

Balanço de quantidade de movimento

$$-\frac{dP}{dz} = f \cdot \frac{\rho_g \cdot u_s^2}{d_p} \quad (50)$$

P – pressão do reator.

f – fator de atrito.

ρ_g – densidade do gás.

u_s – velocidade superficial do gás.

D_p – diâmetro da partícula.

Em Iordanidis (2002), a perda de carga destes sistemas raramente afeta de forma significativa a performance global do modelo, considerando-se as incertezas nas equações de taxa e parâmetros de transporte. A mesma normalmente não ultrapassa 10% do valor da pressão absoluta. Este fato pode levar à desconsideração da existência de um perfil axial de pressões, assumindo-se um sistema isobárico.

3 METODOLOGIA

A metodologia proposta para a modelagem de um reator de *shift* de leito fixo industrial será desenvolvida conforme os seguintes passos:

- Determinação da consistência estatística dos dados experimentais. Pode ser dividida em:

1. Qualificação dos dados coletados.

Neste item, serão estabelecidos os critérios de exclusão adequados para dados industriais, com ênfase na questão da aproximação de estado estacionário. Ainda, será abordada a questão do planejamento experimental dentro deste mesmo contexto.

Finalmente, a incerteza total de medição das principais variáveis a serem utilizadas na validação do modelo será determinada.

2. Obtenção de um modelo estatístico.

A partir de um conjunto de dados experimentais válidos, será desenvolvida uma correlação estatística multivariável linear em relação aos parâmetros, com o objetivo de se evidenciar as prováveis correlações entre as variáveis de entrada e saída que serão utilizadas na modelagem do processo.

3. Otimização das condições operacionais.

A partir da definição de uma função objetivo, serão obtidas as condições ótimas para a correlação desenvolvida a partir de regressão linear multivariável.

- Avaliação da termodinâmica de equilíbrio do conjunto de dados válidos.

Nesta seção, será realizada uma comparação entre a conversão medida e a conversão obtida por simulação do equilíbrio da reação.

- Seleção do modelo de reação adequado e definição das equações de balanço. Neste item, serão apresentados os resultados de diferentes modelagens, seguindo-se uma ordem crescente de complexidade e comparação dos resultados.
- Estudo de caso: a partir do modelo obtido, um estudo de caso de obtenção de temperatura operacional ótima de alimentação do reator foi desenvolvido, comprovando-se a utilidade do mesmo em uma situação real de ajuste de desempenho de um sistema reacional.

3.1 MATERIAIS E MÉTODOS

- As análises cromatográficas foram realizadas de acordo com a norma NBR-14903²⁴.
- O cromatógrafo utilizado é um equipamento marca HP modelo 5890.
- O calor específico dos componentes individuais foi calculado de acordo com uma expressão do tipo:

$$c_{p_i} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + \frac{D}{T^2} \quad (51)$$

As constantes foram retiradas da referência Adams e Barton (2009).

- Para o calor de reação, foi utilizada metodologia descrita no artigo citado anteriormente, utilizando calores-padrão de formação a 25°C, e corrigindo-se a diferença para a temperatura de operação, através dos calores específicos a pressão constante.
- As medições de temperatura são realizadas por sensor termopar tipo K fabricante IOPE modelo 26300 acoplado a um transmissor de temperatura de marca Honeywell modelo STT3000.
- As medições de vazão realizadas através de placas de orifício e transmissores de pressão diferencial marca Honeywell modelo STD900.
- A medição de pressão realizada através de transmissores de pressão manométrica marca Honeywell modelo STD900.
- O catalisador é do tipo Fe-Cr promovido por Cu, em formato de *pellets*. Na figura 04, uma foto com o aspecto geral do mesmo.



FIGURA 04 – ASPECTO DO CATALISADOR UTILIZADO.

- Dados de laboratório coletados com frequência semanal, em 3 pontos: a montante do reator de reforma, a montante do reator de *shift* e efluente do reator de *shift*. Dados contínuos coletados através de banco de dados de historiador industrial, na forma de um valor médio contabilizado a partir de 2 horas antes do valor da amostragem até 1 hora depois.

3.2 AVALIAÇÃO DA CONSISTÊNCIA ESTATÍSTICA DE DADOS EXPERIMENTAIS

Foram coletados dados operacionais de um reator de *shift* de CO a vapor industrial, com catalisador do tipo Fe-Cr promovido por Cu, que opera em série a jusante de um reator de reforma a vapor alimentado a gás natural, por um período de 3 anos e 7 meses. Há disponibilidade de análises cromatográficas na alimentação e saída dos reatores de reforma e shift, ambos necessários para o fechamento dos balanços de massa. As medições foram obtidas com o auxílio de um cromatógrafo modelo HP 5890 e o laboratório adota o procedimento descrito na norma [04].

Além destas, foram obtidos dados de perfil de temperatura do reator (temperatura de entrada, 20%, 40, 60%, 80% e saída do leito), pressão e vazões operacionais através do software PI (*Plant Information*) da unidade de processo.

A avaliação foi dividida em 3 etapas requeridas para a validação da consistência estatística dos dados experimentais:

- Qualificação dos dados coletados.
- Obtenção de modelo estatístico.
- Otimização das condições operacionais.

3.3 QUALIFICAÇÃO DOS DADOS COLETADOS

Utilizar um conjunto de dados experimentais de uma unidade de processo, para a obtenção de modelos torna-se um desafio pelos seguintes fatos:

- Ausência de um planejamento experimental. O planejamento do experimento (p. ex. planejamento fatorial) tem por objetivo garantir diferentes combinações das variáveis de entrada de tal modo que se garanta um conjunto mínimo de dados experimentais combinados em diferentes níveis de valores. Uma unidade

operacional tende a operar com suas diferentes variáveis próximas a valores médios, não havendo garantia de combinações suficientes de variáveis de entrada em diferentes níveis.

- Dificuldade de obtenção de estado estacionário. Existe a possibilidade de ocorrência de perturbações internas ou externas ao processo em momentos anteriores ao horário da amostragem que invalidam a representatividade da análise nesta condição.

- A propagação de erros nas medições pode ser altamente prejudicial à qualidade dos dados de entrada. A instrumentação adequada ao controle de um processo não necessariamente resulta nas medições ideais para um estudo desta natureza.

A seguir, será descrita a metodologia utilizada no tratamento de cada uma das dificuldades acima descritas, utilizadas com o objetivo de se garantir a consistência estatística dos dados experimentais utilizados.

3.3.1 DIFICULDADE DE OBTENÇÃO DE ESTADO ESTACIONÁRIO

Deseja-se que o conjunto de pontos experimentais obtido seja de pontos operacionais próximos ao estado estacionário. Para que esta premissa seja atingida, torna-se necessário uma filtragem dos dados.

Adotou-se o seguinte critério para exclusão de dados em regime transiente:

Foram escolhidas as variáveis de processo representativas do sistema. Para o reator de shift, adotou-se a vazão de carga e temperatura de saída do reator.

Mediu-se o desvio-padrão (1σ) da variável no intervalo de coleta da mesma. Caso ambas variáveis apresentarem desvio-padrão superior a 1,5 desvio-padrão médio, o conjunto de dados é descartado. Para este estudo, foi considerado como intervalo de registro da variável contínua, 2h antes e 2h após o horário de amostragem das análises de laboratório.

Foi encontrado um desvio-padrão médio das variáveis, conforme demonstrado abaixo:

Temperatura de saída: 0,11%

Vazão de carga: 2,1%

Desta forma, foram descartados 11 pontos de um conjunto de 166 dados (7%).

3.3.2 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Utilizou-se um conjunto de dados operacionais de um reator industrial HTS (*High Temperature Shift*) em um intervalo de 3 anos e 7 meses.

Os dados contínuos de processo foram coletados do banco de dados do sistema historiador PI System, num intervalo de amostragem de 2 horas anteriores e 1 hora posterior ao momento de amostragem das variáveis intermitentes (cromatografias).

A variação das condições operacionais deste reator ocorreu basicamente em função da necessidade do processo, como por exemplo, maior ou menor demanda por consumo de hidrogênio, ou mesmo alterações requeridas para se manter seu desempenho operacional. Desta forma, torna-se necessário avaliar se os dados experimentais possuem qualidade suficiente para serem utilizados no presente estudo.

A premissa básica do planejamento de experimentos determina que um conjunto de dados experimentais adequados se distribui em combinações das principais variáveis de entrada (fatores) do sistema em diferentes níveis, compondo a chamada matriz de experimentos. No presente estudo, propõe-se um método para avaliar a qualidade da distribuição das variáveis de entrada.

Em primeiro lugar, foram escolhidas as variáveis relevantes para o processo. Para este sistema, considera-se o tempo de residência, temperatura de reação e a relação molar vapor/CO (Chen *et al.*, 2008b).

Cada variável foi subdividida em 3 níveis, separados por uma faixa em que os valores foram desprezados. Estes níveis correspondem ao nível alto (índice +), central (índice 0) e baixo (índice -). As faixas foram definidas de acordo com a distribuição do conjunto, conforme figuras 05, 06 e 07:

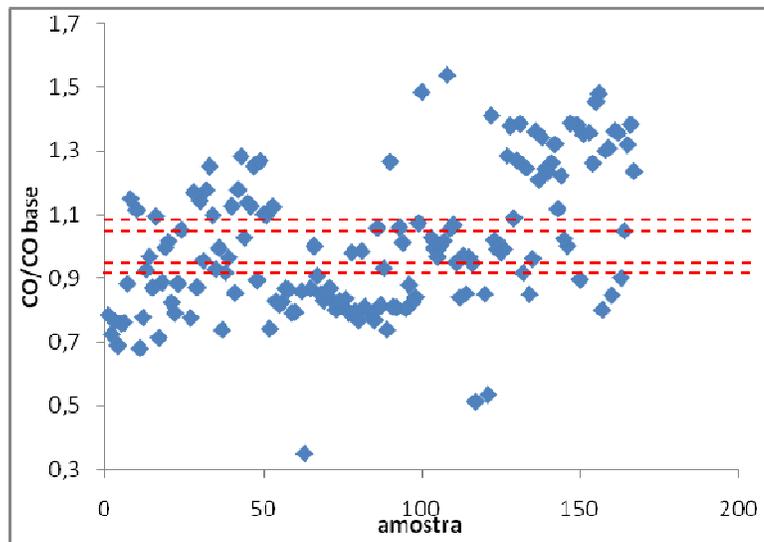


FIGURA 05 – VAZÃO MOLAR DE CO NA ENTRADA DO REATOR.

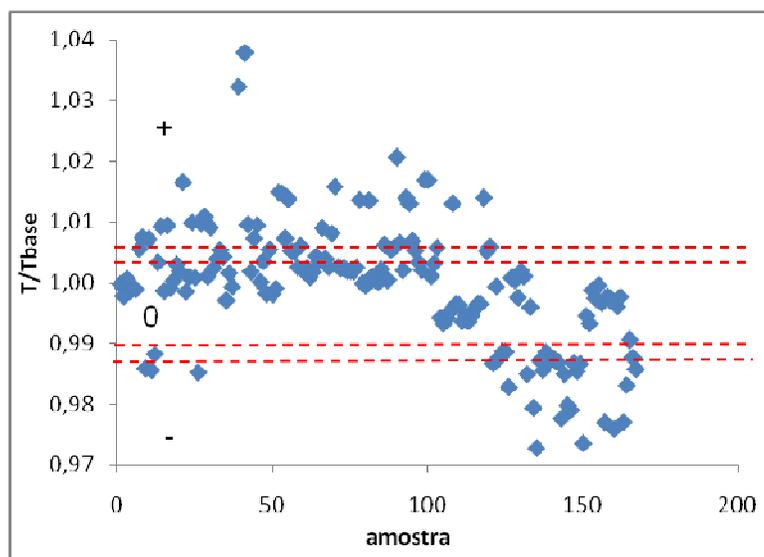


FIGURA 06 – TEMPERATURA DE ENTRADA DO REATOR.

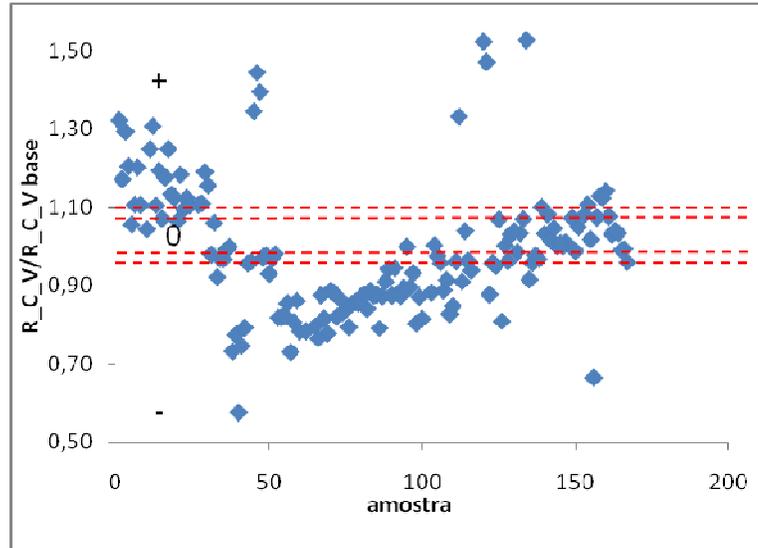


FIGURA 07 – RAZÃO MOLAR CO/VAPOR.

Em seguida, foi verificada a existência de combinações entre os diferentes níveis das variáveis, resultando no que pode ser denominada de matriz aproximada de experimento na tabela 04:

r+		
T+/F+/r+	T+/Fo/r+	T+/F-/r+
5	8	9
To/F+/r+	To/Fo/r+	To/F-/r+
2	2	20
T-/F+/r+	T-/Fo/r+	T-/F-/r+
0	1	0
r0		
T+/F+/r0	T+/Fo/r0	T+/F-/r0
2	1	4
To/F+/r0	To/Fo/r0	To/F-/r0
7	8	3
T-/F+/r0	T-/Fo/r0	T-/F-/r0
5	2	1
r-		
T+/F+/r-	T+/Fo/r-	T+/F-/r-
5	2	6
To/F+/r-	To/Fo/r-	To/F-/r-
4	2	20
T-/F+/r-	T-/Fo/r-	T-/F-/r-
3	0	6

TABELA 04 – MATRIZ APROXIMADA DE EXPERIMENTO.

Onde:

T – temperatura de entrada do reator.

F – vazão molar de CO na entrada do reator.

R_C_V – razão molar CO/vapor.

Desta análise qualitativa, deduz-se que apesar da ausência de planejamento experimental, houve uma distribuição aceitável de dados entre os diferentes níveis, apesar de haver lacunas e a distribuição destes não ser uniforme.

3.3.3 LEVANTAMENTO DA INCERTEZA TOTAL NA CONVERSÃO CALCULADA

Propagação de erros no cálculo da Conversão de Metano no Reator de Reforma.

A principal variável de saída a ser estudada na reação de shift é sua conversão molar X_{CO} .

A conversão molar de CO provém do balanço de massa da unidade, obtida com auxílio de análises cromatográficas na entrada e saída do forno (em base seca). Desta forma, a conversão molar de CO pode ser obtida por:

$$X_{CO} = 100 - 100 * \frac{CO_s}{CO_e} * \frac{(CH4_e + CO_e + CO2_e)}{(CH4_s + CO_s + CO2_s)} \quad (52)$$

A incerteza total do parâmetro X_{CO} , resultante da combinação da incerteza das diferentes variáveis de entrada, pode ser obtida através da equação 53 (Vuolo, 1992):

$$i = \sqrt{\sum_a (Xa^2) \times (\delta a^2)}$$

$$Xa = \partial X / \partial a \quad (53)$$

Onde:

X – conversão do reator de shift.

a – variável de entrada.

δ – incerteza da variável de entrada.

Desta forma, a incerteza resulta:

$$i_{CO} = \sqrt{\left(\left(\frac{\partial X}{\partial CH4_e} \right)^2 * i_{CH4_e}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial CO_e} \right)^2 * i_{CO_e}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial CO2_e} \right)^2 * i_{CO2_e}^2 + \dots \right.} \\ \left. \dots + \left(\frac{\partial X}{\partial CH4_s} \right)^2 * i_{CH4_s}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial CO_s} \right)^2 * i_{CO_s}^2 + \left(\frac{\partial X}{\partial CO2_s} \right)^2 * i_{CO2_s}^2 \right.} \quad (54)$$

Com o auxílio da rotina *diff* do software Matlab, foram obtidas as derivadas parciais.

Foram consideradas como parâmetros de incerteza das variáveis de entrada as reprodutibilidades reportadas na norma **NBR 14903**, metodologia utilizada para determinação de composição de gás natural e misturas gasosas similares através de cromatografia gasosa.

A figura 08 ilustra os resultados obtidos:

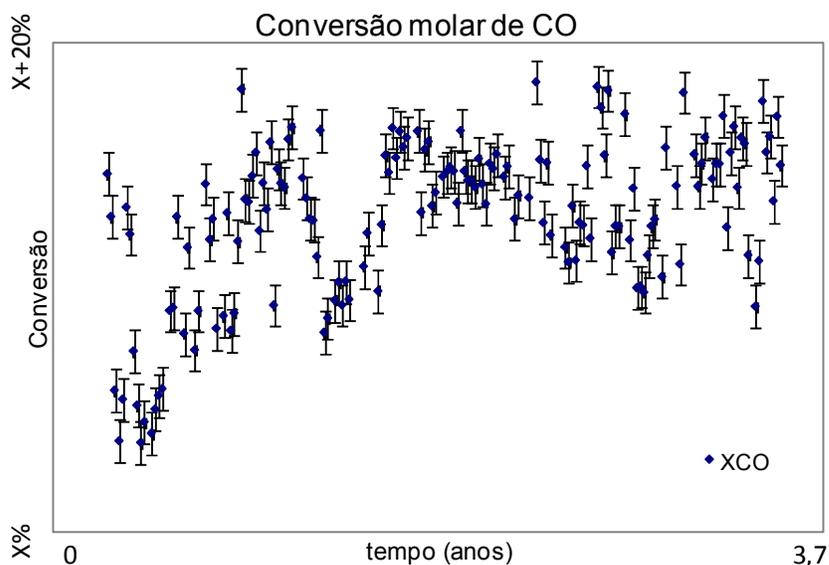


FIGURA 08 – ILUSTRAÇÃO DAS INCERTEZAS TOTAIS DE CONVERSÃO MOLAR DE CO (XCO).

A incerteza média de conversão obtida foi de $\pm 0,87\%$ do valor da conversão calculada.

3.3.4 LEVANTAMENTO DA INCERTEZA TOTAL NAS TEMPERATURAS DO LEITO DO REATOR

As medições das temperaturas do leito do reator de shift são feitas através do conjunto sensor termopar tipo K fabricante IOPE modelo 26300 acoplado a um transmissor de temperatura de marca Honeywell modelo STT3000. O cálculo da incerteza envolvida nesta variável define-se de acordo com a equação 55 :

$$i_{TOTAL} = \sqrt{i_{SENSOR}^2 + i_{TRANSMISSOR}^2} \quad (55)$$

$$i_{SENSOR} = 0,0075 \times T \quad (56)$$

$$i_{TRANSMISSOR} = 0,6 \text{ (conforme catálogo)}$$

i_{TOTAL} – incerteza total em °C.

i_{SENSOR} – incerteza atribuída ao sensor de temperatura em °C.

$i_{TRANSMISSOR}$ – incerteza atribuída ao transmissor de temperatura em °C.

3.4 OBTENÇÃO DE UM MODELO ESTATÍSTICO

Foi obtido um modelo estatístico de representação do comportamento da conversão molar de CO em função das variáveis operacionais: vazão molar de CO (V_{CO}), temperatura de entrada do reator (T) e razão molar vapor/CO (R_{VCO}).

Foi utilizada uma correlação linear em relação aos parâmetros, com termos de interação combinada entre as três variáveis de entrada.

Em relação aos termos de interação cruzada, foi verificada a combinação do tipo “Xi.Xj” com expoentes iguais a 1, porém, o arranjo proposto abaixo apresentou melhor correlação obtida.

$$\begin{aligned} X = & a1 \cdot X1 + a2 \cdot X1^2 + a3 \cdot X2 + a4 \cdot X2^2 + a5 \cdot X3 \\ & + a6 \cdot X3^2 + a7 \cdot \frac{X2}{X1} + a8 \cdot \frac{X2}{X3} + a9 \cdot \frac{X1}{X3} + a10 \end{aligned} \quad (57)$$

Onde:

X – conversão molar de CO.

X1 = (vazão molar de CO / vazão base).

X_2 = (temperatura de entrada do reator / temperatura base).

X_3 = (razão molar vapor / CO / razão molar base).

Os parâmetros foram ajustados com o auxílio do método dos mínimos quadrados multivariável e utilizando-se os dados experimentais filtrados (exclusão de dados considerados não-estacionários pelo item 1.1.1 e dados com ausência de registro de análise cromatográfica).

Segue resultado:

$$X = (-48,6) \cdot X_1 + 25,50 \cdot X_1^2 + 45,03 \cdot X_2 + 33,5 \cdot X_2^2 + (-12,76) \cdot X_3 + 6,83 \cdot X_3^2 + (-13,63) \cdot \frac{X_2}{X_1} + 17,92 \cdot \frac{X_2}{X_3} + (-23,31) \cdot \frac{X_1}{X_3} + 42,35 \quad (58)$$

Graficamente (figura 09):

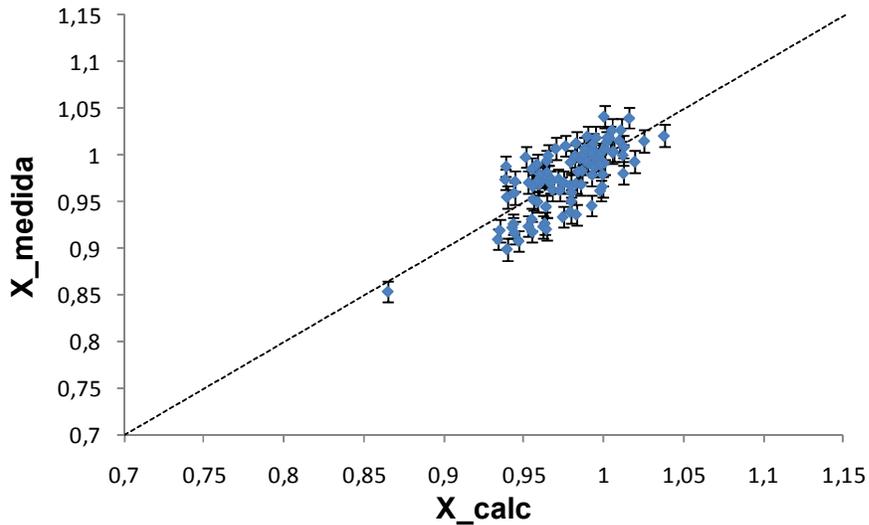


FIGURA 9 – COMPARAÇÃO ENTRE CONVERSÃO CALCULADA E MEDIDA.

A correlação obtida foi de 0,75. A principal justificativa para dados relativamente dispersos e índice de correlação intermediário (excelente acima de 0,9) constitui na impossibilidade de se eliminar certas características inerentes a uma unidade industrial de processo, por exemplo, variações de temperatura ambiente, perda de calor do reator para o ambiente, amostragem inadequada, horário de registro de amostragem distinto de horário de coleta, contaminantes não medidos no processo, etc, o que seguramente contribui para maior dispersão de resultados. O período elevado de coleta de dados (3,7 anos) também contribui para a redução de correlação, introduzindo o efeito da desativação catalítica. Contudo, o valor de correlação obtido está dentro da faixa de valores aceitáveis (superior a 0,7).

3.5 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS

A partir da correlação multivariável obtida no item anterior, deseja-se obter o ponto operacional de máxima conversão de CO. Ou seja, dada a conversão $X = X(X_1, X_2, X_3)$

Será estabelecida a função-objetivo;

$$\text{máximo } X(X_1, X_2, X_3) = X^*(X_1^*, X_2^*, X_3^*) \quad (59)$$

Onde:

X^* - conversão máxima obtida através da correlação multivariada.

X_i^* - variável de entrada no ponto de máxima conversão.

Foram estabelecidos limites inferiores e superiores às variáveis de entrada, correspondentes aos limites operacionais do reator para a rotina de pesquisa de ponto ótimo operacional.

Foi utilizada a rotina “Solver” do software Excel para obtenção do ponto ótimo da função-objetivo estabelecida.

Nas tabelas 05 e 06, resumo com os limites operacionais e os resultados obtidos:

Variável	Limite inferior	Limite superior
X1	0,510	1,480
X2	0,976	1,038
X3	0,578	1,530

TABELA 05 – LIMITES OPERACIONAIS DAS VARIÁVEIS DE ENTRADA.

X*	1,247
X1*	0,510
X2*	1,038
X3*	0,578

TABELA 06 – PONTO DE MÁXIMA CONVERSÃO.

Analisando-se o ponto ótimo operacional, verifica-se que a vazão molar de CO está próxima ao limite inferior de operação. O comportamento possui coerência,

já que a vazão molar está diretamente relacionada ao inverso do tempo de residência dos reagentes no reator, sendo que a partir de um determinado tempo máximo de residência, este parâmetro deixa de ter importância significativa conforme relatado em Chen *et al.* (2008b), por isso, o ponto ótimo não se encontra necessariamente no seu limite inferior.

Por outro lado, a temperatura ótima de entrada do reator está localizada no limite superior da mesma, o que gera uma necessidade de avaliação mais aprofundada. Caso o reator opere limitado pela cinética da reação, o resultado se mostra totalmente coerente, já que a cinética de reação é sempre favorecida pelo aumento da temperatura (lei de Arrhenius). Por outro lado, se os dados forem provenientes de dados operacionais que atingiram as condições de equilíbrio químico da reação, o resultado está incoerente, já que pela lei de Le Chatelier, como esta é uma reação exotérmica, o aumento da temperatura de reação deslocaria o equilíbrio no sentido dos reagentes, reduzindo-se a conversão da reação. Torna-se necessário uma avaliação do comportamento deste reator em relação à sua termodinâmica de equilíbrio químico, para se obter uma conclusão acerca deste resultado.

Por último, a razão molar vapor/CO ótima se encontra em seu limite superior, o que é uma constatação lógica, já que este parâmetro trata da relação do reagente em excesso com o reagente limitante.

3.6 ANÁLISE DA TERMODINÂMICA DE EQUILÍBRIO DA REAÇÃO

Com o objetivo de se verificar se a operação deste reator, historicamente, encontra-se limitada pela termodinâmica de equilíbrio, foi realizado o trabalho descrito a seguir. Com base nas condições de entrada (vazões molares dos componentes e temperatura), foi calculada a condição de equilíbrio na saída e comparada com a condição real obtida. Caso haja diferença positiva entre a conversão de CO de equilíbrio calculada, e a conversão de CO medida, constata-se que a reação não atingiu o equilíbrio.

Para esta simulação foi utilizado o software **Petrox**, que possui um módulo específico para cálculo de reator de shift, que calcula k_p conforme abaixo:

$$K_p = e^{\frac{f(T_{ref})}{RT_{ref}}} \quad (60)$$

No cálculo das incertezas envolvidas, supõe-se que o erro de modelo seja nulo, devido à ausência de informações necessárias para se efetuar este cálculo.

A constante de equilíbrio K_p é determinada como uma função da temperatura. Na seção de revisão de literatura, há uma explicação detalhada da modelagem de equilíbrio da reação de shift.

O simulador utiliza os sistemas termodinâmicos abaixo listados:

```

=====
                        DADOS DOS COEFICIENTES DE INTERAÇÃO BINÁRIA
=====
> PARÂMETROS DE INTERAÇÃO:
> PARÂMETROS BINÁRIOS:
Sistema termodinâmico      Soave-Redlich-Kwong
Definição                   Valores Internos
> PARÂMETROS BINÁRIOS:
Sistema termodinâmico      Peng-Robinson
Definição                   Valores Internos

> PARÂMETROS DO MODELO DE ATIVIDADE:
Sistema termodinâmico      UNIQUAC
Definição                   Valores Internos

```

No anexo I, telas com aspecto geral do módulo de simulação.

Na figura 10, a conversão de CO medida foi subtraída dos resultados das simulações para os pontos considerados no estudo, incluindo-se sua faixa de incerteza:

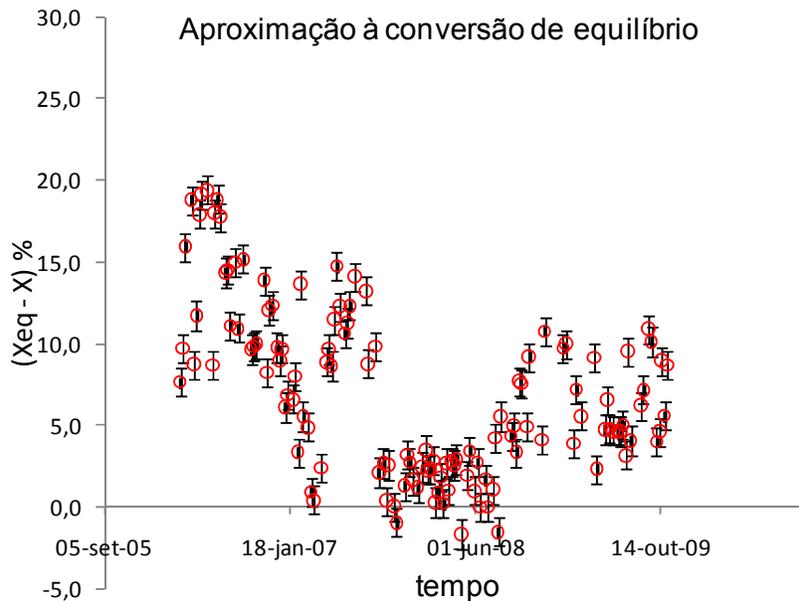


FIGURA 10 – DIFERENÇA ENTRE A CONVERSÃO MEDIDA E A CONVERSÃO DE EQUILÍBRIO.

Na figura 11, a diferença calculada entre a temperatura de saída do reator simulada para o equilíbrio e a temperatura de saída medida, inclusive com a barra de incerteza calculada.

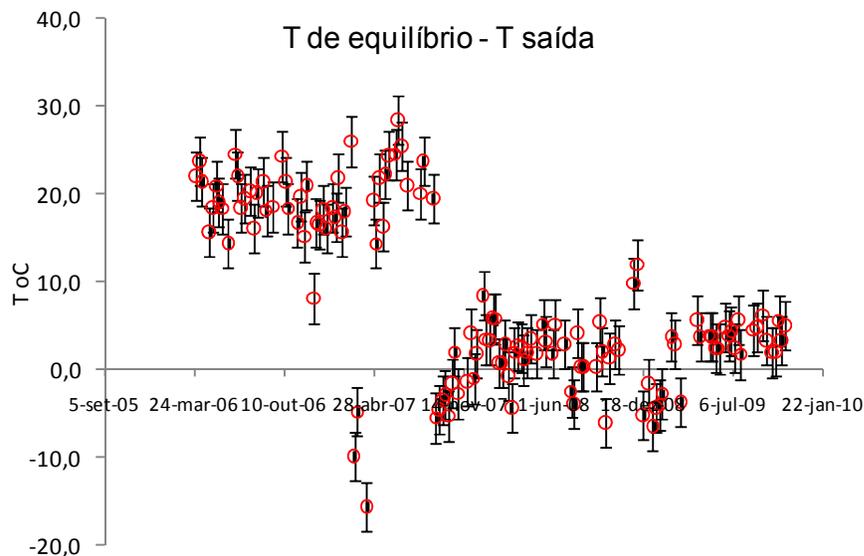


FIGURA 11 – DIFERENÇA ENTRE TEMPERATURA DE EQUILÍBRIO E DE SAÍDA.

A partir da análise gráfica acima, conclui-se que para a maior parte dos pontos operacionais, a conversão permaneceu significativamente afastada do equilíbrio. Já em relação às temperaturas de equilíbrio, a situação é semelhante, porém, há mais pontos situados sobre o equilíbrio ou até com diferenças negativas, o que pode ser explicado pelo erro de medição de temperatura e também hipótese de perda de calor fixa para todas as situações, a qual, em um reator industrial é fortemente influenciada pela temperatura ambiente.

Para estas situações, a modelagem da cinética de reação é imprescindível para um estudo do comportamento operacional deste reator.

4 MODELAGEM DA CINÉTICA DO REATOR

Para a modelagem da cinética do reator, a seguinte metodologia foi adotada.

O conjunto de dados experimentais foi subdividido em 2 conjuntos, que serão utilizados nas etapas denominadas de etapa de ajuste e validação.

Na etapa de ajuste, o modelo previamente definido será ajustado a partir da minimização de erros quadráticos entre o valor da conversão simulada e medida, fazendo-se variar os parâmetros que em princípio possuem valor desconhecido para o sistema em questão.

A rotina *ode45* do software Matlab foi adotada como ferramenta para solução do sistema de equações diferenciais. O sistema de equações propriamente dito é codificado em um arquivo denominado de *function* e os dados de entrada são alimentados através de um vetor lido a partir de um arquivo de dados. Os dados de saída (perfil de conversões e temperatura ao longo do leito) são expressos na forma de vetores de saída e armazenados. Esquemáticamente (figura 12):

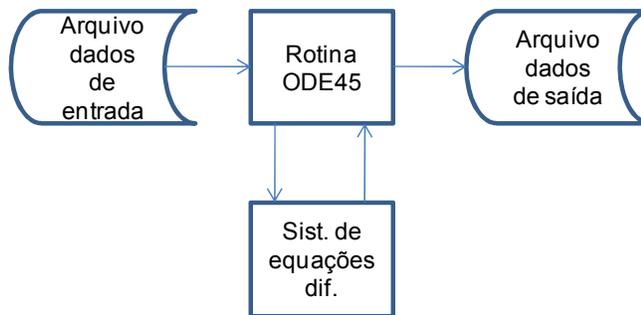


FIGURA 12 - CODIFICAÇÃO DO MODELO NO SOFTWARE MATLAB – DIAGRAMA DE BLOCOS.

Diferentes abordagens de modelos serão propostas, iniciando-se com as de maior número de simplificações possíveis. Posteriormente, os resultados serão comparados com dados experimentais com o objetivo de avaliação de capacidade de predição do mesmo. As seguintes abordagens de modelo são propostas:

- Modelo de reator pseudo-homogêneo ideal isotérmico.
- Modelo de reator pseudo-homogêneo ideal com liberação de calor de reação (perfil de temperaturas).
- Acréscimo de um fator de efetividade global à taxa de reação.
- Acréscimo de um termo de desativação catalítica em função do tempo.
- Ajuste da ordem de reação.

Finalmente, considerações serão feitas sobre as diferentes abordagens e comparação de resultados.

Segue a justificativa para as três hipóteses simplificadoras comuns a todas as propostas de modelo.

A ausência de efeito de difusão axial e radial em um reator industrial pode ser explicada por uma mesma razão. Um dos parâmetros de projeto observados a estes reatores é a razão diâmetro / comprimento do leito, que deve ser especificado de tal forma a garantir escoamento turbulento em qualquer situação operacional, já que a possibilidade de ocorrência de fluxo laminar implicaria em possibilidade de presença de resistência à difusão do *bulk* do fluido à superfície de catalisador, exigindo um comprimento extra de reator para compensar a queda na taxa global de reação e elevando o custo de projeto.

A hipótese de perda de carga desprezível e, portanto, desconsideração da equação de balanço de quantidade de movimento se deve principalmente pela característica desta tecnologia de catalisador, com perda de carga extremamente reduzida, neste caso, da ordem de 0,5% da pressão absoluta de entrada. Na

literatura, vide Iordanidis (2002), onde consta que a perda de carga do leito só passa a ter influência significativa no sistema, caso a mesma seja de ordem superior a 10% da pressão absoluta.

4.1 REATOR PSEUDO-HOMOGÊNEO IDEAL ISOTÉRMICO

Nesta proposta de modelo, assume-se a hipótese simplificadora de que a reação é conduzida a temperatura constante. Todos os pontos simulados utilizam uma temperatura fixa.

Desta forma, a equação de taxa de reação de CO, inicialmente função da temperatura e conversão, passa a ser somente uma função da conversão:

$$\frac{dX_a}{dz} = \frac{r_a(T, X) \cdot \rho_B \cdot S}{F_{a0}} \quad (61)$$

A equação de taxa intrínseca do tipo *power law* será utilizada.

$$r_a = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot P_{CO}^l \cdot P_{H_2O}^m \cdot P_{CO_2}^n \cdot P_{H_2}^q \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}}{P_{CO} \cdot P_{H_2O}} \right) \quad (22)$$

Conforme já mencionado, a equação 22 não é válida para catalisadores porosos operando a pressões superiores à pressão atmosférica.

Desta forma, conforme Adams e Barton (2009) as pressões parciais devem ser substituídas por frações molares e um fator de correção da taxa em função da pressão deve ser introduzido, pois o aumento da pressão favorece o mecanismo de difusão molecular no interior dos poros do catalisador.

$$r_a = F_{PRESS} \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot y_{CO}^l \cdot y_{H_2O}^m \cdot y_{CO_2}^n \cdot y_{H_2}^q \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} \right) \quad (62)$$

Sendo:

$$F_{PRESS} = P^{\left(0,5 - \frac{P}{250}\right)} \quad (63)$$

Onde P é a pressão absoluta em bar.

A constante de equilíbrio foi calculada conforme equação 09, na revisão bibliográfica.

A T constante:

$$\frac{dX_a}{dz} = \frac{r_a(X) \cdot \rho_B \cdot S}{F_{a0}} \quad (64)$$

Demais hipóteses simplificadoras:

- pressão constante ao longo do reator e igual à pressão de entrada.
- equação de taxa intrínseca de reação, idêntica à publicada em Hla *et al.* (2009).
- atividade do catalisador constante ao longo do tempo.

O modelo cinético é então resolvido para cada ponto operacional e demonstrado no gráfico abaixo:

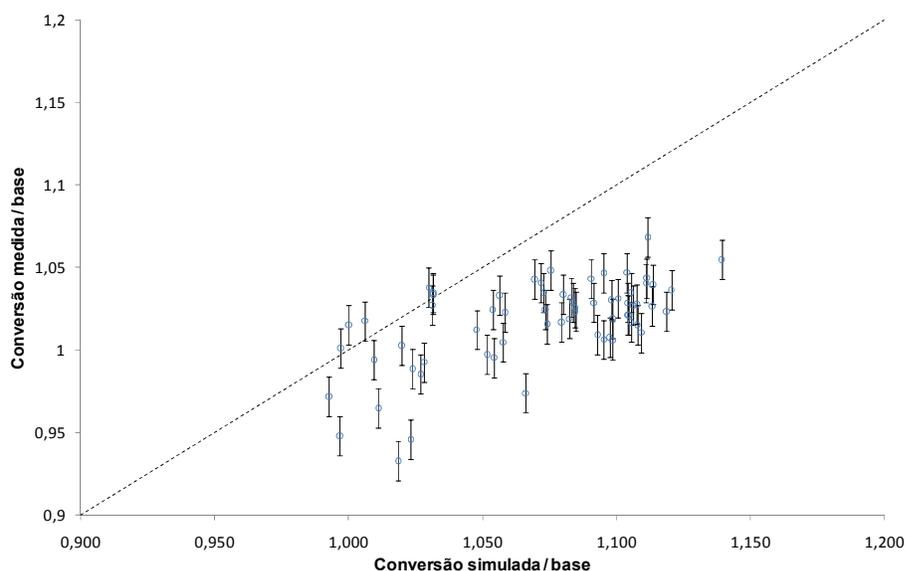


FIGURA 13 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA HIPÓTESE DE REATOR ISOTÉRMICO.

Nota-se ,pela figura 13, a grande dispersão de resultados, o que significa que a hipótese simplificadora de reator isotérmico não é suficiente para uma boa capacidade de predição do comportamento do reator, apesar de se observar existência de correlação de resultados, o que pode ser explicado pelo fato da reação ser moderadamente exotérmica.

4.2 REATOR PSEUDO-HOMOGÊNEO IDEAL (PERFIL DE TEMPERATURA).

Neste modelo, um sistema de equações diferenciais entre balanço molar e de energia é formado e resolvido. Devido à liberação de calor pela reação, um perfil de temperaturas é formado ao longo do leito catalítico.

Hipóteses simplificadoras:

- calores específicos constantes.
- pressão constante ao longo do reator.
- equação de taxa intrínseca, conforme item anterior.
- atividade do catalisador constante ao longo do tempo.

Solução do modelo (figura 14):

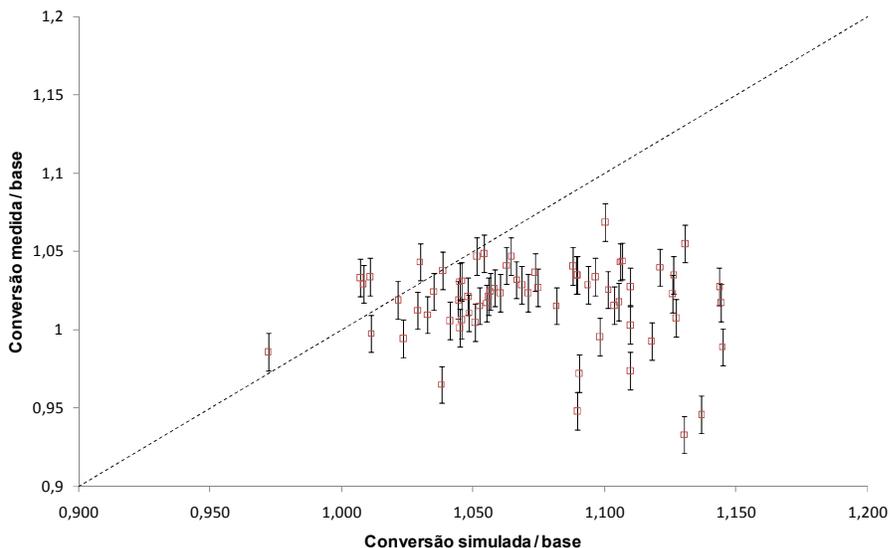


FIGURA 14 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA REAÇÃO ACOPLADA A BALANÇO DE ENERGIA.

Nota-se a baixa correlação entre os valores simulados e medidos. Em geral, as simulações demonstram conversão de saída mais elevadas que os valores medidos, o que sugere que a hipótese simplificadora de equação de taxa intrínseca resulta em taxas elevadas em relação aos valores reais, levando a esta distorção.

A partir deste ponto, a estratégia ser adotada para adequação do modelo deve ser alterada. O acréscimo de um fator de efetividade para a equação de taxa intrínseca será avaliado, pois, os resultados simulados em geral são superiores aos obtidos.

4.3 ACRÉSCIMO DO FATOR DE EFETIVIDADE

Neste modelo, um fator de efetividade é ajustado para adequar a equação de taxa intrínseca ao uso de catalisador industrial.

Supõe-se que a equação de taxa intrínseca possa ser ajustada a partir de sua multiplicação por uma constante, que pode variar entre 0 e 1, denominada de fator de efetividade global.

$$r_a = \eta_G \times r_{intrínseca} \quad (65)$$

Este parâmetro, de valor inicialmente desconhecido, será então ajustado, de acordo com a seguinte metodologia:

Um conjunto de pontos será aleatoriamente selecionado, sendo denominado de conjunto de dados de ajuste. Este conjunto será utilizado para o ajuste do parâmetro η_G , através da minimização dos erros quadráticos da diferença entre a conversão simulada e medida. Posteriormente, os dados restantes denominados de conjunto de validação do modelo, serão utilizados para se comparar os resultados entre conversão simulada e medida, com o intuito de se avaliar a performance do modelo proposto.

Hipóteses simplificadoras:

- calores específicos constantes.
- pressão constante ao longo do reator.
- atividade do catalisador constante ao longo do tempo.

Etapa de ajuste do fator de efetividade global:

O modelo é avaliado computacionalmente para diferentes valores de η_G , e o somatório dos erros quadráticos entre os dados de ajuste e as conversões simuladas são representados, conforme figura 15:



FIGURA 15 – AJUSTE DO FATOR DE EFETIVIDADE.

Nota-se que o ajuste deste parâmetro reduziu em torno de 60% o somatório dos erros quadráticos.

Na figura 16, o conjunto de dados de validação:

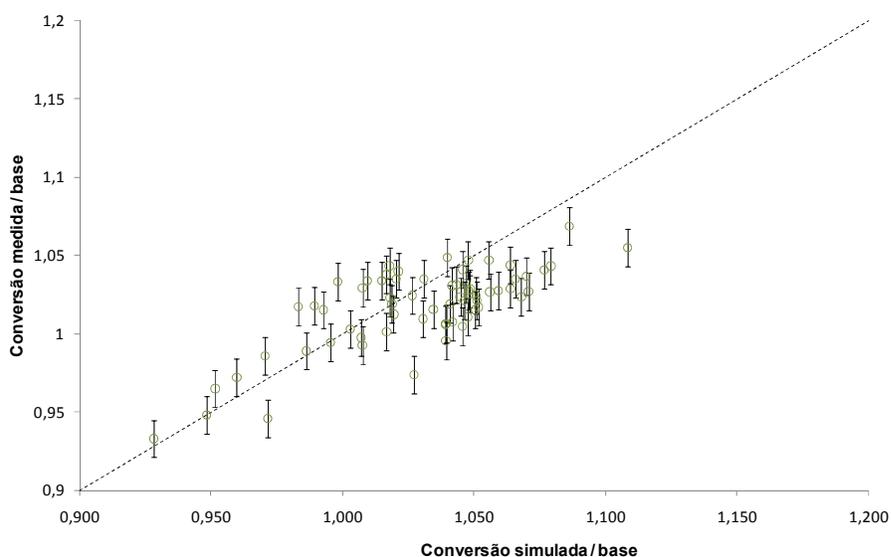


FIGURA 16 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA REAÇÃO ACOPLADA A BALANÇO DE ENERGIA COM FATOR DE EFETIVIDADE AJUSTADO.

Constata-se sensível melhora na correlação entre os resultados, podendo-se inclusive considerar este modelo como válido para representar o reator em questão. Como os dados foram coletados ao longo de um tempo razoável de operação, pressupõe-se que haja desativação catalítica provocada principalmente pela sinterização do catalisador. Na próxima seção, será avaliado se a introdução de um termo de desativação catalítica traz melhorias à modelagem em termos quantitativos.

4.4 ACRÉSCIMO DO TERMO DE DESATIVAÇÃO CATALÍTICA

Neste item, um termo de correção da atividade catalítica em função do tempo de operação é inserido na equação de taxa que ficará como:

$$r_a = \eta_G \times a(t) \times r_{\text{int} \text{ r} \text{ i} \text{ n} \text{ s} \text{ e} \text{ c} \text{ a}} \quad (66)$$

$a(t)$ – atividade catalítica em função do tempo.

Conforme exposto na revisão de literatura, a desativação catalítica em reatores HTS com catalisadores do tipo em questão, é bem representada por uma equação de taxa hiperbólica de desativação catalítica:

$$a(t) = \frac{1}{(1 + \alpha \cdot t)^{1/3}} \quad (67)$$

n – ordem da cinética de desativação.

O termo A_0 será considerado 1, n assumirá o valor de 1/3, conforme dado publicado em literatura e α será o parâmetro a ser ajustado.

Hipóteses simplificadoras:

- pressão constante ao longo do reator.

O modelo é avaliado computacionalmente para diferentes valores de alfa, e o somatório dos erros quadráticos entre os dados de ajuste e as conversões simuladas são apresentados (figura 17):

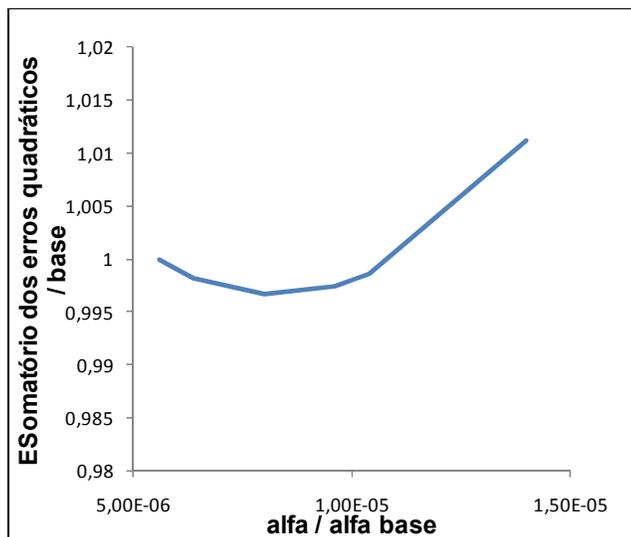


FIGURA 17 – AJUSTE DO PARÂMETRO ALFA.

Verifica-se a redução no somatório de erros quadráticos com a adoção do modelo de desativação catalítica. Na figura 18, a comparação dos dados de validação do modelo:

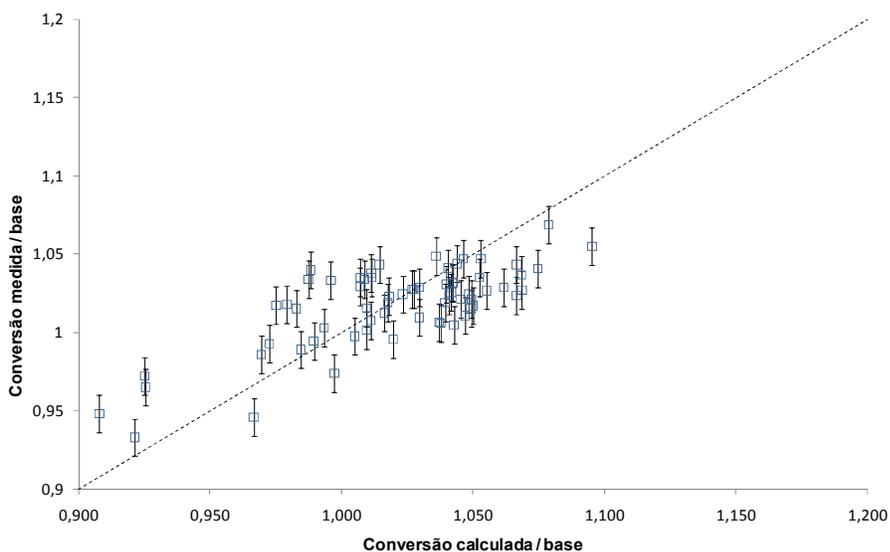


FIGURA 18 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS COM ACRÉSCIMO DE TERMO DE DESATIVAÇÃO CATALÍTICA.

Após o acréscimo do termo de desativação catalítica, questiona-se: até o momento, utilizou-se a ordem intrínseca da equação de taxa (parâmetros l, m, n e q). O ajuste destes parâmetros pode trazer melhorias significativas ao modelo proposto? O próximo item abordará esta questão.

4.5 AJUSTE DA ORDEM APARENTE DE REAÇÃO

Manteve-se a ordem da equação de taxa intrínseca, apesar de se trabalhar com dados de um catalisador industrial. Conforme já exposto na revisão de literatura, a resistência à difusão porosa no catalisador, quando passa ter influência significativa na reação, altera os expoentes das pressões parciais dos componentes, no que se pode denominar de uma ordem aparente de reação. Este item avaliará o ajuste dos parâmetros l, m, n e q da equação de taxa.

$$r_a = F_{PRESS} \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \cdot y_{CO}^l \cdot y_{H_2O}^m \cdot y_{CO_2}^n \cdot y_{H_2}^q \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} \right) \quad (62)$$

De acordo os diversos trabalhos publicados em literatura a respeito do ajuste dos parâmetros referidos, são conduzidos experimentos em escala-piloto com grandes variações nas composições, temperaturas e tempo de residência, para se chegar aos valores publicados. Desta maneira, o ajuste dos mesmos com um conjunto de dados industriais, deve ser conduzido de maneira prudente. Foi então adotada a seguinte metodologia: encontra-se no artigo de Adams e Barton (2009), um ajuste destes parâmetros para catalisador industrial, de acordo com a tabela 07:

	taxa intrínseca (Hla <i>et al.</i> 2009)	taxa aparente (Adams e Barton, 2009)
l	1,00	1,00
m	0,00	0,00
n	-0,36	-0,32
q	-0,09	-0,083

TABELA 07 – COMPARAÇÃO ENTRE ORDENS DE REAÇÃO.

Os autores chamam a atenção para o fato de o expoente referente à pressão parcial de água, reagente em excesso, não ter sido ajustado adequadamente, já que a literatura estima que este parâmetro normalmente se situa na faixa de 0,2 a 0,5.

Foi adotada a seguinte estratégia: os expoentes da equação de taxa aparente serão utilizados e será avaliado o ajuste do expoente m . Haverá necessidade de ajuste simultâneo de uma constante multiplicadora da equação de taxa. Resultado (figura 19):

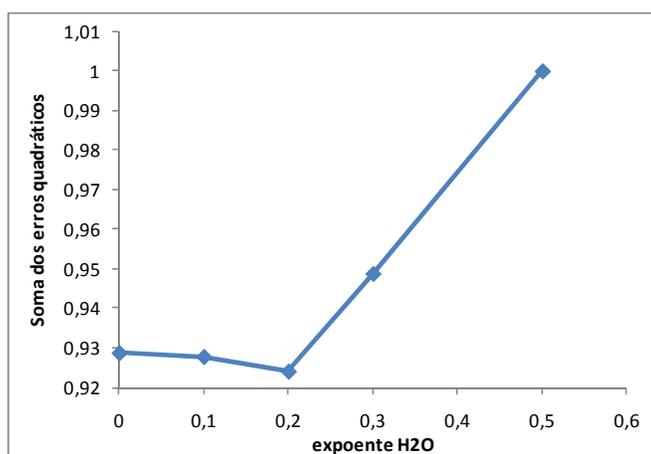


FIGURA 19 – AJUSTE DO EXPOENTE PARA ÁGUA.

Há uma redução no somatório dos erros quadráticos com o expoente aproximadamente equivalente a 0,2.

Na figura 20, a comparação de resultados para o novo modelo proposto.

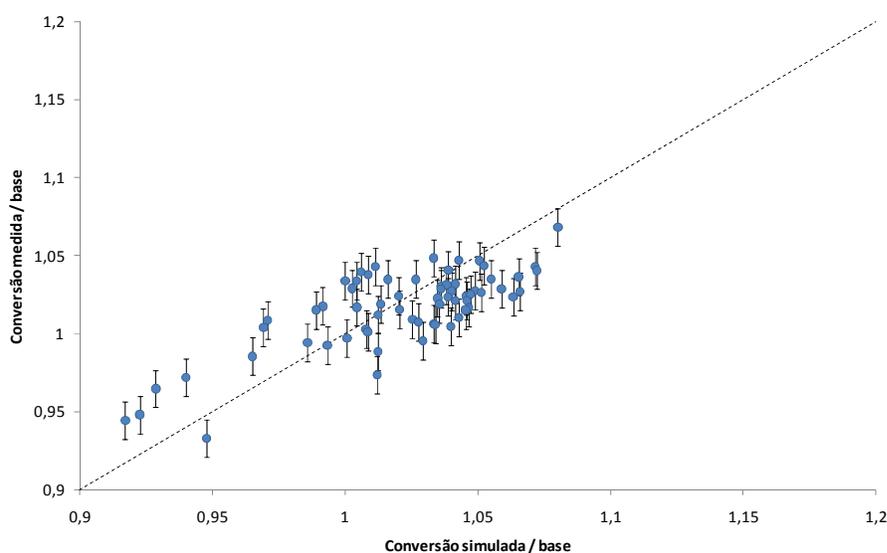


FIGURA 20 – COMPARAÇÃO DE RESULTADOS PARA AJUSTE DE ORDEM DA EQUAÇÃO DE TAXA.

Sumário do equacionamento matemático utilizado no modelo final:

Onde α e η_G são parâmetros ajustáveis e l , m , n e q são expoentes específicos do tipo de catalisador utilizado.

$$\frac{dX_a}{dz} = \frac{\eta_G \cdot a(t) \cdot r_a \cdot \rho_B \cdot S}{F_{a0}} \quad (68)$$

$$\sum_i F_i \cdot c_{Pi} \cdot \frac{dT}{dz} = (-\Delta H_R) \cdot \eta_G \cdot a(t) \cdot r_a \cdot \rho_B \cdot S \quad (69)$$

$$F_{PRESS} = P^{\left(0,5 - \frac{P}{250}\right)} \quad (63)$$

$$a(t) = \frac{1}{(1 + \alpha \cdot t)^{1/3}} \quad (70)$$

$$r_a = F_{PRESS} \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot y_{CO}^l \cdot y_{H_2O}^m \cdot y_{CO_2}^n \cdot y_{H_2}^q \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}} \cdot \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}}\right) \quad (62)$$

$$\ln(K_{eq}) = \frac{5693,5}{T} + 1,077 \cdot \ln(T) + 5,44 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,125 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148 \quad (09)$$

Valores iniciais:

$$z = 0; X_a = 0.$$

$$z = 0; T = T_o.$$

Em resumo, o modelo proposto, com ajuste da ordem aparente de reação, apresentou o menor somatório de erros quadráticos, conforme figura 21:

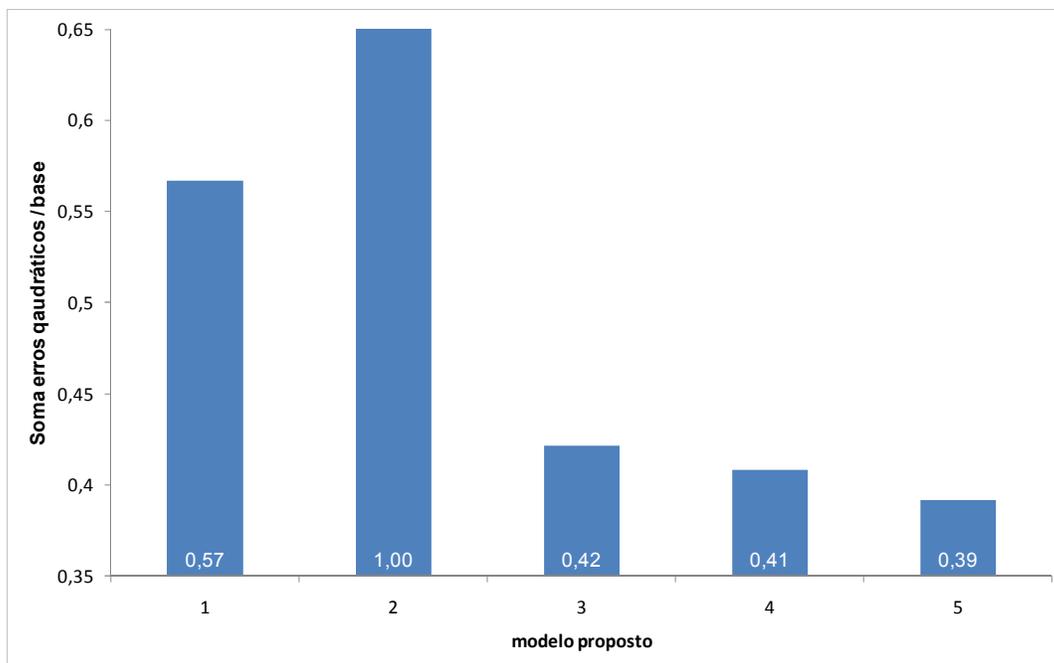


FIGURA 21 – SOMA DOS ERROS QUADRÁTICOS PARA OS DIFERENTES MODELOS PROPOSTOS.

Onde o índice 1 corresponde ao somatório dos erros quadráticos do modelo proposto no item 4.1 até o índice 5, correspondente ao modelo do item 4.5. A correlação final entre os dados de validação simulados e medidos foi de 0,77.

5 ESTUDOS DE CASO.

Após a obtenção do modelo cinético do reator, propõe-se a utilização do mesmo como um simulador de distintas situações operacionais de um reator industrial, avaliando-se sua possível utilidade como ferramenta de otimização.

A ênfase será na escolha da temperatura ótima de alimentação do reator, já que industrialmente, ajustes nesta variável normalmente têm sido realizados somente para efeito de compensação de perda de atividade catalítica e após a avaliação de um grande conjunto de dados que demonstram esta tendência. Alterações freqüentes visando maximização pontual da conversão neste reator ainda não se constituem uma prática estabelecida.

No primeiro estudo de caso, demonstra-se a validade de utilização do modelo através da comparação entre dois pontos obtidos a partir de teste em planta industrial e valores simulados para diferentes temperaturas de entrada. Um ponto de conversão ótima é exibido e demonstra-se a aplicabilidade do modelo para sua determinação e atuação em uma situação real.

Em seguida, diferentes simulações são realizadas para se explicar o comportamento histórico operacional de um reator de shift industrial, que normalmente opera com vazões de carga e composição variáveis e temperatura de alimentação fixa. Uma estratégia alternativa de controle é proposta para se otimizar a conversão de saída deste reator.

5.1 OTIMIZAÇÃO DA TEMPERATURA DE ALIMENTAÇÃO DO REATOR.

Um reator industrial de *shift* foi mantido a uma vazão mássica constante, observando-se a mesma sistemática de avaliação de estado estacionário citada anteriormente. Amostras foram coletadas de forma a se obter as vazões molares de entrada e saída do reator e sua conversão de CO correspondente. A conversão foi calculada de acordo com mesma metodologia já descrita.

A simulação da conversão de CO *versus* temperatura de entrada do reator exibe o comportamento ilustrado na figura 22:

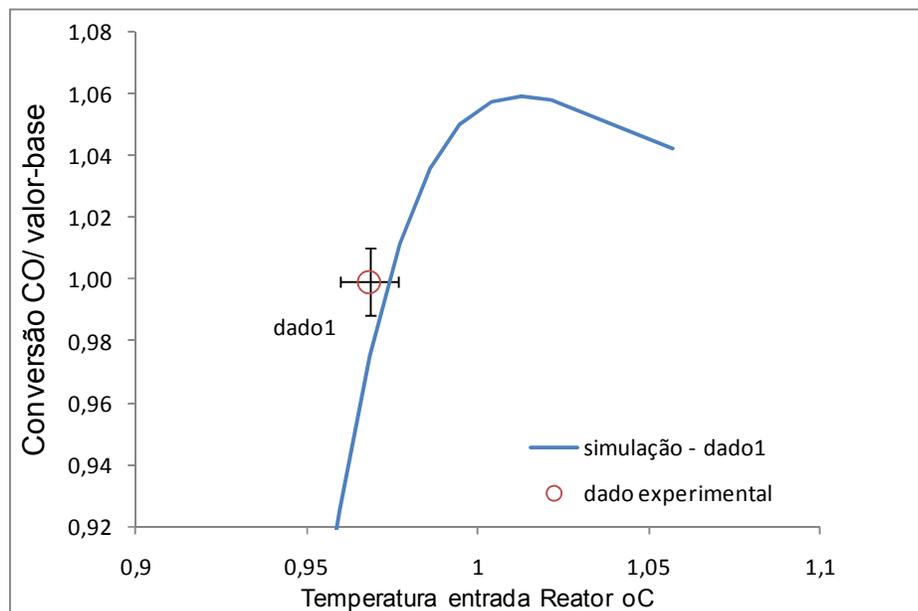


FIGURA 22 – SIMULAÇÃO DE TEMPERATURA DE ENTRADA COM COMPOSIÇÃO DO DADO1.

Inicialmente, foi realizada uma amostragem e das correntes e calculada a conversão nesta situação (dado 1).

Foi efetuada uma elevação na temperatura de entrada do reator da ordem de 11,5°C. Aguardou-se 2h como tempo de estabilização e foi realizada nova amostragem, obtendo-se a conversão calculada para o ponto dado 2.

Uma nova simulação da conversão de CO *versus* temperatura, com a nova composição de entrada do reator foi calculada, resultando na figura 23.

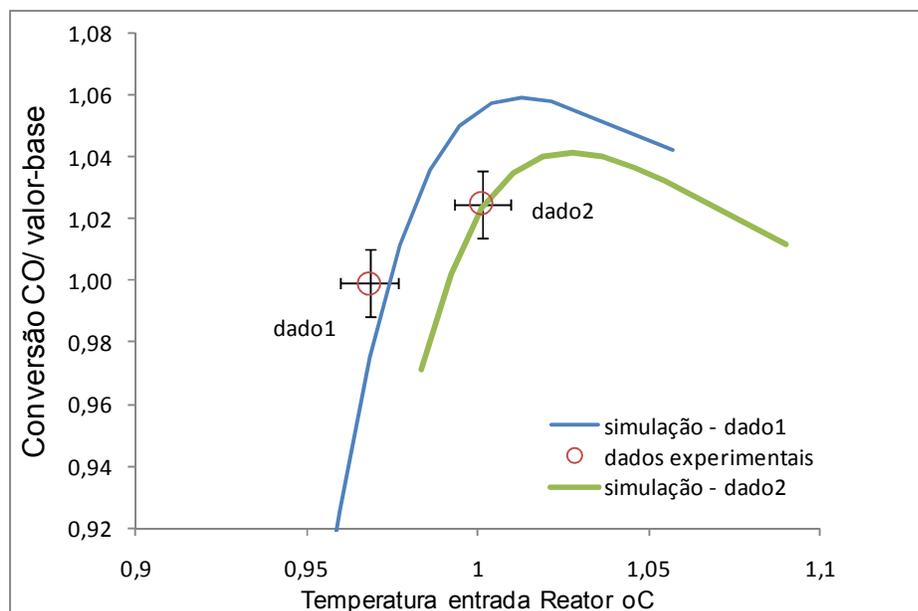


FIGURA 23 - SIMULAÇÃO DE TEMPERATURA DE ENTRADA COM COMPOSIÇÃO DO DADO2.

Foram feitas as seguintes constatações acerca do experimento e simulações realizados:

- A relação entre a temperatura de entrada do reator *versus* conversão de CO constitui um problema de otimização, pois há uma concavidade com existência de um extremo (ponto máximo) de conversão de CO, invertendo-se a tendência de resposta, a partir do mesmo (relação não-linear).
- O modelo é válido na comparação com os pontos experimentais de um reator industrial, levando-se em conta as incertezas envolvidas nas medições.
- Demonstrou-se que a conversão ótima de CO pode ser determinada a partir de simulações baseadas no modelo proposto.

Nas figuras 24 e 25, o perfil de temperaturas e conversões simuladas do reator, a partir de composição do ponto experimental “dado1”:

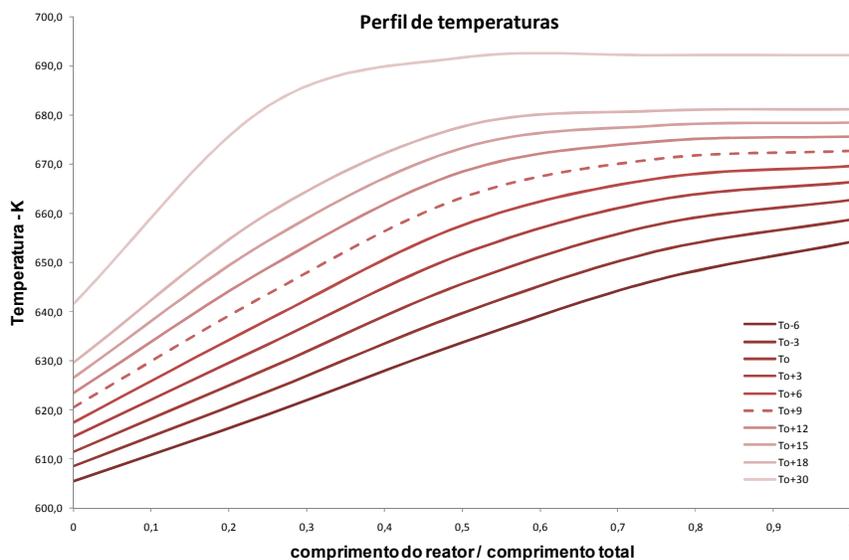


FIGURA 24 – PERFIL DE TEMPERATURAS.
 T_0 : Temperatura de entrada do reator.

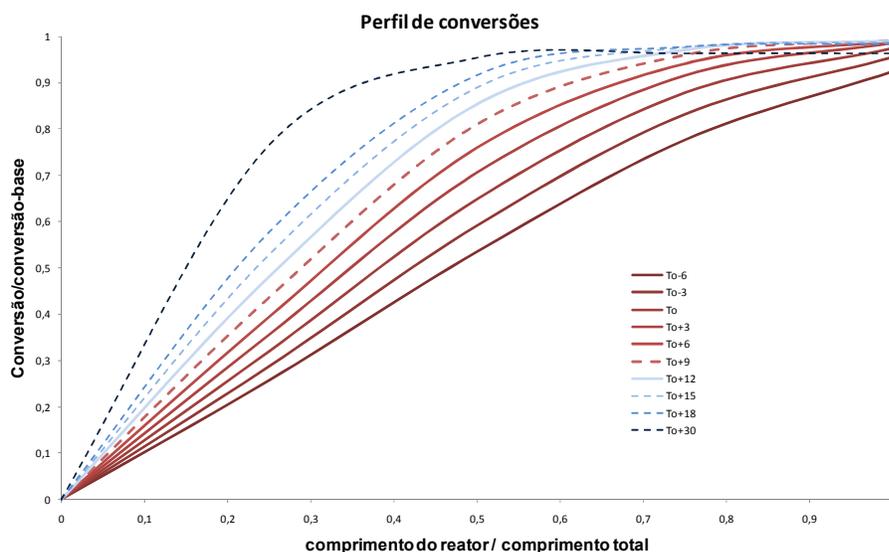


FIGURA 25 – PERFIL DE CONVERSÕES DO REATOR.

Pelo gráfico dos perfis de temperatura e conversão, demonstra-se que, para temperaturas superiores à temperatura ótima (T_0+9), a taxa de conversão na porção final do reator (a partir da metade do comprimento total) começa a decrescer, até que em (T_0+30) ela torna-se praticamente nula, indicando haver atingido o equilíbrio. Já para as temperaturas inferiores à temperatura ótima, ainda desenvolvem um perfil de temperatura e conversões na porção final do reator.

Este comportamento pode ser facilmente explicado, analisando-se a equação de taxa reversível que representa este sistema:

$$r_a = F_{PRESS} \cdot k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}} \cdot y_{CO}^l \cdot y_{H_2O}^m \cdot y_{CO_2}^n \cdot y_{H_2}^q \cdot \left(1 - \frac{1}{K_{eq}(T)} \cdot \frac{y_{CO_2} \cdot y_{H_2}}{y_{CO} \cdot y_{H_2O}} \right) \quad (62)$$

O termo entre parênteses representa o grau de afastamento da composição de equilíbrio, ou seja, enquanto este termo for inferior a 1, a reação tende a se deslocar para o sentido da formação de hidrogênio. Desta forma, quanto menor a constante K_{eq} , menor o grau de afastamento do equilíbrio e menor a taxa de reação. Sabe-se que K_{eq} diminui com o aumento da temperatura. Por se tratar de uma reação exotérmica, há liberação de calor conforme o grau de avanço da mesma.

Já o termo à esquerda representa a cinética propriamente dita, em que a constante de taxa, derivada da lei de Arrhenius, é uma função da temperatura, sendo que quanto maior a temperatura, maior a taxa de reação sempre.

Resumindo, o aumento da temperatura eleva a taxa de reação, porém desloca o equilíbrio da mesma no sentido dos reagentes. A conversão de saída é resultado de um balanço entre estes dois fenômenos que regem a cinética da reação.

5.2 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO HISTÓRICO DE UM REATOR INDUSTRIAL E PROPOSIÇÃO DE UMA ESTRATÉGIA DE CONTROLE.

No primeiro estudo de caso, demonstrou-se a viabilidade de se ajustar a temperatura de alimentação de um reator de shift, tendo-se como ponto de partida sua composição de alimentação, vazão molar total e pressão, concluindo-se que, a partir destes dados, pode-se, através de um algoritmo de otimização não-linear e de posse do modelo válido do reator, determinar a temperatura na qual a conversão máxima de CO será obtida. A implementação desta técnica, como uma solução de otimização em tempo real, possui como requisito, além das ferramentas matemáticas descritas anteriormente codificadas em programas computacionais, a alimentação freqüente de dados de entrada, por exemplo, através de um cromatógrafo em linha.

Em uma situação industrial real, o que pode ser feito, caso estes recursos não estejam disponíveis?

Foi selecionado um período de operação curto (7 meses) a partir do conjunto de dados disponível, para se explicar o comportamento de um reator industrial. Dentro deste período, foram considerados apenas os dados de mesma temperatura de alimentação, sendo aproximadamente 75% dos pontos. Condições:

- Temperatura de alimentação constante.
- Composição de alimentação variável.
- Vazão de carga variável.

A figura 26 demonstra a correlação entre a vazão de carga e conversão de CO no histórico de dados selecionado.

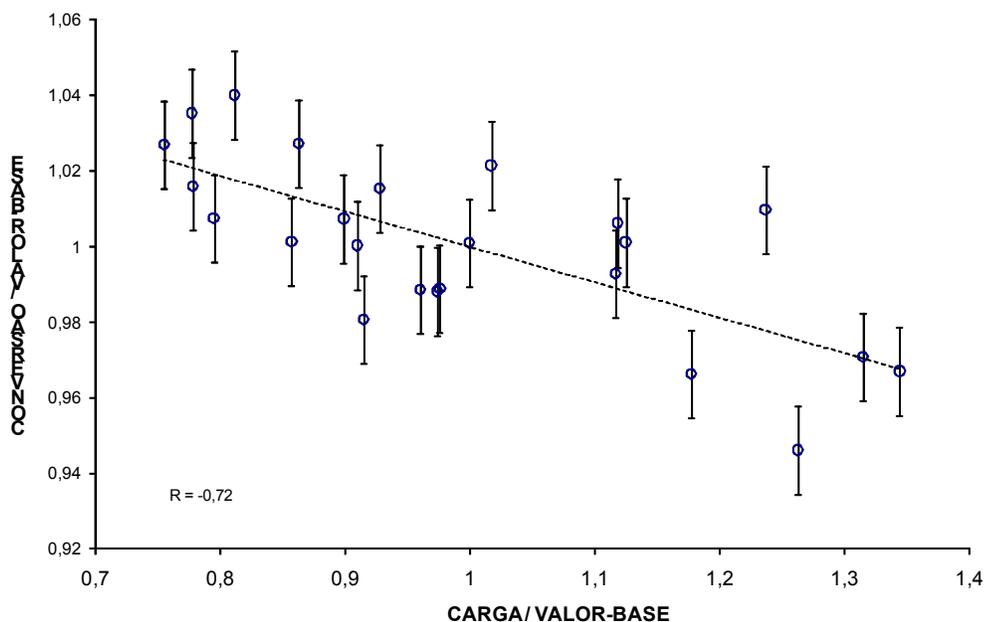


FIGURA 26 – HISTÓRICO DE VAZÃO DE CARGA *VERSUS* CONVERSÃO.

Desta forma, o histórico operacional indica que boa parte da variabilidade na conversão de saída pode ser explicada por variações na vazão de carga do reator.

Foram realizadas diferentes simulações com o objetivo de se explicar o comportamento exibido acima.

Condições da simulação:

- Composição fixa.
- Atividade do catalisador fixa.
- Pressão constante.

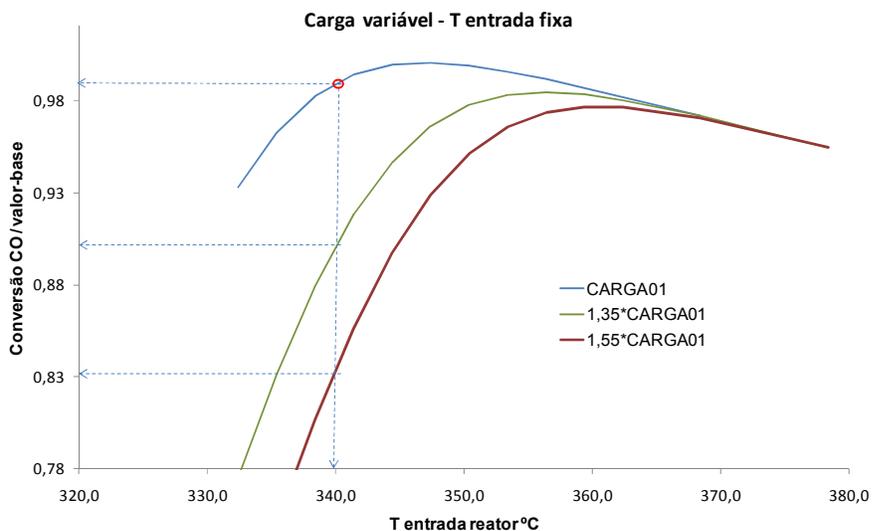


FIGURA 27 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE VAZÃO DO REATOR.

A figura 27 demonstra que, mantendo-se a temperatura de alimentação do reator fixa, a variação na vazão de carga do mesmo produzirá alterações significativas na conversão de CO. A correlação demonstrada no histórico operacional apresenta um valor intermediário (-0,72), que pode ser facilmente explicado por variações na composição de entrada e pressão do reator, que deslocam as curvas de conversão e alteram ainda mais a sua variabilidade.

Ainda, com base na mesma simulação, pode ser verificado que é possível manter a conversão fixa, manipulando-se a temperatura de entrada, de acordo com a figura 28.

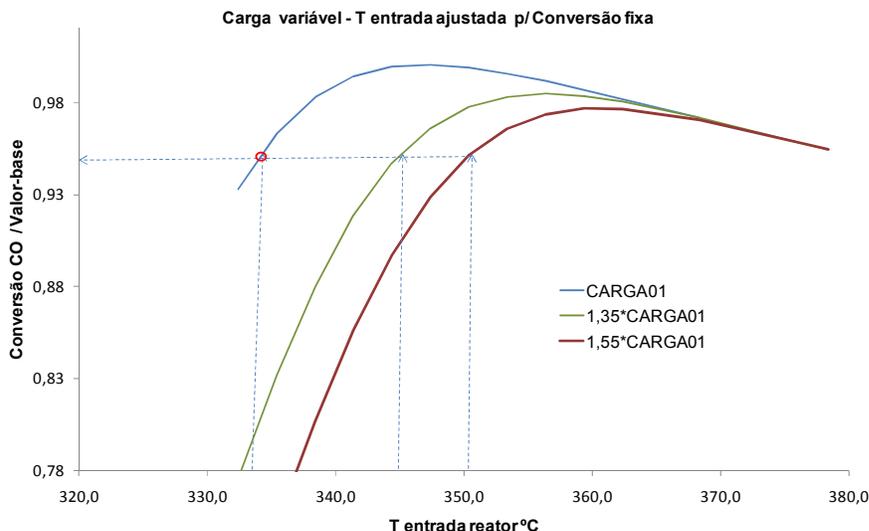


FIGURA 28 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE DE VAZÃO DO REATOR.

Desta forma, conclui-se que a variabilidade apresentada no histórico operacional em grande parte pode ser explicada por variações na vazão de carga do reator.

Uma alternativa de compensação, com o intuito de se reduzir as perdas de conversão com o aumento de carga do reator, seria a manipulação da temperatura de alimentação do reator.

A alternativa de manipulação da temperatura, proposta no tópico anterior, de se utilizar o modelo cinético e um algoritmo de otimização não-linear, possui a exigência de alimentação freqüente dos dados operacionais. Nas situações em que não há disponibilidade de todos os dados requeridos, principalmente a composição da corrente gasosa na entrada, deve-se averiguar se há alguma possibilidade de otimização da temperatura de entrada do reator.

Este reator possui medições de temperatura ao longo de seu leito. No tópico anterior, foi demonstrado que o perfil de temperaturas está relacionado com o grau de avanço da reação. Questiona-se a possibilidade de inferência do grau de aproximação da conversão máxima através do comportamento do perfil de temperaturas do reator.

Foram realizadas análises de sensibilidade para os parâmetros de composição de carga, atividade catalítica e vazão de carga para o reator. O perfil de temperaturas em sua porção final, ou seja a diferença entre a temperatura de saída do reator e a temperatura a 80% da saída do leito foi avaliada.

O ponto de conversão máxima, para todas as situações simuladas, foi destacado em vermelho.

Os resultados são exibidos graficamente na figuras 29, 30 e 31:

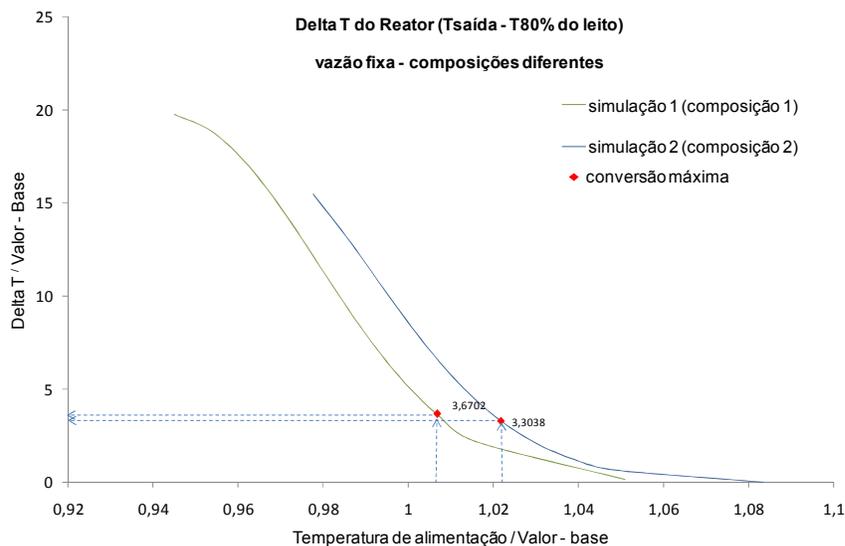


FIGURA 29 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE – COMPOSIÇÃO.

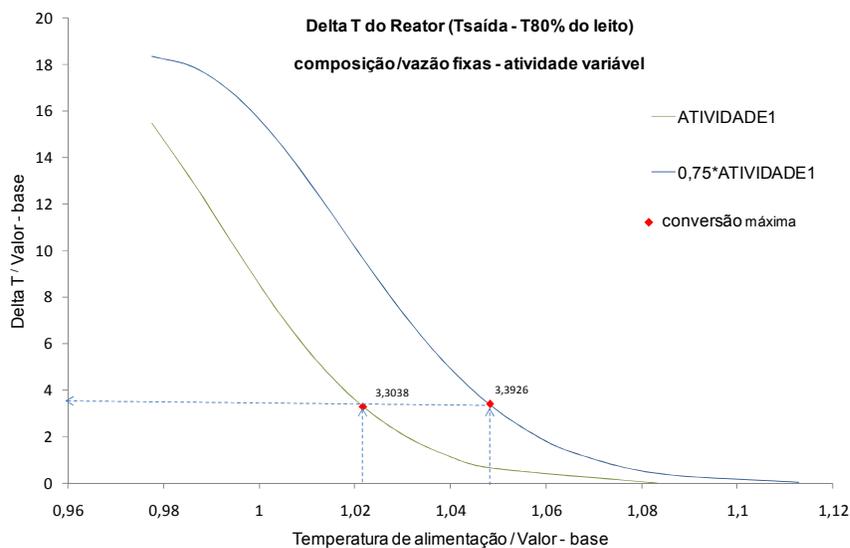


FIGURA 30 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE – ATIVIDADE CATALÍTICA.

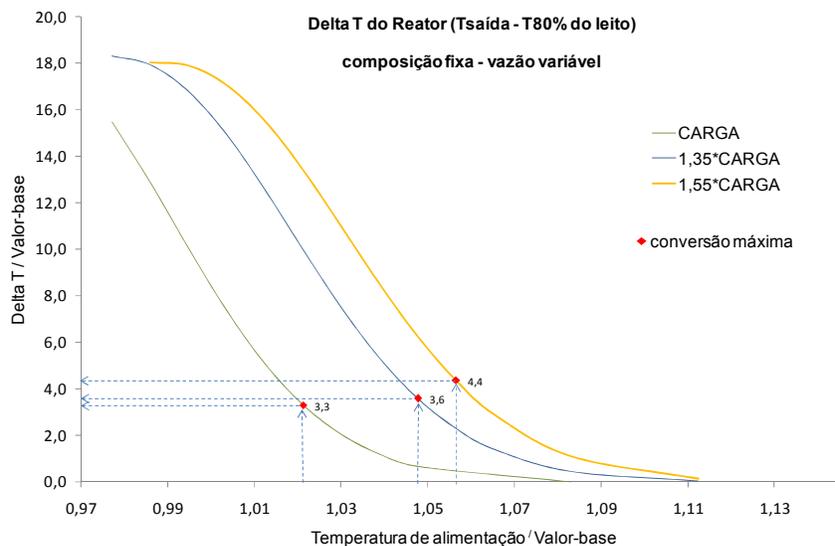


FIGURA 31 – ANÁLISE DE SENSIBILIDADE – VAZÃO DE CARGA.

Constata-se que em todas as situações simuladas, o diferencial de temperatura permaneceu entre os valores de 1,7°C e 2,2°C, no ponto de máxima conversão. A ideia de se controlar este diferencial de temperatura apresenta robustez frente às principais perturbações identificadas na operação deste reator. Trata-se de uma forma de se inferir, a partir do perfil de temperatura do reator, a aproximação com o ponto de conversão máxima.

A análise do histórico operacional comprova a correlação entre o diferencial de temperatura e a conversão obtida, conforme figura 32.

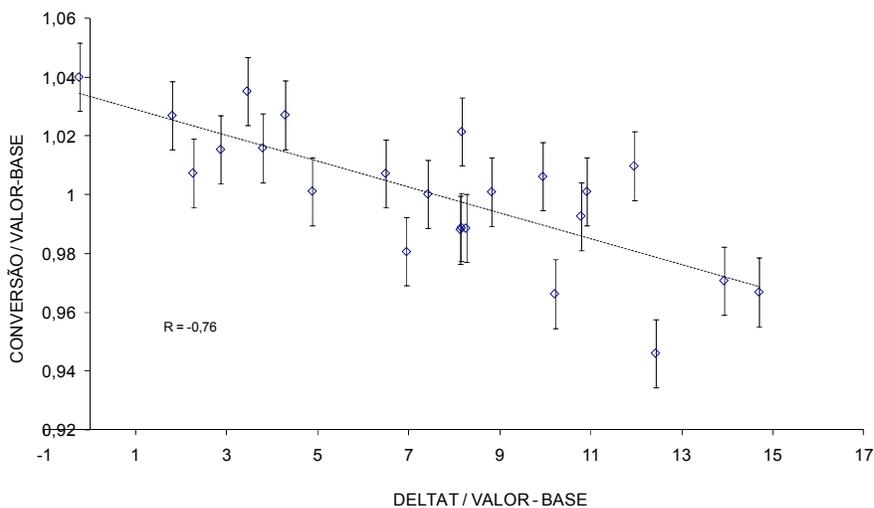


FIGURA 32 – RELAÇÃO ENTRE CONVERSÃO E DELTAT EM DADOS HISTÓRICOS.

Ainda, demonstra-se na figura 33 que o diferencial de temperatura possui forte correlação com a vazão de carga do reator.

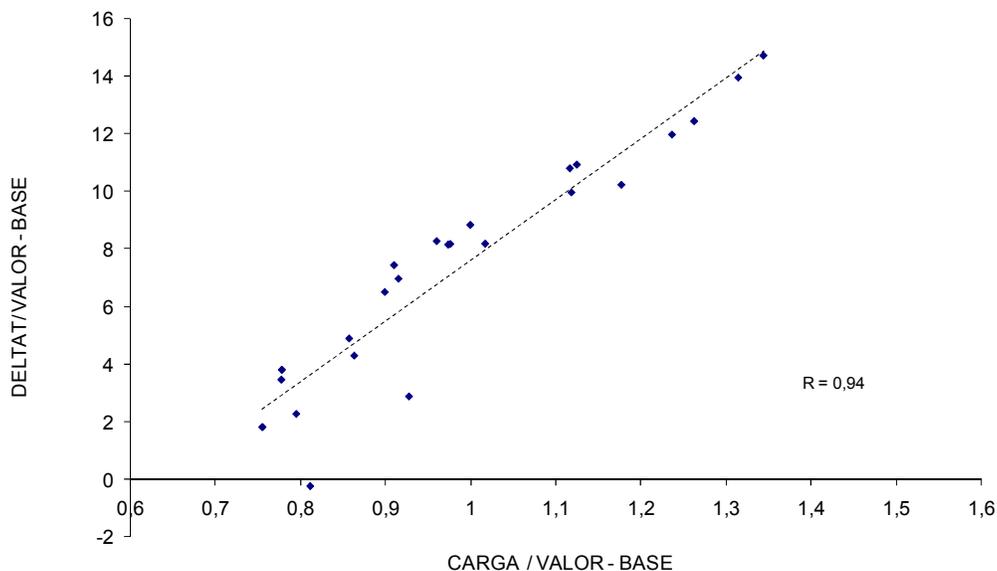


FIGURA 33 – INFLUÊNCIA DA VAZÃO NO DELTAT EM DADOS HISTÓRICOS.

Comparando-se a correlação entre os dados conversão x DeltaT e conversão x carga, encontra-se valores similares (-0,72 e -0,76).

Na tabela 08, um resumo dos resultados obtidos nas simulações:

caso	DELTAT	CONVERSÃO MÁXIMA
caso-base	3,6	1,11
composição 2	3,4	1,13
atividade 2	3,4	1,09
1,35* vazão 1	3,6	1,09
1,55 * vazão 1	4,4	1,08

TABELA 08 – CONVERSÃO VERSUS DELTAT CORRESPONDENTE.

Os valores do diferencial de temperatura e conversão estão divididos por um valor-base.

Desta forma, conclui-se que a estratégia de controle proposta tem robustez suficiente para se manter a conversão próxima à conversão máxima. Isto porque, mantendo-se um delta T fixo e próximo ao valor proposto, a conversão estará

sempre próxima ao seu valor máximo. A conversão máxima apresenta um valor distinto para cada caso.

Além disso, observa-se que a variável diferencial de temperatura mantém a linearidade na relação com a temperatura de entrada, o que viabiliza a utilização de algoritmos de controle comumente utilizados na indústria.

Esta estratégia poderia ser implementada através de um controlador *feedback* do tipo PID, tendo-se o diferencial de temperatura como variável mestre de uma estrutura de controle tipo cascata, enviando sinal de controle para o *setpoint* da malha escrava de controle de temperatura de entrada. A estrutura de controle pode ser melhorada, acrescentando-se um controlador antecipatório baseado na vazão de carga do reator, já que foi demonstrado que o mesmo é a principal perturbação à variável a ser controlada. A figura 34 ilustra a estratégia proposta.

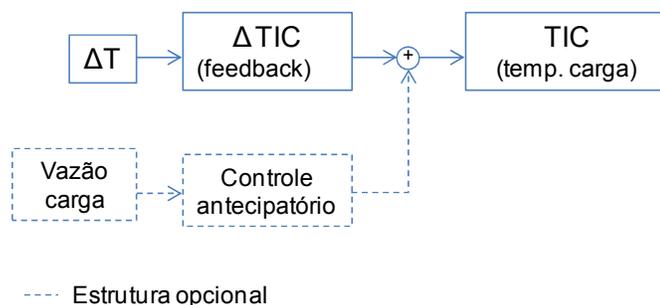


FIGURA 34 – ESTRATÉGIA DE CONTROLE – ESTRATÉGIA DE CONTROLE PROPOSTA.

Como alternativa, sugere-se a implantação do mesmo em uma estrutura de controle preditivo multivariável com camada de otimização linear, tendo-se o *setpoint* da temperatura de alimentação como variável manipulada, o diferencial de temperatura como variável controlada (CV) e a vazão de carga como variável tipo perturbação (DV). O sinal positivo ou negativo indica a relação de resposta entre as variáveis relacionadas.

	ΔT
T entrada	CV(-)
Vazão carga	DV(+)

FIGURA 35 – ESTRATÉGIA DE CONTROLE ALTERNATIVA.

6 CONCLUSÃO

Neste tópico são apresentadas as conclusões obtidas com o desenvolvimento da modelagem e simulação de um reator de *shift*, em seguida, são apresentadas algumas sugestões para a continuidade do trabalho.

6.1 CONCLUSÕES

Para o conjunto de dados avaliado, a análise da termodinâmica de equilíbrio demonstrou que na maior parte dos pontos, o reator opera com algum afastamento da conversão de equilíbrio, sendo esta constatação, uma excelente razão para a modelagem cinética deste reator.

O modelo cinético proposto comprovou ser capaz de representar adequadamente o reator em análise, já que atingiu praticamente a mesma correlação (0,77) obtida com o modelo estatístico (0,75).

A metodologia de adaptação da expressão de taxa intrínseca do catalisador a condições industriais, incorporando-se os efeitos de desativação catalítica em função do tempo, resistência à difusão devida ao formato da partícula de catalisador, operação pressões distintas à pressão de determinação da expressão de taxa e ajuste de ordem aparente da reação, demonstrou ser efetiva na modelagem deste reator. O ajuste do fator de efetividade foi o parâmetro de maior influência na adequação do modelo aos dados experimentais.

Comparando-se a correlação final obtida pelo modelo estatístico e modelo fenomenológico, pode-se afirmar que qualquer trabalho no sentido de se elevar a correlação final, deve necessariamente passar por uma etapa de melhoria da consistência estatística dos dados experimentais, o que para uma planta industrial, pode ser uma tarefa desafiadora. Na realidade, este resultado é conclusivo no sentido de que a proposição de uma modelagem matemática mais complexa, com menos hipóteses simplificadoras, não será capaz de elevar significativamente a correlação do modelo final. No parágrafo de sugestões, um item será dedicado a detalhar as limitações e possíveis pontos de melhoria em relação a este assunto.

Conforme demonstrado no primeiro estudo de caso, verificou-se que o modelo final proposto e validado pode ser útil numa situação operacional real de determinação de temperatura ótima de alimentação do reator, sendo que os resultados da simulação, comparados com os dados da planta, foram considerados válidos. Em termos de aplicações práticas, o desenvolvimento de um aplicativo computacional com estas características pode ser de grande valia na busca pela maximização da conversão deste reator.

Já em relação ao segundo estudo de caso, na ausência de recursos requeridos para implantação do algoritmo de pesquisa de conversão máxima através do modelo do reator, principalmente requisitos como a alimentação freqüente de dados através de um cromatógrafo em linha, demonstrou-se, através de simulações do próprio modelo obtido, a possibilidade de se utilizar medições já existentes em um sistema industrial e através da utilização de algoritmos de controle também disponíveis, para a maximização da conversão de um reator de *shift*, como uma alternativa a ser implantada até que a solução mais abrangente seja tecnicamente viabilizada.

6.2 SUGESTÕES PARA A CONTINUAÇÃO DO TRABALHO

- Conforme já mencionado, a obtenção de uma correlação superior à obtida neste trabalho requer um aumento na consistência estatística dos dados experimentais, que no presente estudo, foram obtidos a partir de uma planta industrial. Citam-se alguns fatores que introduzem erros em dados históricos no ambiente industrial: horário real de amostragem distinto de horário registrado; perda de calor para o ambiente, prejudicando hipótese de equipamento adiabático; presença de contaminantes na amostra; contaminantes na corrente de processo não detectados; dentre outros. Foi demonstrado que a própria metodologia de cálculo de conversão, por balanço molar, apresenta uma incerteza razoável, que poderia ser reduzida, por exemplo, através da introdução de análises cromatográficas em duplicatas ou triplicatas. Ou seja, a obtenção de correlações superiores a 0,9, exigirá a identificação e eliminação destas fontes de erro. A linha de trabalho que deve ser seguida em paralelo deve ser a elaboração de um modelo com menos

hipóteses simplificadoras, como consideração de dispersão axial e radial, adoção de modelo heterogêneo, etc.

- Devido à característica do reator de formação de perfil de temperaturas ao longo do leito, sugere-se o desenvolvimento de modelo de atividade catalítica como uma função do eixo axial z e também de sua temperatura média, ou seja, partir do modelo demonstrado neste trabalho de $a(t)$ para $a(t,z,T)$. A identificação deste comportamento viabilizará a determinação de estudos de otimização de tempo de campanha, levando-se em conta que alterações na temperatura média de cada seção do leito, alteram pontualmente a conversão, ao mesmo tempo, aceleram ou reduzem a desativação ao longo do tempo, havendo um ponto ótimo ponderado entre a conversão atual e conversão futura.
- O desenvolvimento de uma correlação empírica ou semi-empírica para que o fator de efetividade global passe a ser calculado como uma função de variáveis operacionais e não uma constante, também pode ser uma boa linha de trabalho para melhoria do modelo proposto.

REFERÊNCIAS

ADAMS, THOMAS A. II; PAUL I. BARTON. **A dynamic two-dimensional heterogeneous model for water gas shift reactors**”, *International Journal of Hydrogen Energy*. 34 (2009) 8877– 8891.

ALCÂNTARA, ANELISE FREIRE. **Modelagem, Simulação e Otimização de um sistema de Conversão de Monóxido de Carbono e Produção de Hidrogênio**. Dissertação. Universidade Salvador – UNIFACS, 2006.

ARAUJO, GENIRA CARNEIRO *et al.* **Efeito da temperatura no desempenho catalítico de óxidos de ferro contendo cobre e alumínio**. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 2, 181-185, 2002.

BOHLBRO, HANS. **The Kinetics of the Water Gas Conversion at Atmospheric Pressure**. *Acta Chemica Scandinavica* (1961), 15, 502-520.

BOHLBRO, HANS. **The Kinetics of the Water Gas Conversion: II. Investigations at Elevated Pressure**. *Acta Chemica Scandinavica* (1962), 16, 431-438.

BOHLBRO, HANS. **The Kinetics of the Water Gas Conversion: III. Influence of H₂S on the Rate Equation**. *Acta Chemica Scandinavica* (1963), 17, 1001-1011.

BOON, JURRIAN *et al.* **Water–Gas Shift Kinetics Over FeCr-based Catalyst: Effect of Hydrogen Sulphide**. *Catal. Lett.* (2009) 131. Páginas 406–412.

BORGES, JOANA LOPES. **Diagrama de Fontes de Hidrogênio**. Dissertação – Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química, 2009.

BYRON, SMITH R. J. *et al.* **Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics**. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, Volume 8 2010 Review R4.

CHEN, WEI-HSIN *et al.* **Modeling and simulation of hydrogen generation from high temperature and low-temperature water gas shift reactions.** International journal of hydrogen energy 33 (2008a) 6644 – 6656.

CHEN, WEI-HSIN *et al.* **An experimental study on carbon monoxide conversion and hydrogen generation from water gas shift reaction.** Energy Conversion and Management 49 (2008b) 2801–2808.

COLEMAN, JOHN S. *et al.* **Copper promotion of high temperature shift.** Catal.Today (2010).

FOGLER, H. SCOTT. **Elements of chemical reaction engineering.** Quarta edição, Prentice Hall, 2006.

FRANCISQUINI, *et al.* **Desempenho de um reator integral de reforma a vapor de metano recheado com um catalisador industrial.** - Acta Sci. Technol. Maringá, volume 27, number 2, p. 119-122, July/Dec., 2005.

FROMENT, GILBERT F.; BISCHOFF, KENNETH B. **Chemical reactor analysis and design.** Segunda edição, John Wiley and Sons, 1990, pg. 392-496.

HLA, SAN SHWE *et al.* **Kinetics of high-temperature water-gas shift reaction over two iron-based commercial catalysts using simulated coal-derived syngases.** Chemical Engineering Journal 146 (2009) 148–154.

IORDANIDIS, A. A. **Mathematical Modeling of Catalytic Fixed Bed Reactors.** Ph.D. thesis, University of Twente (2002).

KEISKI, R. L. *et al.* **Deactivation of the high-temperature catalyst in nonisothermal conditions.** Applied Catalysis A: General, 87 (1992) 185-203.

KEISKI, R. L. *et al.* **Kinetics of the water-gas shift reaction over several alkane activation and water-gas shift catalysts.** Applied Catalysis A: General, 101 (1993) 317-338.

LENZI, GIANE GONÇALVES *et al.* **Simulation Studies of Steam Reforming of Methane using Ni-Al₂O₃ Catalysts**. International Journal of Chemical Reactor Engineering, volume 8, 2010, article A35.

LEVENSPIEL, OCTAVE. **Engenharia das reações químicas**. 3ª edição, Edigard Blücher, 2000.

MOE, J. M. **Design of water-gas shift reactors**. Chemical Engineering Progress, 58, 1962, 33-36.

NEWSOME, D. S. **The water gas shift reaction**. Catal. Rev. Sci. Eng., 21 (2), 1980, 275-318.

RHODES, COLIN *et al.* **Promotion of Fe₃O₄/Cr₂O₃ high temperature water gas shift catalyst**. Catalysis Communications 3 (2002) 381–384.

RUTHVEN, D. M. **A simple method of calculating mass transfer factors for heterogeneous catalytic gas reactions**. Chemical Engineering Science, 1968, Vol. 23, pp. 759-764.

SINGH, C. C. P.; SARAF, D. N. **Simulation of High-Temperature Water-Gas Shift Reactors**. Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev., Vol. 16, No. 3, 1977, 313-319.

SUNGKWANG LIM *et al.* **Study of activity and effectiveness factor of noble metal catalysts for water–gas shift reaction**. International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 870 – 876.

VUOLO, JOSÉ HENRIQUE. **Fundamentos da Teoria de Erros**. Ed. Edgard Blucher, 1992, pg.

YAMAMOTO, CARLOS ITSUO. **Modelagem Matemática e Simulação de Reforma Secundária em Processo de Produção de Amônia**. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da USP, 1990.

DOCUMENTOS CONSULTADOS

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 14903**: Gás Natural – Determinação da composição por cromatografia gasosa. Rio de Janeiro, 2002.

Catálogo do sensor de temperatura fornecedor IOPE modelo 26300 tipo K, extraído da página http://www.iope.com.br/index_port.htm em 30/04/2010.

Catálogo do transmissor de temperatura marca Honeywell modelo STT3000.

Manual de instruções Software MATLAB versão 7 (R2007a).

PETROX: Simulador de Processos de Refino e Petroquímica, versão 3.1 revisão 0. Manual de Instruções.

ANEXOS

ANEXO I – aspecto do simulador Petrox – módulo reator de shift.

