

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE
GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA DESENVOLVIMENTO DE
MÉTRICAS DE EFICIÊNCIA OPERACIONAL**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Patrícia Rodrigues da Silva

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE UMA UNIDADE DE
GERAÇÃO DE HIDROGÊNIO PARA DESENVOLVIMENTO DE
MÉTRICAS DE EFICIÊNCIA OPERACIONAL**

Patrícia Rodrigues da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia

Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Processos

Linha de Pesquisa: Projeto, Simulação, Modelagem, Controle e Otimização de Processos Químicos e Bioprocessos.

Orientadores:

Prof. Dr. Jorge Otávio Trierweiler

Prof^a. Dr^a. Luciane Ferreira Trierweiler

Porto Alegre

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Dissertação *“Modelagem e Simulação de uma Unidade de Geração de Hidrogênio para Desenvolvimento de Métricas de Eficiência Operacional”*, elaborada por Patrícia Rodrigues da Silva, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Edson Cordeiro do Valle / DEQUI – UFRGS

Prof. Dr. Marcelo Farenzena / PPGEQ – UFRGS

Prof. Dr. Oscar Perez / PPGEQ – UFRGS

Resumo

A produção de hidrogênio está em ascensão no cenário das refinarias de petróleo devido à sua utilização no processo de hidrotreatamento do diesel, ou seja, para a adequação do teor de enxofre permitido nos combustíveis visando atender às regulamentações da Agência Nacional do Petróleo. Uma unidade de geração de hidrogênio (UGH) produz hidrogênio através do processo de reforma catalítica a vapor, sendo composta principalmente por dois reatores, um onde ocorre a reforma e o outro onde ocorre reação de deslocamento, além de uma etapa de purificação do produto final, sendo a PSA (pressure swing adsorption) a mais utilizada hoje em dia. O reator de reforma é composto por vários tubos alocados dentro de um forno onde ocorre a reforma do gás natural, que é carga da unidade, em contato com o vapor produzindo principalmente hidrogênio e dióxido de carbono. Já a reação de deslocamento visa produzir mais hidrogênio, através da reação do monóxido de carbono gerado na reforma com o vapor de água. Este trabalho visa desenvolver métricas de eficiência operacional para UGH para fins de avaliar a eficiência da unidade como um todo. Para que a métrica possa ser desenvolvida, os principais reatores da unidade foram modelados, o forno reformador e o reator da reação de deslocamento, utilizando-se uma modelagem matemática e modelos cinéticos mais adequados às características do processo e dos catalisadores utilizados encontrados na literatura. A modelagem foi implementada em linguagem Modelica sendo simulada com jmodelica e python. Como estudo de caso se utilizou dados reais de uma Unidade de Geração de Hidrogênio de uma refinaria localizada no sul do Brasil. Através da simulação dos dados foi possível concluir que a modelagem representou adequadamente os dois reatores da unidade, sendo que no reator de reforma se conseguiu uma conversão simulada de 82% em média de metano e no reator de shift, 81% de conversão média de CO. O erro relativo médio entre as medidas de temperatura, simulados e real, foi de 2% e entre os percentuais de hidrogênio produzido, foi de 5% para a reação de reforma. Já para a reação de deslocamento, os erros médios relativos entre os valores simulados e reais de temperatura e de produção de hidrogênio foi de 1,2% e 1,3%, respectivamente. Com os valores obtidos da simulação do modelo em comparação com os reais de planta foi possível observar uma ineficiência na unidade em estudo que pode ser visualizada através da métrica proposta, que foi a razão de hidrogênio total produzido na saída do reator de deslocamento pela carga de gás natural do forno reformador. Também foi avaliada a eficiência da PSA em relação à variação da carga da unidade, apresentando uma eficiência média de 83%.

Palavras-chave: hidrogênio, reforma a vapor, reação de deslocamento, modelagem, simulação.

Abstract

Hydrogen production is on the rise in the oil refinery scenario due to its use in the diesel hydrotreating process, ie to adjust the permitted sulfur content in fuels in order to comply with the regulations of the National Petroleum Agency. A hydrogen generating unit (UGH) produces hydrogen through the process of steam reforming, being composed mainly of a two reactors, one where the reform takes place and the other where a displacement reaction takes place, besides a step of purification of the product PSA is the most used today. The reforming reactor is composed of several tubes placed inside an oven where the reform of natural gas occurs, which is charge of the unit, in contact with the vapor producing mainly hydrogen and carbon dioxide. In the displacement reaction, a displacement reaction occurs producing more hydrogen with the carbon monoxide generated in the reform and not converted to CO₂. This work aims to obtain operational efficiency metrics of a UGH in order to evaluate the efficiency of the unit as a whole. For the metric to be developed, the main reactors of the unit were modeled, the reforming furnace and the reactor of the displacement reaction, using a mathematical modeling and kinetic models more appropriate to the process characteristics and catalysts used in the literature. The modeling was implemented in Modelica language being simulated with jmodelica and python. As a case study we used real data from a Hydrogen Generation Unit of a refinery located in southern Brazil. By means of the simulation of the data it was possible to conclude that the modeling adequately represented the two reactors of the unit, and in the reforming reactor, a simulated conversion of 82% in average methane and in the shift reactor was achieved, 81% average CO . The average relative error between simulated and real temperature measurements was 2% and among the percentages of hydrogen produced was 5% for the reform reaction. As for the displacement reaction, the mean relative errors between the simulated and actual values of temperature and hydrogen production were 1.2% and 1.3%, respectively. With the obtained values of the simulation of the model in comparison with the actual ones of plant, it was possible to observe a deficiency in the efficiency of the study unit that can be visualized through the proposed metric, which was the ratio of total hydrogen produced at the exit of the displacement reactor by the Natural gas charge of the reformer furnace. The efficiency of the PSA was also evaluated in relation to the variation of the unit load, presenting an average efficiency of 83%.

Key words: hydrogen, steam reforming, shift reaction, modeling, simulation.

“Não deixe que a saudade sufoque, que a rotina acomode, que o medo impeça de tentar. Desconfie do destino e acredite em você. Gaste mais horas realizando que sonhando, fazendo que planejando, vivendo que esperando, porque embora quem quase morre esteja vivo, quem quase vive já morreu.”
(Luis Fernando Verissimo)

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que contribuíram para que este trabalho fosse realizado com êxito, especialmente:

À Deus por seguir me abençoando em todas as escolhas.

Aos meus pais, por estarem sempre ao meu lado, incentivando, apoiando, fazendo o possível e o impossível para que todos os nossos sonhos se tornem realidade. Aos meus avós e familiares pelo carinho e desejos de sucesso. Ao meu namorado pela companhia em Porto Alegre, Portão e na vida e por me apoiar em todas as decisões.

Aos meus orientadores, Prof. Jorge Otávio Trierweiler e Profa. Luciane Ferreira Trierweiler por todo o ensinamento, conselhos de vida e de profissão, disponibilidade e assessoramento durante estes dois anos do Mestrado. A base fornecida por vocês foi essencial.

Aos meus colegas do GIMSCOP, agradeço por me auxiliarem sempre que foi necessário. Especialmente ao Caetano, Eduardo e Andressa pelas muitas ajudas com o Python e modelica.

Agradeço aos meus amigos, que durante este período sempre me incentivaram a continuar nesta “vida” acadêmica. Obrigada por estarem sempre por perto, tornando este período mais leve e divertido. Aproveito para agradecer em especial a amiga Lara, por ter dividido mais este momento comigo, mais anos de convivência, apoio e amizade.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química pela oportunidade de realização desse trabalho. E também aos Engenheiros da Indústria por mim utilizada como estudo de caso por me fornecerem todo o suporte necessário para a realização do meu estudo de caso. Espero que este trabalho sirva como um projeto de melhoria.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução	21
1.1 Motivação.....	21
1.2 Objetivos	22
1.3 Estrutura do trabalho	23
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	24
2.1 Unidade de Geração de Hidrogênio.....	24
2.2 Reforma a Vapor	26
2.3 Catalisadores	27
2.3.1 Catalisadores de Reforma a Vapor	27
2.3.2 Catalisadores da Reação de Deslocamento.....	28
2.4 Cinética da Reação de Reforma	29
2.5 Cinética da Reação de Deslocamento	35
2.6 Métricas Operacionais	38
Capítulo 3 – Modelagem Matemática	40
3.1 Modelagem Matemática do Reator de Reforma	40
3.2 Modelagem Matemática do Reator de Deslocamento.....	44
3.3 Parâmetros Necessários para o Desenvolvimento do Modelo.....	45
Capítulo 4 – Metodologia	48
4.1 Configuração do Modelo.....	48
4.2 Validação dos Modelos	49
4.3 Métrica de Desempenho Operacional	49
Capítulo 5 – Resultados e Discussão.....	51
5.1 Estudo de Caso	51
5.1.1 Coleta de Dados.....	52
5.2 Resultado da Simulação	54
5.2.1 Validação do Modelo.....	54
5.2.2 Desativação.....	65
5.2.3 Métricas de Eficiência.....	67
Capítulo 6 – Conclusões e Trabalhos Futuros.....	71
6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros	72
Referências Bibliográficas	73
APÊNDICE A – Fator Equivalência	76
APÊNDICE B – Composição da Corrente de Saída do Forno Reformador	78
APÊNDICE C – Composição da Corrente de Saída do Reator de Deslocamento	80

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Fluxograma simplificado de uma UGH.....	24
Figura 2.2: Esquema do processo de produção de hidrogênio com as condições de processo. Adaptado de Ceric (2012).	26
Figura 2.3: Mecanismo detalhado de reforma a vapor proposto por Froment & Xu. Adaptado de Liu (2006), onde S é a substância adsorvida.....	31
Figura 2.4: Mecanismo detalhado de reforma a vapor segundo Temkin et al. (1971). Fonte: Avetisov et al. (2010).....	32
Figura 5.1: Esquema da unidade de geração de hidrogênio utilizada neste estudo de caso.	52
Figura 5.2: Esquema da simulação e dados utilizados para o reformador.	54
Figura 5.3: Simulação de um ponto da unidade do estudo de caso para o reator de reforma. a) Variação da vazão de CH ₄ , CO ₂ e CO ao longo do comprimento do tubo reformador. b) Variação da vazão de H ₂ ao longo do comprimento do tubo reformador. c) Variação da vazão de vapor ao longo do comprimento do tubo reformador.	56
Figura 5.4: Simulação de um ponto da unidade do estudo de caso para o reator de reforma. a) Variação Temperatura ao longo do comprimento do tubo reformador. b) Variação da Pressão ao longo do comprimento do tubo reformador.	57
Figura 5.5: a) Relação do percentual volumétrico simuldo com o real do conjunto total dos dados para o metano. b) Relação do percentual volumétrico simuldo com o real do conjunto total dos dados para o hidrogênio no reformador. c) A variação da carga de gás natural na entrada do forno reformado.....	58
Figura 5.6: Comparação da conversão de metano do simulado com o estudo de caso, para o forno reformador.	59
Figura 5.7: Comparação da temperatura de saída simulada e do estudo de caso, para o forno reformador.	60
Figura 5.8: Esquema da simulação e dados utilizados para o reator de deslocamento.....	61
Figura 5.9: Simulação de um ponto da unidade do estudo de caso para o reator de deslocamento. a) Variação da vazão de CO ₂ , CO e vapor ao longo do comprimento do tubo reformador. b) Variação da temperatura ao longo do comprimento do tubo reformador.	62
Figura 5.10: Relação do percentual volumétrico de saída simuldo com o real do conjunto total dos dados, para o CO e hidrogênio no reator de deslocamento.....	63
Figura 5.11: Comparação conversão de CO simulado com o estudo de caso, para o reator de deslocamento.	64
Figura 5.12: Comparação da temperatura de saída simulada e do estudo de caso, para o reator de deslocamento.	65
Figura 5.13: Evolução da temperatura ao longo do reator para pontos selecionados.	66
Figura 5.15: Parâmetros avaliados na métrica desenvolvida para avaliação da UGH.....	67
Figura 5.16: Métrica global desenvolvida para a UGH.....	68
Figura 5.17: Eficiência na conversão de metano no reator de reforma.	68
Figura 5.18: Eficiência na conversão de CO no reator de deslocamento.	69
Figura 5.19: Eficiência de operação da PSA em relação a carga de gás natural da unidade.	70

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Composição típica dos catalisadores industriais de reforma a vapor. Adaptado de Rostrup-Nielsen (1984).....	28
Tabela 2.2: Resumo das cinéticas e parâmetros encontrados na literatura para a metanação.	34
Tabela 2.3: Parâmetros para diversos catalisadores e condições de operação da reação de deslocamento no modelo cinético empírico. Adaptado de Smith et al. (2010).	36
Tabela 2.4: Tipos de catalisadores para reação de deslocamento (HLA <i>et al.</i> , 2009).	37
Tabela 2.5: Exemplos de KPIs. Adaptado de (HAKALA <i>et al.</i> , 2017).....	39
Tabela 3.1: Parâmetros cinéticos e constantes de equilíbrio para a conversão do metano (LIN <i>et al.</i> , 2003).	44
Tabela 3.2: Parâmetros para o cálculo do C_p . Fonte: Yaws (1995)	46
Tabela 3.3: Parâmetros para o cálculo da viscosidade [μ_g]. Fonte: Yaws (1995).	46
Tabela 3.4: Parâmetros para o cálculo da condutividade [λ]. Fonte: Yaws (1995).	47
Tabela 5.1: Variáveis de Processo utilizadas.....	53
Tabela 5.2: Variáveis de Laboratório utilizadas	53
Tabela 5.3: Erro relativo médio das medidas de temperatura, pressão e percentuais volumétricos do estudo de caso com relação aos valores simulados na corrente de saída do forno reformador.	58
Tabela 5.4: Erro relativo médio das medidas de temperatura, pressão e percentuais volumétricos reais com relação aos valores simulados na corrente de saída do forno reformador.	63

NOTAÇÃO E SIMBOLOGIA

r_i	Taxa de reação i
a_i	Fator pré exponencial da reação i
E_{ai} ou E	Energia de ativação da reação i
R	Constante universal dos gases
p_i	Pressão parcial do componente i
K_{eqi}	Constante de equilíbrio da reação i
k_i	Constante cinética química da reação i
K_i	Constante de equilíbrio de adsorção do componente i
P	Pressão total
ρ_B	Densidade bulk do catalisador
k_0	Fator de frequência
N	Concentração de Nafta
y_i	Fração de molar do componente i
l, m, n, q	Fatores exponenciais experimentais power law model
T	Temperatura
F_{press}	Fator de correção de altas pressões
r'	Taxa de reação corrigida
X_i	Conversão do componente i
F_i	Vazão do componente i
F_{i0}	Vazão inicial do componente i
F_t	Vazão total
A	Área da seção transversal do reator
Z	Comprimento do reator
C_{pg}	Capacidade de calor específico da fase gás
ρ_g	Densidade da fase gás
u_s	Velocidade superficial
ΔH_i	Entalpia da reação i
U	Coeficiente global de transferência de calor
D	Diâmetro interno
T_w	Temperatura da parede do forno

d_{ti}	Díâmetro interno do tubo reformador
d_{te}	Díâmetro externo do tubo reformador
λ_{st}	Condutividade térmica do metal
α_i	Coefficiente de transferência de calor convectivo no leito empacotado
Re	Número de Reynolds
Pr	Número de Prandlt
λ_g	Condutividade térmica da mistura gasosa
d_p	Díâmetro da partícula de catalisador
ε	Porosidade do leito
C_s	Constante de emissividade
f	Fator de atrito
d_p	Díâmetro da partícula de catalisador
S	Área superficial da partícula de catalisador
V_p	Volume da partícula de catalisador
μ	Viscosidade do fluido
C_{pi}	Capacidade calorífica do componente i
μ_g	Viscosidade do gás
μ_m	Viscosidade da mistura
λ_i	Condutividade térmica do componente i
λ_m	Condutividade térmica da mistura
M_i	Massa molar do componente i
φ_{ij}	Viscosidade de i na mistura j
A_{ij}	Condutividade térmica de i na mistura j

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação

Tendo em vista a preocupação atual no desenvolvimento de novas tecnologias e processos que gerem menor impacto ambiental, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que é responsável pela regulamentação, contratação e fiscalização das atividades econômicas que integram este tipo de indústria, instituiu novas medidas de caráter regulatório para reduzir os teores de enxofre no diesel brasileiro. Durante a combustão do diesel, o enxofre presente mais o oxigênio formam dióxido de enxofre, que é eliminado para a atmosfera junto com os outros gases de combustão. O dióxido de enxofre é altamente poluente, sendo principal agente químico da chuva ácida. Essa redução do teor de enxofre visa uma melhoria na qualidade do ar através da diminuição de poluentes atmosféricos (ANP).

A tecnologia mais empregada para a remoção do enxofre no diesel é o processo de hidrotratamento, que utiliza extensivamente o hidrogênio, como elemento de captura do enxofre (CRUZ, 2010). O processo de hidrotratamento tem como objetivo especificar os combustíveis ou correntes do refino através da remoção de contaminantes como enxofre e aromáticos que podem alterar propriedades importantes do diesel. Neste contexto, visando atender a nova regulamentação brasileira, muitas refinarias de petróleo estão ampliando a sua produção de hidrogênio a fim de garantir que a quantidade necessária deste elemento seja suprida.

Além desta finalidade e de ser muito utilizado nos diversos processos do refino do petróleo, o hidrogênio tem um papel importante na indústria tanto como insumo químico para produção de amônia e fármacos, por exemplo, como em processos metalúrgicos, indústria de alimentos, produção de fibras óticas, síntese de polímeros, combustível térmico, geração de energia e nas células a combustível, devido ao seu baixo impacto ambiental e alto valor energético (ALVES, 2005). Além da demanda atual, novas perspectivas são criadas em torno deste elemento e da sua utilização energética, já que pesquisadores de diversos países veem no hidrogênio o substituto num futuro cenário de escassez de petróleo (CRUZ, 2010).

O hidrogênio passou a ser considerado de interesse industrial após o advento da síntese da amônia em 1913 e da I Guerra Mundial, mas só começou a ser produzido em maior

quantidade depois da II Guerra Mundial já que o desenvolvimento tecnológico foi capaz de reduzir os custos de produção aliado ao baixo preço do gás natural. Este elemento raramente é encontrado na forma molecular, estando normalmente associado com outros elementos químicos. Sendo assim, na maioria das vezes se faz necessário o processamento destes compostos a fim de se obter o hidrogênio puro. As principais formas de obtenção são: a partir de fontes primárias de energia, como combustíveis fósseis (petróleo, gás natural), a partir de intermediários químicos, como produtos de refinaria e etanol, e a partir de fontes alternativas, tais como biomassas e biogás (SILVA; MARVULLE, 2006).

Os principais processos de obtenção de hidrogênio são: reforma a vapor, reforma catalítica, oxidação parcial de hidrocarbonetos pesados e gaseificação de resíduos. (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012). A reforma a vapor é a principal forma, utilizada em escala industrial, de obtenção de hidrogênio de forma direta e contínua. Além disso, é também o processo mais competitivo economicamente (SILVA; MARVULLE, 2006). O processo consiste basicamente na reação da carga, que pode ser gás natural, metano, nafta, entre outros, com o vapor de água, gerando gás de síntese, de onde o hidrogênio é obtido posteriormente na etapa de deslocamento. Apesar da sua gama de aplicações, aproximadamente 99 % do hidrogênio produzido é utilizado nas indústrias química e petroquímicas, já que a demanda destas duas, frente às outras, é superior, fazendo com que a maioria das unidades produtoras de hidrogênio sejam instaladas dentro das refinarias e polos petroquímicos (CRUZ, 2010). Em 2008, a produção de hidrogênio nas refinarias da Petrobras foi de 10 MNm³/dia, tendo-se a perspectiva do aumento deste número com a criação de novas unidades de geração de hidrogênio (Petrobras, 2008).

Diante deste cenário de aumento de produção de hidrogênio e de novas perspectivas de uso, o estudo detalhado de unidades de geração de hidrogênio (UGH) e o aumento da eficiência, traduzido em economia de energia e matéria prima, destas unidades representa um diferencial competitivo para o segmento. O monitoramento do desempenho de uma unidade como esta é importante visto que a produção hidrogênio deve ser suficiente para suprir as demandas da unidade de hidrotreatamento. Esse acompanhamento da qualidade operacional de uma UGH pode ser realizado através do uso de métricas de desempenho, implementadas em um analisador em linha.

1.2 Objetivos

O objetivo desta dissertação de mestrado é desenvolver métricas de eficiência operacional para unidades de geração de hidrogênio. Para tanto, os seguintes objetivos específicos foram definidos:

- Modelagem matemática e simulação dos reatores de reforma e de deslocamento de uma unidade de geração de hidrogênio, através da escolha de modelos cinéticos encontrados na literatura, capazes de reproduzir as condições operacionais.
- Avaliação da simulação obtida através de um estudo de caso específico.
- Baseado no modelo desenvolvimento propor métricas para acompanhar o desempenho operacional da unidade.

1.3 Estrutura do trabalho

O capítulo 1 do presente trabalho introduz o uso do hidrogênio em refinarias e a sua importância diante das novas regulamentações ambientais. O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica referente às partes que compreendem uma unidade de geração de hidrogênio, a reforma à vapor, as cinéticas químicas, os catalisadores utilizados e indicadores de desempenho que possam avaliar a produção do hidrogênio.

No capítulo 3 é introduzida a modelagem matemática dos reatores de reforma e de deslocamento. No capítulo 4 é desenvolvida a metodologia do trabalho, a modelagem e a determinação da métrica de eficiência operacional. Já no capítulo 5 é apresentado o estudo de caso onde foi feita a validação dos modelos obtidos no capítulo 3 bem como os resultados das métricas propostas. A conclusão e trabalhos futuros estão no capítulo 6.

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Nesse capítulo é apresentada uma breve descrição do funcionamento de uma unidade de geração de hidrogênio, bem como o que se encontra na literatura acerca das cinéticas e catalisadores envolvidos e o conceito de métricas de eficiência operacional.

2.1 Unidade de Geração de Hidrogênio

Uma unidade de geração de hidrogênio (UGH) pode conter diferentes tipos de configurações ajustadas para cada refinaria e tipo de carga. Um exemplo de configuração clássica é o uso de uma seção de pré-tratamento da carga, um reformador primário, um reator de deslocamento e um sistema de purificação PSA, como pode ser ilustrado na Figura 2.1.

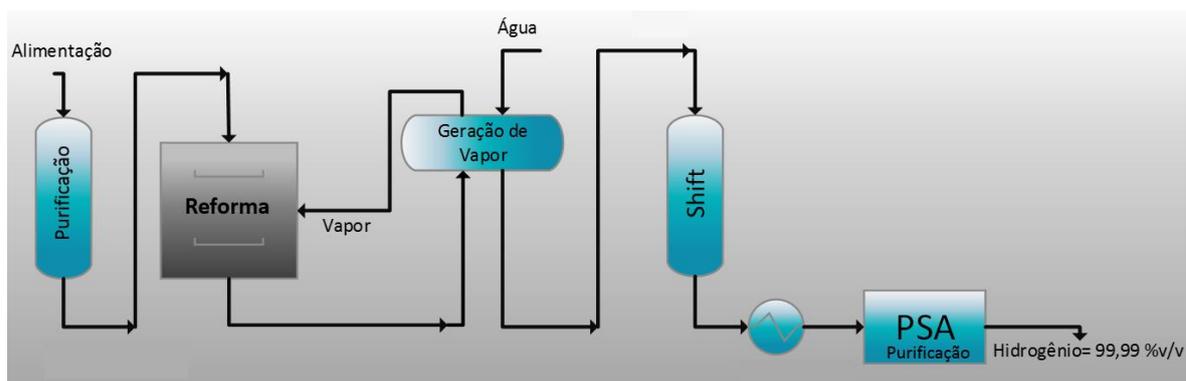


Figura 2.1: Fluxograma simplificado de uma UGH.

Diversas cargas podem ser utilizadas no processo de reforma a vapor, sendo que o gás natural é o mais utilizado. Além deste, há ainda a possibilidade de se utilizar: (i) o gás de refinaria, uma alternativa ao gás natural, mas que contém contaminantes e olefinas; (ii) o gás liquefeito de petróleo (GLP), cuja demanda é preferencialmente o uso doméstico; e, (iii) a nafta, considerada uma boa alternativa ao gás natural devido a sua disponibilidade e qualidade. O tipo de carga deve ser considerado na elaboração do projeto da UGH, principalmente na etapa de pré-tratamento, a qual deve ser adequada para cada tipo de alimentação e seus contaminantes (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

A primeira etapa após a alimentação da carga aquecida na unidade é a seção de pré-tratamento, onde é feita a adequação da carga da unidade para atender as limitações de contaminantes, como enxofre, cloro e olefinas. Esta etapa é projetada de acordo com a carga que alimenta a unidade, sendo que o mais utilizado envolve o uso de reatores com absorventes de óxidos de zinco. Estes contaminantes devem ser removidos pois diminuem o desempenho dos catalisadores presentes nos reatores seguintes, podem causar corrosão nos equipamentos e produzir coque envenenando os demais catalisadores (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

Depois desta etapa, o vapor superaquecido é misturado à carga numa razão molar típica controlada (mol de vapor/mol de carbono) e estes são alimentados no reformador. Para receber a energia necessária para a reação de reforma, esta ocorre dentro de um forno chamado reformador, formado por tubos recheados com catalisador a base de níquel. As temperaturas típicas de entrada dos gases são de 450-650°C e a temperatura do produto que deixa o reformador está na faixa de 700- 950°C, dependendo da aplicação. Os tubos são normalmente fabricados para uma vida útil média de 100.000 horas (em torno de 11 anos) e é necessário o conhecimento detalhado do processo para a escolha do fluxo de calor, das dimensões e material dos tubos e as temperaturas de projeto. Um reformador típico contém entre 40 e 400 tubos, com diâmetro entre 70 e 160 mm e comprimento de 6-12 m (ROSTRUP-NIELSEN, 1993). De acordo com a literatura, a composição volumétrica de saída do reformador para o caso de gás natural como carga é de aproximadamente, 3% para o metano e 74% para o hidrogênio (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

O produto gerado no forno reformador é então resfriado e conduzido para outro reator onde ocorre a reação de deslocamento (do inglês, *water gas shift reaction*), que é exotérmica. Neste reator de leito fixo, o CO reage com vapor d'água produzindo CO₂ e H₂ através de um catalisador a base de óxidos de ferro, zinco e cromo. Esta etapa aumenta significativamente a produção de hidrogênio, convertendo em média de 80-90% do CO residual da reforma e gerando na corrente efluente um teor em volume de 2-3% de CO. Dependendo da carga e do projeto da unidade, pode haver somente um reator de deslocamento ou ainda uma combinação em série de dois reatores de deslocamento, os chamados reatores de alta e baixa temperatura, os quais operam e utilizam catalisadores específicos para determinadas faixas de temperatura (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

Os gases oriundos da reação de deslocamento são resfriados até próximo a temperatura ambiente e alimentados no PSA (*Pressure Swing Adsorption*), uma série de vasos adsorventes, cujo leito é composto normalmente por peneira molecular e carvão ativo, conectados entre si com a finalidade de separar o hidrogênio dos outros gases, obtendo um produto com aproximadamente 99,9% de pureza. Este processo é por batelada, mas como o PSA opera com vários vasos em paralelo se garante assim a continuidade dos processos (CRUZ, 2010). O número de vasos utilizados nas unidades está diretamente relacionado a recuperação do hidrogênio, sendo que uma recuperação de 90% é alcançada com um conjunto de 10-12 vasos e com 4-5 vasos se consegue recuperar na ordem de 80% de hidrogênio (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

Há ainda um sistema próprio de geração de vapor dentro da UGH. O vapor é gerado através da recuperação de calor no efluente do reformador, como pode ser observado na Figura 2.2 através das temperaturas de entrada e saída dos reatores da unidade, e da recuperação de calor dos gases de combustão na zona de convecção do forno reformador. O processo de produção de hidrogênio utiliza parte do vapor gerado e o restante é

exportado para as outras unidades da refinaria. A Figura 2.2 mostra um esquema da unidade com as faixas de temperatura de operação dos reatores, bem como os reagentes e produtos de cada etapa (CERIC, 2012).

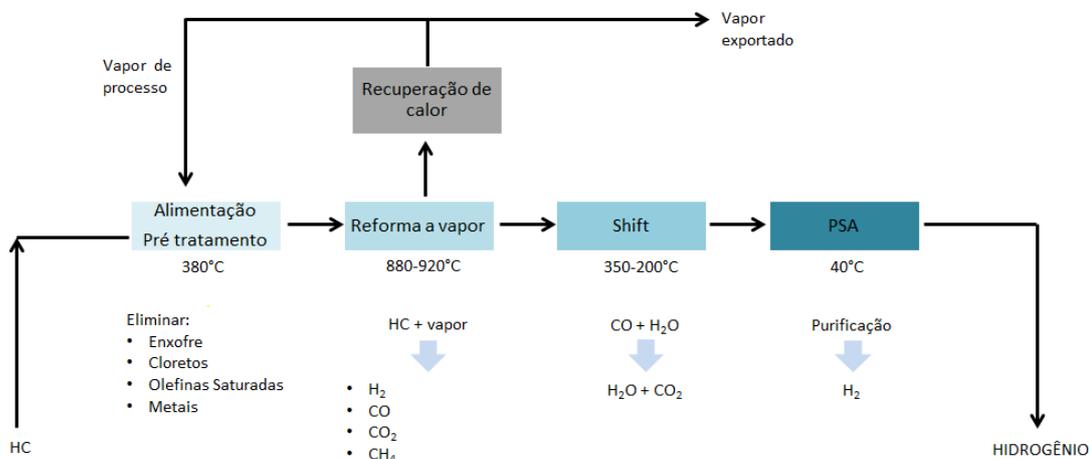
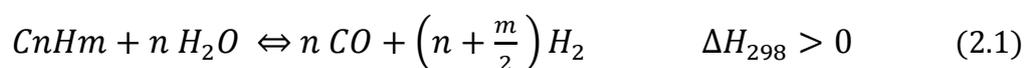


Figura 2.2: Esquema do processo de produção de hidrogênio com as condições de processo. Adaptado de Ceric (2012).

2.2 Reforma a Vapor

A reação de reforma, que se dá a altas temperaturas e pressões (em torno de 30 atm), ocorre em reatores tubulares com a presença de catalisadores de níquel suportado e pode fornecer produtos com alta concentração de hidrogênio (CERIC, 2012).

As principais reações que ocorrem na reforma a vapor são a reação de reforma (2.1) propriamente dita e a reação de deslocamento da água (2.2). Apesar de esta última ser exotérmica, a reação global é altamente endotérmica e precisa então, de uma fonte de calor externa, por isso a reação é conduzida nos fornos reformadores. Embora a estequiometria da reação seja 1:1, é recomendado que se utilize vapor de água em excesso para evitar desativação do catalisador por formação de depósitos de carbono no catalisador (FRANCISQUINI *et al.*, 2005).



O processo de reforma pode utilizar como matéria-prima o gás natural, o GLP, a nafta, o gás de refinaria entre outras opções conforme a configuração da planta operacional. O gás natural é um combustível fóssil e é a carga mais utilizada e mais barata no processo de reforma. Tipicamente, contém 81% v/v de metano, 10% de etano, além de hidrocarbonetos mais pesados como propano (CERIC, 2012). Geralmente apresenta baixos teores de contaminantes como nitrogênio, dióxido de carbono e compostos de enxofre (MACIEL, 2007).

O gás natural disponível ao mercado brasileiro tem origem na produção nacional, no gás importado da Bolívia e no Gás Natural Liquefeito (GNL), que é regaseificado pela

Petrobras. No ano de 2014, a oferta de GN pela Petrobras foi de 118 milhão m³/dia, sendo que aproximadamente 40 % do gás natural ofertado no Brasil era proveniente da sua própria produção e de parceiros, 25% obtido da regaseificação do GNL importado e 30% era importado da Bolívia (PETROBRAS, 2016). O gás natural apresenta uma vantagem ambiental significativa em relação a outros combustíveis fósseis, em função da menor emissão de gases poluentes que contribuem para o efeito estufa.

2.3 Catalisadores

2.3.1 Catalisadores de Reforma a Vapor

O catalisador adequado para a reforma a vapor de metano deve promover a produção do hidrogênio e evitar reações secundárias indesejadas, como a formação de coque. Também é interessante que o catalisador seja resistente ao envenenamento que possa vir a ocorrer dependendo da carga em que opera a unidade e manter a atividade durante o tempo de campanha em que foi projetado (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

O níquel, devido ao fato ter baixo custo e ser suficientemente ativo para a reação, vem sendo o metal mais utilizado como catalisador para a reação de reforma, sendo comercializado na forma de óxido de níquel. Como a reação ocorre na superfície do níquel, o mesmo é suportado, ou seja, depositado buscando uma maior superfície estável possível, através da dispersão do níquel, na forma de pequenos cristais. Os suportes são geralmente feitos de misturas refratárias de óxidos de alumínio, silício, cálcio, entre outros, isso porque suportes com propriedades mais alcalinas promovem uma maior adsorção do vapor de água na superfície o que reduz a tendência de coqueamento (TWIGG, 1989, apud ACEVEDO, 2006; CHRISTENSEN 1996).

A atividade de catalisadores de reforma é função de vários fatores como área específica, suporte, presença de promotores, entre outros. As dimensões do catalisador afetam também a atividade e o desempenho do reformador. Para que a taxa de reação seja favorecida e conseqüentemente a temperatura da parede dos tubos diminua, o diâmetro do catalisador deve ser reduzido. Porém, esta redução pode levar ao aumento da perda de carga. Com o objetivo de aliar alta atividade e baixa perda de carga, catalisadores com formatos especiais podem ser encontrados no mercado, como por exemplo 4 e 7 furos ou ondulados em substituição ao tradicional formato anel de *Rasching* (ROSTRUEP-NIELSEN, 1984).

Como a reação de reforma ocorre a elevadas temperaturas, o catalisador é exposto a condições extremas, o que torna seu tempo de vida limitado, seja por quebras e/ou desativação. O tempo de vida útil de um catalisador de reforma é de 3 a 5 anos em média. O envenenamento, causado comumente pelo enxofre, é reversível através da regeneração do catalisador com o uso de vapor de água. No entanto, a desativação pode ainda provocar o sobreaquecimento do catalisador e a formação de coque e conseqüentemente tornar necessária a substituição do catalisador. O coqueamento, que ocorre no catalisador ao mesmo tempo em que acontece a reação de reforma do hidrocarboneto, vai diminuindo a conversão das reações de reforma, sendo um dos problemas mais críticos de operação de uma UGH. Com o intuito de maximizar a reação de reforma, o ideal é que a UGH opere com uma alta razão vapor/carbono (RVC), sendo esta a variável operacional de maior importância no controle de formação do coque sobre o catalisador (FONTES DE SANTANA NETO, 2008).

Catalisadores comerciais podem ainda conter aditivos, como promotores alcalinos, com a intenção de reduzir a formação de coque nos tubos. Uma alternativa seria o uso destes catalisadores na região superior dos tubos reformadores e outro tipo de catalisador que favoreça a reforma na segunda metade do reator. Isto porque, geralmente, a formação do coque tende a ocorrer na região inicial do tubo, entre 20 e 40% do seu comprimento e estes catalisadores apresentam uma menor atividade para a reação de reforma, mas uma maior atividade para a gaseificação do coque que possa vir a ser formado (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

Na Tabela 2.1, pode-se observar as composições típicas adequadas de catalisadores comerciais para cada tipo de alimentação na reforma a vapor.

Tabela 2.1: Composição típica dos catalisadores industriais de reforma a vapor. Adaptado de Rostruep-Nielsen (1984).

Fabricante	Catalisador	Alimentação	Composição/ massa %						
			NiO	Al ₂ O ₃	MgO	MgAl ₂ O ₄	CaO	SiO ₂	K ₂ O
BGC	CRG B	Nafta	79	20-21					0,75- 3,3
ICI	46-1	Nafta	22	26	11		13	16	7
ICI	57-3	GN	12	78			10	0	
Topsoe	RKS-1	GN	15			85		0	
Topsoe	R67	GN/GLP	15			85		0	
Topsoe	RKNR	Nafta	34	12	54				
UCI	C-11-9	GNL	11- 20						
UCI	G-56	HC leves	15- 25						
UCI	G-90	HC	7- 15						

2.3.2 Catalisadores da Reação de Deslocamento

Os catalisadores utilizados na reação de deslocamento são diferentes para os casos de alta temperatura e de baixa temperatura. Os catalisadores comerciais usados no deslocamento de alta temperatura são tipicamente compostos por Fe₃O₄ combinado com Cr₂O₃, com o objetivo de minimizar a sinterização do catalisador, ativos na faixa de 330-340°C. O catalisador é normalmente não suportado e encontrado na forma de cilindro ou anel (CALLAGHAN, 2006). Newsome (1980, apud SMITH et al. 2010) relatou como composição típica do catalisador 74,2% de Fe₂O₃ (deve ser parcialmente reduzido para atingir a forma ativa Fe₃O₄), 10% de Cr₂O₃ e 0,2% de MgO. Já Rhodes et al. (2002), acrescentou que a quantidade ideal de Cr₂O₃ para um catalisador comercial é de 8%.

A proporção de vapor/CO é um parâmetro importante na reação de deslocamento de alta temperatura, pois operar a reação em baixas proporções pode levar à formação de ferro metálico, metanação, deposição de carbono e reação de Fischer Tropsch (TWIGG, 1989, apud SMITH et al., 2010). O tempo de campanha de um catalisador de HTS está entre 4 e 8 anos, sendo que a principal causa da perda de atividade se dá por sinterização da fase ativa, um tipo de desativação irreversível devido à exposição do catalisador por longos períodos a temperaturas elevadas.

Existem estudos acerca da desativação de catalisadores em reatores de deslocamento. Keiski & Salmi (1992) estudaram sobre a desativação de catalisadores Fe-Cr comerciais em

reatores de alta temperatura. De acordo com os autores, a desativação ocorre devido à sinterização, que é a redução da área específica, porosidade, aumento do tamanho da partícula e redução do número de poros com diâmetro inferior a 30 nm. O estudo mostrou que a redução de atividade pode ser representada de acordo com um modelo hiperbólico (equação 2.3) e que o decaimento da atividade ocorre em 2 estágio distintos, um primeiro com decaimento rápido em um curto período de tempo e um segundo momento com desativação lenta ao longo do tempo. O decaimento na atividade catalítica pode ser explicado pela redução de área superficial e aumento no raio medio dos poros.

$$k'_o = 6,6 * 10^6 \text{ (dm}^3\text{)}^{1,03} \text{ mol}^{-0,03} \text{ kg}^{-1} \text{ s}^{-1} / \left(1 + 0,042 \text{ h}^{-1} * t\right)^{1/3} \quad (2.3)$$

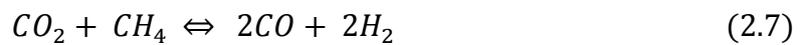
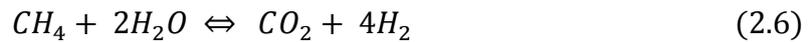
Já o catalisador comercial utilizado para as reações de deslocamento em baixas temperaturas é composto por cobre, óxido de zinco e alumina, sendo o cobre a parte ativa em temperaturas em torno de 200 °C. Segundo Callaghan (2006), a composição típica do catalisador é 32-33% de CuO, 34-53 % ZnO, 15-33% Al₂O₃, já outros estudos consideram 68-73% de ZnO, 15-20% de CuO, 9-14% de Cr₂O₃, 2-5% de Mn e óxidos de Mg e Al (NEWSOME, 1980, apud SMITH et al. 2010). O óxido de zinco e de cromo são responsáveis por dar suporte estrutural para o catalisador e o óxido de alumina tem como função ajudar na dispersão e minimizar o efeito de retração da partícula de catalisador. O óxido de zinco também proporciona uma proteção do cobre contra o envenenamento por reações com compostos de enxofre. As vantagens deste catalisador são a sua seletividade e o menor número de reações secundários que ocorrem a pressões elevadas. Além disso, o tempo de vida útil deste tipo de catalisador gira em torno de 2 a 3 anos, isso devido à ocorrência de sinterização da fase ativa, além claro do envenenamento através de enxofre e cloretos, já que o catalisador de LTS é sensível à estes (CALLAGHAN, 2006).

2.4 Cinética da Reação de Reforma

O estudo de modelagem de processos de reforma a vapor em reatores catalíticos de leito fixo vem crescendo nas últimas décadas, fato esse devido ao crescente uso do hidrogênio em diversos processos. As reações químicas que ocorrem são numerosas e em se tratando de matérias-primas como nafta ou hidrocarbonetos mais pesados, é praticamente impossível determinar o mecanismo das reações e as equações de velocidade, para isso, a maioria dos estudos considera o metano como principal matéria prima da obtenção do hidrogênio.

O trabalho desenvolvido por Singh & Saraf (1979) teve como objetivo a avaliação de diferentes tipos de reformadores a vapor de hidrocarbonetos os quais foram simulados utilizando-se uma modelagem matemática pseudohomogênea unidimensional. O modelo proposto utilizado é baseado nas reações de reforma de hidrocarbonetos mais pesados que o metano, como propano, butano, hexano e benzeno utilizando catalisadores de níquel. Através dos experimentos foi concluído que o metano é o principal reagente da reforma e o modelo considera que a metanação é completa na entrada do reator, ou seja, todos os hidrocarbonetos mais pesados são considerados hidrocracoados a metano. Sendo assim, a cinética desenvolvida é para a reação de reforma a vapor de metano. O trabalho cita que há diversos modelos cinéticos propostos na literatura baseados nos pares de reação abaixo (2.4 e 2.5) (2.6 e 2.7), sendo que qualquer um destes dois pares é capaz de representar o que ocorre na reforma. Os modelos cinéticos diferem consideravelmente entre si, mantendo apenas o fato de que a taxa de desaparecimento do metano é de

primeira ordem e que a taxa cinética é dependente da pressão. Os autores escolheram então as duas primeiras reações (2.4 e 2.5), reação de reforma e reação de deslocamento (*water-gas shift reaction*) respectivamente, para avaliar a cinética e os modelos foram utilizados para verificar o desempenho de diferentes reformadores através de diferentes condições de pressão. As equações cinéticas estão detalhadas para cada reação escolhida, sendo a equação 2.8 correspondente a reação 2.4 e a equação 2.9, a taxa da reação 2.5.



$$r_1 = a_1 \cdot \exp(-E_{a1}/R \cdot T) (p_{CH_4} - p_{H_2}^3 p_{CO} / K_{eq1} \cdot p_{H_2O}) \quad (2.8)$$

$$r_2 = a_2 \cdot \exp(-E_{a2}/R \cdot T) (p_{CO} - p_{H_2} p_{CO_2} / K_{eq2} \cdot p_{H_2O}) \quad (2.9)$$

onde r_1 e r_2 são as taxas correspondentes às reações 2.4 e 2.5, a_1 e a_2 são os fatores pré-exponenciais, E_{a1} e E_{a2} são as energias de ativação das reações, K_{eq1} e K_{eq2} são as constantes de equilíbrio e p_j , a pressão parcial do componente j .

Froment & Xu (1989), através de um estudo experimental e teórico, também desenvolveram um modelo cinético para a reação de reforma a vapor do metano partindo de possíveis reações que possam ocorrer. Utilizaram para isto um reator de bancada feito de aço inox e catalisadores de níquel suportados com magnésio com diferentes tamanhos de partículas. Foram feitos testes experimentais com a variação da razão vapor de água/carbono em diferentes pressões e temperaturas. Os resultados mostraram que a diferença no tamanho da partícula de catalisador não gera limitação de difusão interna, as resistências à transferência de calor e massa externa podem ser negligenciadas.

O modelo desenvolvido pelos autores foi baseado em premissas encontradas na literatura, sendo elas: (1) o vapor de água reage com os átomos de níquel da superfície, produzindo oxigênio adsorvido e gás hidrogênio; (2) o metano é adsorvido na superfície do níquel e reage com o oxigênio adsorvido na etapa (1) ou se desassocia para formar radicais livres; (3) a concentração dos radicais livres que contém carbono são bem menores que a concentração total de sítios ativos; (4) o oxigênio e os radicais adsorvidos reagem formando C-H₂O, CO ou CO₂; (5) O hidrogênio formado é liberado direto na fase gás ou fica em equilíbrio com H_{ad} ou H_{2ad}. Estas premissas levaram os autores do trabalho a escreverem o mecanismo detalhado apresentado na Figura 2.3.

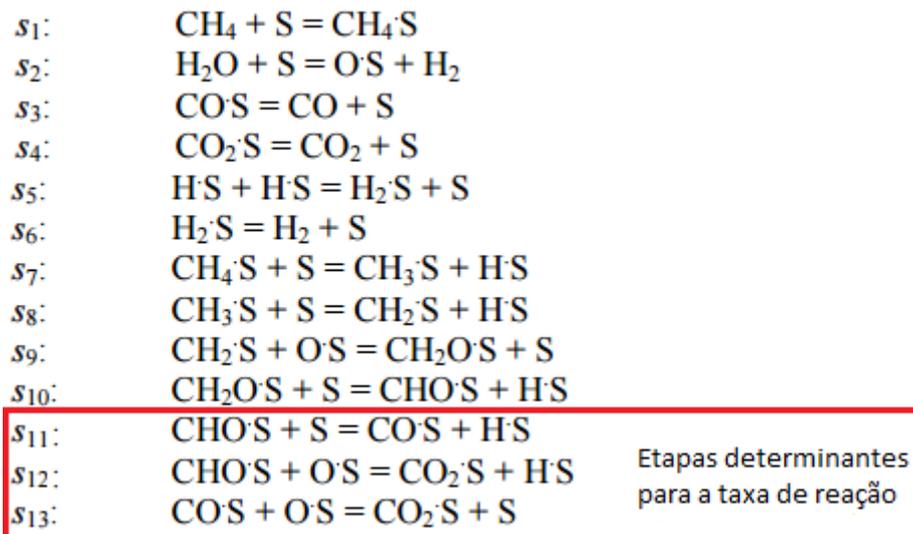


Figura 2.3: Mecanismo detalhado de reforma a vapor proposto por Froment & Xu. Adaptado de Liu (2006), onde S é a substância adsorvida.

As reações abaixo ocorrem pelos passos descritos no mecanismo detalhado acima e possuem etapas que são controladoras de taxas.



A reação 2.10 é a reforma de metano propriamente dita, é fortemente endotérmica, logo é favorecida em altas temperaturas. A reação 2.11 é a chamada reação de deslocamento (*water-gas shift reaction*) e responsável pela conversão do monóxido de carbono. Por ser exotérmica, sua conversão é favorecida em baixas temperaturas. A reação 2.12 é a reação de metanação, que consiste na soma da equação de reforma com a deslocamento. A metanação é fortemente endotérmica e, portanto, a conversão de metano é favorecida em altas temperaturas. A ocorrência desta reação na direção dos reagentes resulta em perda de hidrogênio e produção de metano (PETTERSSON; WESTERHOLM, 2001 e ACEVEDO 2006).

Assumindo que as reações ocorrem conforme o mecanismo detalhado e com base nas premissas apresentadas, as equações de velocidade de reação (equações 2.13, 2.14 e 2.15) foram então escritas para o passo determinante de cada uma das três reações globais (equações 2.10, 2.11 e 2.12), em termos de pressões parciais na fase gasosa através das relações de equilíbrio de Langmuir e com denominador comum (equação 2.16) devido a utilizarem os mesmos sítios ativos, resultante da adsorção das espécies.

$$r_1 = \frac{k_1/p_{H_2}^{2.5}(p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}/K_1)}{DEN^2} \quad (2.13)$$

$$r_2 = \frac{k_2/p_{H_2}(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - p_{H_2} \cdot p_{CO_2}/K_2)}{DEN^2} \quad (2.14)$$

$$r_3 = \frac{k_3/p_{H_2}^{3.5}(p_{CH_4}p_{H_2O}^2p_{H_2}^4p_{CO_2}/K_3)}{DEN^2} \quad (2.15)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{H_2} \cdot p_{H_2} + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}/p_{H_2} \quad (2.16)$$

onde, k_1, k_2 e k_3 são as constantes de cinética química, K_1, K_2 e K_3 são as constantes de equilíbrio químico, $K_{CO}, K_{H_2}, K_{CH_4}$ e K_{H_2O} as constantes de equilíbrio de adsorção e $p_{CH_4}, p_{H_2}, p_{CO}, p_{H_2O}$ e p_{CO_2} as pressões parciais dos componentes das reações.

Temkin et al. (1971, apud AVETISOV et al. 2010) fizeram um estudo baseado nos modelos cinéticos para a reforma a vapor de metano, que frequentemente consideram etapas de colisão, ou seja, interação da molécula da fase gasosa com uma partícula adsorvida de forma linear, o que facilita a derivação das equações cinéticas explícitas e facilita o ajuste dos parâmetros. Utilizando dados experimentais, um mecanismo para a reação de reforma sob catalisadores de níquel foi proposto, em diferentes temperaturas e pressão atmosférica. Os dados experimentais foram descritos baseados nas duas rotas de reação (N⁽¹⁾ e N⁽²⁾) mostradas na Figura 2.4.

	N ⁽¹⁾	N ⁽²⁾
(1) CH ₄ + Z ⇌ ZCH ₂ + H ₂	1	0
(2) ZCH ₂ + H ₂ O ⇌ ZCHOH + H ₂	1	0
(3) ZCHOH ⇌ ZCO + H ₂	1	0
(4) ZCO ⇌ Z + CO	1	0
(5) Z + H ₂ O ⇌ ZO + H ₂	0	1
(6) ZO + CO ⇌ Z + CO ₂	0	1
N ⁽¹⁾ : CH ₄ + H ₂ O = CO + 3H ₂ .		
N ⁽²⁾ : CO + H ₂ O = CO ₂ + H ₂ .		

Figura 2.4: Mecanismo detalhado de reforma a vapor segundo Temkin et al. (1971).

Fonte: Avetisov et al. (2010)

No mecanismo proposto acima, Z significa um sítio de adsorção livre, Z acompanhado da espécie química representa a espécie adsorvida e os números a direita (zero e um) são os coeficientes estequiométricos de cada etapa. De acordo com Avetisov et al. (2010) pode-se assumir que a cobertura da superfície (mol/m²) do catalisador pelas espécies CH₂, CHOH e CO é muito menor que a unidade, então a equação cinética de consumo de metano para a reação N⁽¹⁾ é dada por:

$$r = \frac{k_1 \cdot p_{CH_4} (1 - p_{H_2}^3 \cdot p_{CO} / K_1 \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O})}{(1 + l_1 \cdot p_{H_2O} + l_2 (p_{H_2}^2 / p_{H_2O}) + l_3 (p_{H_2}^2 / p_{H_2O})) (1 + k_5 (p_{H_2O} / p_{H_2}))} \quad (2.17)$$

onde, $k_2, k_3, k_4, k_{-1}, k_{-2}, k_{-3}$ são as constantes das etapas elementares, $l_1 = k_{-1}/k_2$, $l_2 = k_{-1}k_{-2}/k_1k_2$ e $l_3 = k_{-1}k_{-2}k_{-3}/k_2k_3k_4$, K_1 é a constante de equilíbrio da reação N⁽¹⁾ e k_5 é a constante de equilíbrio da etapa 5.

De acordo com os resultados, esta expressão foi capaz de descrever os dados experimentais, porém o segundo ($l_1 p_{H_2O}$) e sexto ($k_5 (p_{H_2O}/p_{H_2})$) termo do denominador podem ser negligenciados a partir dos experimentos por serem muito menores que a unidade. A reação prossegue através da adsorção dissociativa de metano sobre o níquel com a liberação de moléculas de hidrogênio na fase gás. Então, para pressões baixas de

hidrogênio, as superfícies de ZCH₂ reagem mais rapidamente com a água, assim a adsorção do metano se torna irreversível e a taxa de reação utilizada deve ser a seguinte:

$$r = k_1 \cdot p_{CH_4} (1 - p_{H_2}^3 \cdot p_{CO} / K_1 \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}) \quad (2.18)$$

Esta última equação é idêntica a proposta no trabalho apresentado por Singh & Saraf (1979). Em temperaturas inferiores a 600 °C é necessário usar a expressão 2.16, pois dentro do intervalo estudado de pressões parciais, a ação retardadora do hidrogênio e a aceleradora da água se tornam insignificantes a partir de 600° C. O mecanismo proposto por Temkin et al. (1971, apud AVETISOV et al. 2010) é extremamente simplificado, no entanto transmite o significado físico da dependência das taxas de reação com a pressão parcial dos componentes no meio reacional.

O trabalho apresentado por Rostrup-Nielsen (1993) revisa e discute a produção do gás de síntese a partir da reforma a vapor de metano, a concepção de um forno reformador tubular com catalisadores de níquel, além de discutir novas melhorias na tecnologia, tais como a reforma do dióxido de carbono e a reforma auto térmica. Os autores utilizaram uma cinética proposta na literatura que desconsidera os estudos sobre a determinação da etapa controladora da reação, levando em conta uma abordagem de estado pseudo-estacionário num intervalo de temperatura de 470 – 700° C:

$$r = \frac{k \cdot p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} (1 - Q_R / K_p)}{f(p_{H_2O}, p_{H_2}) (1 + k_{H_2O} (p_{H_2O} / p_{H_2}))} \quad (2.19)$$

onde Q_R e K_p são, respectivamente, o quociente de reação e a constante de equilíbrio correspondentes a reação 2.9, $f(p_{H_2O}, p_{H_2})$ uma função polinomial em termo de pressão parcial de hidrogênio e água. Como segunda proposta de cinética, utiliza a desenvolvida por Froment & Xu (1989) (equações 2.13, 2.14, 2.15 e 2.16), uma expressão cinética baseada no modelo de Langmuir Hinshelwood.

Já o estudo realizado por Murray & Snyder (1985), desenvolveu um modelo pseudohomogêneo e unidimensional que considera que a reforma a vapor de metano é representada pelas reações de metanação e deslocamento, porém só utiliza expressão cinética para a reação de metanação e considera que a de deslocamento está em equilíbrio. A taxa cinética é descrita em termos de uma equação de primeira ordem, com dois parâmetros, o fator de frequência (k^0) e a energia de ativação (E) que variam conforme o tipo de catalisador:

$$-r_{CH_4} = k^0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{R.T}\right) \Delta P, \quad \text{onde } \Delta P = p_{CH_4} - p_{CH_4 \text{ eq}} \quad (2.20)$$

onde ΔP é a diferença de pressão parcial entre o metano atual e o metano no equilíbrio. O artigo ainda apresenta uma revisão de outras cinéticas encontradas na literatura para a reação de metanação bem como os valores para k^0 e E obtidos experimentalmente, conforme pode ser observado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Resumo das cinéticas e parâmetros encontrados na literatura para a metanação.

Autores	Expressões
Akers e Camp (1955)*	$-r_{CH_4} = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{CH_4}$ $k^0 = 127 \text{ e } E = 8778 \text{ (catalisador comercial)}$
Bodrov et al. (1964, 1967)*	$-r_{CH_4} = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{CH_4}$ $k^0 = 1 \times 10^6 \text{ e } E = 8778 \text{ (catalisador comercial)}$ $k^0 = 6,1 \times 10^6 \text{ e } E = 19400$
Allen et al. (1975)*	$-r_{CH_4} = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) p_{CH_4}$ $k^0 = 1,04 \times 10^4 \text{ e } E = 20000$
Rostruep- Nielsen (1975)*	$-r_{CH_4} = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [p_{CH_4} - (1 - (Q_R/K_P))]$ $k^0 = 2,19 \times 10^7 \text{ e } E = 26000$ $k^0 = 4,43 \times 10^5 \text{ e } E = 20000$
Grover (1970)*	$-r_{CH_4} = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [p_{CH_4} - (p_{CO} p_{H_2}^3 / p_{H_2O} K_{E2})]$ $k^0 = \text{não reportado e } E = 8778$ $K_{E2} = \text{constante de equilíbrio da reação}$ $CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$
Hyman (1968)*	$-r_{CH_4} = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [K_{E1} p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - p_{CO2} p_{H_2O}^4]$ $K_{E1} = \text{constante de equilíbrio da reação 4}$
Murray e Snyder (1985)*	$-r_{CH_4} = k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (p_{CH_4} - p_{CH_4,E})$ $k^0 = 100-1 \times 10^5 \text{ e } E = 10000-26000$ $p_{CH_4,E} : \text{Pressão parcial do metano no equilíbrio}$

Unidades: k^0 [lbmol/h lb of cat, atm]; E [cal/mol].

* apud Murray & Snyder (1985)

Em se tratando de cinéticas para hidrocarbonetos mais pesados, uma das poucas disponíveis na literatura é apresentada por Smith (1983, apud López, 2005). Este modelo considera a nafta como alimentação da reforma a vapor e a cinética é de primeira ordem (equação 2.21). O modelo considera que a reação de reforma da nafta com vapor de água é irreversível e com velocidade de reação finita, e que a reação de deslocamento e a de

metanação são reversíveis e instantâneas de tal forma que o equilíbrio prevalece em todos os pontos no interior do catalisador e na sua superfície.

$$r = \rho_p \cdot k_1 \cdot N \quad (2.21)$$

onde ρ_p é a densidade bulk do catalisador, k_1 a constante cinética e N a concentração das espécies de nafta.

Tottrup (1982) desenvolveu um estudo cinético (equação 2.22) para a reforma a vapor do n-heptano usando catalisador de níquel suportado com óxido de magnésio em condições industriais de teste (pressão entre 5 e 30 bar, temperatura entre 450 e 550 °C e vazão vapor/carbono de 2 a 8). Além disso, propôs uma taxa de reação intrínseca para a reforma de hidrocarbonetos mais pesados, com a finalidade de se realizar uma modelagem heterogênea do reator (equação 2.23).

$$r_{CnHm} = k \cdot \exp\left(\frac{-38,3 \text{ kJ/mol}}{R.T}\right) y_{CnHm}^{0,6} \cdot y_{H_2}^{0,2} \cdot P^{0,35} \cdot y_{H_2O}^{-0,1} \quad (2.22)$$

$$r_{CnHm} = k \cdot \frac{\exp\left(\frac{-67,8 \text{ kJ/mol}}{R.T}\right) p_{CnHm}}{(1+25,2 p_{CnHm}(p_{H_2}|p_{H_2O})+0,077(p_{H_2O}|p_{H_2}))^2} \quad (2.23)$$

2.5 Cinética da Reação de Deslocamento

Há diversos modelos cinéticos propostos na literatura para a reação de deslocamento, conforme descrito por Hla et al. (2009), onde podem ser encontrados mais de 20 modelos de equações cinéticas diferentes. Os modelos cinéticos podem ser baseados na microcinética, ou seja, são baseados no conhecimento sobre os passos elementares envolvidos na reação e exploram a química detalhada. Mas a maioria das publicações utiliza modelos cinéticos empíricos, ou seja, derivados de dados experimentais que fornecem uma maneira fácil e computacionalmente mais leve de se calcular (SMITH; LOGANATHAN; SHANTHA, 2010). Normalmente estes são expressos pelo modelo de Arrhenius e fatores exponenciais, da seguinte maneira (*power law model*):

$$r = k_o \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}} \cdot p_{CO}^l \cdot p_{H_2O}^m \cdot p_{CO_2}^n \cdot p_{H_2}^q \cdot \left(1 - \frac{1}{Ke} \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) \quad (2.24)$$

onde k_o é o fator pré-exponencial, Ea é a energia de ativação, Ke é a constante de equilíbrio e l, m, n e q são os fatores ajustados através de dados experimentais (CHOI; STENGER, 2003). Estes modelos são capazes de descrever o comportamento da reação em função da temperatura e dos intervalos de concentração investigados.

O trabalho desenvolvido por Smith et al. (2010) faz uma revisão dos principais modelos cinéticos utilizados atualmente, tanto microcinéticos quanto empíricos para a reação de deslocamento de alta temperatura e baixa temperatura separadamente. Os modelos microcinéticos exploram o mecanismo detalhado das reações catalíticas e os seus passos elementares. O estudo também mostra que esses modelos, são na maioria dos casos, baseados em mecanismos associativos, como por exemplo o mecanismo de Langmuir Hinshelwood, representado na expressão 2.25, que considera as concentrações dos componentes da reação de deslocamento bem como as constantes de equilíbrio. Em se tratando de modelos empíricos, uma tabela com parâmetros ajustados para diversos tipos de catalisadores, pressões e temperaturas de operação é apresentada pelos autores (Tabela 2.3).

$$r = \frac{k \cdot K_{CO} \cdot K_{H_2O} [CO] \cdot [H_2O] - [CO] \cdot [H_2] / K}{(1 + K_{CO} \cdot [CO] + K_{H_2O} \cdot [H_2O] + K_{CO_2} \cdot [CO_2] + K_{H_2} \cdot [H_2])^2} \quad (2.25)$$

Tabela 2.3: Parâmetros para diversos catalisadores e condições de operação da reação de deslocamento no modelo cinético empírico. Adaptado de Smith et al. (2010).

Catalisador	Condições operacionais	Parâmetros de Arrhenius	Referência
Fe ₃ O ₄ / Cr ₂ O ₃ 8 wt% Cr ₂ O ₃	1 atm, 350-440°C	ln k ₀ = 11,5 Ea= 112 kJ/mol	Rhodes et al (2003)
Fe ₃ O ₄ / Cr ₂ O ₃ 180- 250µm	1 bar, 380-450°C	ln k ₀ = 10,1 ± 0,2 Ea= 118 ± 1 kJ/mol	Rhodes et al (2003)
Fe ₃ O ₄ / Cr ₂ O ₃ 180- 250µm	6 bar, 380-450°C	ln k ₀ = 12 ± 0,2 Ea= 124 ± 1 kJ/mol	Rhodes et al (2003)
Fe ₃ O ₄ / Cr ₂ O ₃ 180- 250µm	27 bar, 380-450°C	ln k ₀ = 7,4 ± 0,1 Ea= 111 ± 1 kJ/mol	Rhodes et al (2003)
Fe ₃ O ₄ / Cr ₂ O ₃ *	3-5 bar, 573-633°C	ln k ₀ = 26,1 Ea= 95 kJ/mol	Rhodes et al (2003)
89% Fe ₃ O ₄ 9% Cr ₂ O ₃ **	575-675 K	ln k ₀ = 14,78 Ea/R= 9598	Keiski et al. (1992)
80-90% Fe ₃ O ₄ 8-13% Cr ₂ O ₃ 1-2% CuO ***	1 atm, 450°C 6mm x 6mm	10 ^{2,845} (mol/gcat s) Ea= 111 kJ/mol	San et al. (2009)
80-95% Fe ₃ O ₄ 5-10% Cr ₂ O ₃ 1-5% CuO ****	1 atm, 450°C 6mm x 6mm	10 ^{0,639} (mol/gcat s) Ea= 88 kJ/mol	San et al. (2009)
CuO/Fe ₃ O ₄ / Cr ₂ O ₃ 180- 250µm	1 bar, 380-450°C	ln k ₀ = 2 ± 0,1 Ea= 75 ± 1 kJ/mol	Rhodes et al (2003)
CuO/Fe ₃ O ₄ / Cr ₂ O ₃ 180- 250µm	6 bar, 380-450°C	ln k ₀ = 5,5 ± 0,1 Ea = 85 ± 2 kJ/mol	Keiski et al. (1992)
CuO/Fe ₃ O ₄ / Cr ₂ O ₃ 180- 250µm	27 bar, 380-450°C	ln k ₀ = 4 ± 0,1 Ea= 85 ± 1 kJ/mol	Keiski et al. (1992)

* l=1,1; m= 0,53

Ordem de ** l= 0,74; m= 0,47; n= -0,18; q=0

reação: *** l= 1; m= 0; n= -0,36; q=-0,09

**** l= 0,9; m= 0,31; n= -0,156; q=-0,05

Existem diversos trabalhos tratando da cinética da reação de deslocamento de alta temperatura (HTS) utilizando catalisadores do tipo $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3$, mais utilizado na indústria. Hla et al. (2009) desenvolveram um estudo cinético utilizando dois catalisadores comerciais a base de ferro e cromo com o objetivo de obter as taxas de reação empíricas para posterior modelagem de reatores. Os experimentos foram realizados em um reator diferencial com temperatura constante de 450°C e pressão atmosférica. Neste trabalho foram tomados cuidados necessários para considerar os efeitos de difusão porosa desprezíveis. O estudo concluiu que a diferença no catalisador foi capaz de impactar na equação de taxa empírica, apresentando diferença nas concentrações de CO e CO_2 . Os catalisadores utilizados podem ser observados na Tabela 2.4 e as equações de taxa para ambos os catalisadores, abaixo:

Tabela 2.4: Tipos de catalisadores para reação de deslocamento (HLA et al., 2009).

	Catalisador 1	Catalisador 2
Fe_2O_3	80-90%	80-95%
Cr_2O_3	8-13%	5-10%
CuO	1-2%	1-5%

$$r_{\text{Cat1}} = 10^{2,845} \cdot e^{\frac{-111}{RT}} \cdot p_{\text{CO}}^1 \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^0 \cdot p_{\text{CO}_2}^{-0,36} \cdot p_{\text{H}_2}^{-0,09} * \left(1 - \frac{1}{K_e} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad (2.26)$$

$$r_{\text{Cat2}} = 10^{0,659} \cdot e^{\frac{-88}{RT}} \cdot p_{\text{CO}}^{0,9} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^{0,31} \cdot p_{\text{CO}_2}^{-0,156} \cdot p_{\text{H}_2}^{-0,05} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_e} \cdot \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}} \cdot \frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}\right) \quad (2.27)$$

onde $r = [\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}]$, $p = [\text{kPa}]$, $T = [\text{K}]$ e $Ea = [\text{kJ}/\text{mol}]$.

Os autores observaram que para casos onde há maior concentração de CO_2 , a segunda cinética é mais indicada devido a sua ordem de reação menos negativa (expoente da pressão parcial) deste componente, já na primeira cinética proposta, a taxa é promovida quando se utiliza uma carga com maior concentração de CO e menores concentrações de CO_2 e H_2 .

A cinética mostrada acima somente é válida para baixas pressões, pois os experimentos foram conduzidos a 1 atm de pressão. Na literatura, cinéticas que reproduzam bem o comportamento em pressões elevadas são escassas. Porém, pode ser utilizado um fator de correção para altas pressões, seguindo a relação (ADAMS; BARTON, 2009):

$$r' = F_{\text{press}} \cdot r \quad (2.28)$$

$$F_{\text{press}} = P^{0,5-P/250} \quad (2.29)$$

onde r' é a taxa de reação ajustada para altas pressões e P a pressão em atm, válido para até 30 atm.

Segundo Smith et al. (2010), as expressões cinéticas para a reação de deslocamento de alta temperatura foram estendidas à reação de baixa temperatura e o modelo cinético utilizado nas publicações recentes acerca deste assunto seguem o modelo desenvolvido por Choi & Stenger (2003). Estes autores propuseram um modelo cinético empírico utilizando o catalisador comercial Sud-Chemie $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e obtiveram energia de

ativação de 47,4 kJ/mol, através de dados experimentais. Conforme a mesma consideração acima, neste caso também deve ser utilizado o fator de pressão para o caso da reação ocorrer a altas pressões.

$$r_{LTS} = 2,96 \cdot 10^5 \cdot e^{\frac{-47,4}{RT}} \cdot \left(p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{K_e} \right) \cdot F_{press} \quad (2.30)$$

onde $r = [mol/g_{cat} \cdot h]$, $p = [atm]$, $T = [K]$.

2.6 Métricas Operacionais

O foco em modelagem, simulação e otimização de processos para projeto de unidades industriais teve início na década de 1950. Os primeiros resultados nessa área foram usados para demonstrar a aplicabilidade dos conceitos matemáticos e algoritmos para resolver problemas de engenharia e exploração do potencial dos computadores na resolução desses processos complexos. Desde então essas pesquisas vêm se desenvolvendo em diversas linhas, evoluindo a partir do estudo em estado estacionário até modelagens e simulações dinâmicas. Com isso, as formulações dos problemas a serem modelados e simulados estão cada vez mais integradas desde a análise inicial, monitoramento até o controle e otimização em tempo real. Além disso, a pesquisa e o desenvolvimento atualmente se concentram em áreas com alta rentabilidade, principalmente em processos de produção contínuos em larga escala (MARQUARDT, 2007).

As métricas ou indicadores de desempenho chamados de normalmente de KPIs (*Key Performance Indexes*) são utilizados para avaliar a eficiência de algum processo nas indústrias, sendo normalmente expressas em termos de resultados reais comparados com teóricos, conformidades de cronograma, tempo de ciclo, gastos de energia e matérias-primas e controle, operação e manutenção, entre outras maneiras de acordo com o interesse da avaliação. Os indicadores têm como objetivo melhorar o desempenho identificando as deficiências, levando à redução de custos e aumento de capacidade de produção sem grandes investimentos. Podem ser aplicados a equipamentos, etapas do processo ou de forma global para toda uma planta de produção (EMERSON, 2005; LINDBERG *et al.*, 2015).

Uma série de KPIs existe para diferentes fins, muitas vezes são muito semelhantes mudando apenas a nomenclatura. Os KPIs utilizados em sistemas de gerenciamento de energia (ISO 50001) são chamados de indicadores de desempenho de energia, já os indicadores de eficiência de recursos são baseados em materiais e energia podem ser classificados em três categorias (HAKALA *et al.*, 2017):

- *Energia*: Indicadores baseados na quantidade de energia consumida para uma unidade produzida de determinado produto;
- *Material*: indicadores baseados na quantidade de matéria prima consumida para a produção de uma unidade de determinado produto;
- *Ambiental*: indicadores que medem o impacto ambiental na produção de determinado produto, medindo a emissão dos gases de efeito estufa.

Como o uso dessas métricas está em ascensão devido ao crescente interesse no gerenciamento de desempenho e gestão das plantas de produção, a forma mais atual de aplicação está sendo o uso em tempo real destes indicadores em painéis de controle. A definição da métrica vai depender do seu uso e de quem irá usá-la, por exemplo, um KPI financeiro será menos útil para medir desempenho de plantas (MARQUARDT, 2007). A Tabela 2.5 mostra exemplos de KPIs utilizados.

Tabela 2.5: Exemplos de KPIs. Adaptado de (HAKALA *et al.*, 2017)

KPI	Fórmula	Medições
Energia Requerida	$REI_{ER,k} = \frac{\sum E_{i,k}}{\sum m_{p,j,k}}$	Razão entre somatório das energias de entrada e saída e todas as correntes de produto
Matéria Prima Requerida	$REI_{R,i,k} = \frac{R_{i,k}}{\sum m_{p,j,k}}$	Razão entre matéria prima principal e todas as correntes de produto
Utilidades Requeridas	$REI_{U,i,k} = \frac{U_{i,k}}{\sum m_{p,j,k}}$	Razão entre utilidade de interesse e todas as correntes de produto
Produção de Material	$REI_{Y,i,k} = \frac{\sum m_{p,j,k}}{\sum R_{j,k}}$	Razão entre somatório de todas as matérias primas e todas as correntes de produto

Um das métricas mais utilizadas é a avaliação de processos baseado na conversão das reações químicas (produtos *versus* reagentes) e nas ineficiências tanto com reações secundárias quanto capacidade de produção. Por exemplo, em reatores contínuos se pode ter a situação onde o aumento da vazão de alimentação implica em uma menor conversão, é como se algumas moléculas não tivessem tempo suficiente para reagir. Isso explica que o rendimento de um processo pode diminuir à medida que se aumenta a quantidade de matéria prima da unidade (FORSMAN, 2015). Outro foco que pode ser dado é usando a métrica baseada nas ferramentas de modelagem, simulação e otimização de processos, onde cada processo por ser simulado a fim de se comparar com a situação real, sendo este o enfoque deste trabalho. A ideia do desenvolvimento da modelagem dos reatores é para que a métrica, calculada a partir das quantidades das correntes mensuradas na simulação, seja implementada em um analisador virtual em linha capaz de prever a composição das correntes de saída do reator. Assim, com o uso da métrica proposta o desempenho da unidade é avaliado e se pode fazer a correção da operação da mesma em tempo real, visando melhores condições operacionais.

Capítulo 3 – Modelagem Matemática

Os principais processos envolvendo catalisadores sólidos na indústria química e petroquímica ocorrem em reatores de leito fixo de grande capacidade. A modelagem do leito catalítico, em sua grande maioria, tem enfoque cinético, o qual utiliza expressões de velocidade da reação. Um reator de leito fixo pode ser modelado partindo-se de duas categorias, utilizando modelos heterogêneos ou ainda modelos pseudohomogêneos. A modelagem heterogênea é baseada em equações cinéticas intrínsecas, ou seja, consistem em equações de conservação tanto para o fluido quanto para o catalisador e considera gradientes de temperatura e concentração no interior da partícula de catalisador. Os modelos pseudohomogêneos não consideram explicitamente a presença do catalisador, além disso, não consideram gradientes de temperatura e concentração entre as fases gasosa e partículas do catalisador (Froment, Bischoff, and De Wilde 2011; Toledo 1999). O modelo pseudohomogêneo é de solução rápida, apresenta resultados confiáveis e muitas vezes é uma solução já que o uso do modelo heterogêneo implica em tempos mais longos de cálculo e podendo apresentar problemas de convergência (CHRISTENSEN, 1996).

Dentro destas duas categorias, os modelos ainda podem ser classificados, de acordo com a sua complexidade, em unidimensional e bidimensional, caso os gradientes radiais devam ser contabilizados (FROMENT; XU, 1989b). Os modelos unidimensionais não consideram gradientes radiais de temperatura ou concentração já os bidimensionais consideram a existência de um perfil radial de temperatura e concentração.

Neste trabalho, o modelo utilizado para a modelagem matemática, tanto para a reação de reforma quanto para a reação de deslocamento é pseudohomogêneo unidimensional, ou seja, considera que os gradientes de concentração e temperatura ocorrem somente na direção axial e o sistema é considerado em estado estacionário, uma vez que tempo de reação é muito rápido frente ao tempo de operação.

3.1 Modelagem Matemática do Reator de Reforma

Pode-se escrever a conversão de cada um dos componentes da reação através das equações abaixo.

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^O - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^O} \quad (3.1)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2} - F_{CO_2}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (3.2)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO} - F_{CO}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (3.3)$$

$$X_{H_2O} = \frac{F_{H_2O} - F_{H_2O}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (3.4)$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2} - F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (3.5)$$

sendo $F_{CH_4}^0, F_{H_2}^0, F_{H_2O}^0, F_{CO}^0, F_{CO_2}^0$ as vazões molares iniciais das espécies [kmol/h].

Desta forma, as vazões molares de cada espécie podem ser determinadas usando a seguinte relação para o caso do metano e análogo às outras espécies:

$$F_{CH_4} = F_{CH_4}^0 (1 - X_{CH_4}) \quad (3.6)$$

Usando as relações mencionadas acima, é possível calcular as pressões parciais de cada componente através da seguinte expressão:

$$p_j = \frac{F_j}{F_t} \cdot P \quad (3.7)$$

onde P é a pressão total do sistema em atm, p_j é a pressão parcial de cada componente, F_j a vazão de cada componente e F_t a soma das vazões molares de cada espécie [kgmol/h].

O balanço de massa para as espécies principais em termo de conversão, é dado por (FROMENT; BISCHOFF; WILDE, DE, 2011):

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{\rho_B \cdot r_{CH_4} \cdot A}{F_{CH_4}^0} \quad (3.8)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{\rho_B \cdot r_{CO_2} \cdot A}{F_{CH_4}^0} \quad (3.9)$$

onde A é a área da seção transversal do reator [m^2], ρ_B é a massa específica do leito [$kg \cdot m^{-3}$], r_{CH_4} e r_{CO_2} a taxa de consumo de metano e de formação de gás carbônico, respectivamente [kmol/h.kg_{cat}].

As equações de balanço de massa podem ser expressas em termos de vazões molares através do rearranjo das equações 3.6 e 3.8, sendo:

$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = \rho_B \cdot r_{CH_4} \cdot A \quad (3.10)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \rho_B \cdot r_{H_2} \cdot A \quad (3.11)$$

O balanço de energia de acordo com Froment et al. (2011) é:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{Cp_g \cdot \rho_g \cdot u_s} [\rho_B (\sum (-\Delta H_i) \cdot r_i \cdot \eta_i) - 4 \cdot \frac{U}{D_1} \cdot (T - T_W)] \quad (3.12)$$

sendo que T é a temperatura do meio reacional [K], C_{p_g} é o calor específico do gás [J/kg.K], ρ_g é a massa específica do gás [kg/m³], u_s é a velocidade superficial [m/s], ΔH_i é a entalpia da reação i [kJ/mol], onde i [1, 2 e 3], U é o coeficiente global de transferência de calor para o tubo [W/m².K], D_1 é o diâmetro interno do tubo [m] e T_W é a temperatura da parede do forno [K].

O coeficiente de transferência de calor U é calculado como (Froment & Xu, 1989):

$$\frac{1}{U} = \frac{d_{ti}}{2\lambda_{st}} \ln\left(\frac{d_{te}}{d_{ti}}\right) + \frac{1}{\alpha_i} \quad (3.13)$$

onde d_{ti} e d_{te} são, respectivamente, o diâmetro interno e externo do tubo do reator [m], λ_{st} é a condutividade térmica do metal do tubo, que neste caso é 180.72 kJ/m.h.k e α_i é o coeficiente de transferência de calor convectivo no leito empacotado [kJ/m².h.K]. O material considerado para cálculo da condutividade térmica foi o aço inox.

Foi obtido de Froment et al., (2011) o cálculo do coeficiente de transferência de calor convectivo no leito empacotado e as demais equações para este parâmetro.

$$\alpha_i = \frac{8\lambda_{er}\alpha_w}{8\lambda_{er} + \alpha_w d_{ti}} \quad (3.14)$$

$$\alpha_w = \alpha_w^o + 0,33 \cdot Re \cdot Pr \cdot \frac{\lambda_g}{d_p} \quad (3.15)$$

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^o + 0,14 \cdot Re \cdot Pr \cdot \lambda_g \quad (3.16)$$

$$\alpha_w^o = \lambda_{er}^o \left(\frac{10,21}{d_{ti}^{4/3}}\right) \quad (3.17)$$

$$\lambda_{er}^o = \lambda_g \left[\varepsilon \left(1 + \frac{0,95 \cdot d_p \cdot \alpha_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{0,95(1-\varepsilon)}{\frac{1}{\frac{1}{\varphi} + \alpha_{rs} \cdot \frac{d_p}{3} \cdot \frac{\lambda_g}{\lambda_s}}} \right] \quad (3.18)$$

$$\varphi = \varphi_2 + (\varphi_1 - \varphi_2) \left[\frac{\varepsilon - 0,26}{0,216} \right] \quad (3.19)$$

$$\varphi_1 = \exp\left(-0,0022 \cdot \ln\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right)^3 + 0,0468 \cdot \ln\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right)^2 - 0,4862 \cdot \ln\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right) - 0,527\right) \quad (3.20)$$

$$\varphi_2 = \exp\left(-0,003 \cdot \ln\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right)^3 + 0,0723 \cdot \ln\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right)^2 - 0,79451 \cdot \ln\left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g}\right) - 0,6216\right) \quad (3.21)$$

$$\alpha_{rv} = \left[\frac{0,000227}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1-\varepsilon)} \cdot \left(\frac{1-C_s}{C_s}\right)} \right] \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3 \quad (3.22)$$

$$\alpha_{rs} = 0,000227 \cdot \left(\frac{C_s}{2-C_s}\right) \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3 \quad (3.23)$$

$$\alpha_{rs} = 0.000227 \cdot \left(\frac{C_s}{2-C_s}\right) \cdot \left(\frac{T}{100}\right)^3 \quad (3.24)$$

$$\lambda_s = (1 - \epsilon) \cdot 624,4 \cdot T^{-0,6908} \quad (3.25)$$

onde λ_g é a condutividade térmica do gás de processo [kJ/m.k.h], C_s é a constante de emissividade, que neste caso é 5,775 W/m².K⁴.

O balanço de momento é dado por:

$$-\frac{dP}{dz} = \frac{f \cdot \rho_g \cdot u_s^2}{d_p} \quad (3.26)$$

onde P é a pressão no reator [Pa], f é o fator de atrito e d_p é o diâmetro da partícula equivalente de catalisador [m].

Para a modelagem da reação de reforma foram consideradas as seguintes reações:



A cinética baseada nas reações acima proposta por Froment & Xu (1989) foi escolhida por ser a mais utilizada nos artigos encontrados sobre a reforma a vapor.

$$r_1 = \frac{k_1/p_{H_2}^{2,5} \cdot (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}/K_1)}{DEN^2} \quad (2.13)$$

$$r_2 = \frac{k_2/p_{H_2} \cdot (p_{CO} \cdot p_{H_2O} - p_{H_2} \cdot p_{CO_2}/K_2)}{DEN^2} \quad (2.14)$$

$$r_3 = \frac{k_3/p_{H_2}^{3,5} \cdot (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - p_{H_2}^4 \cdot p_{CO_2}/K_3)}{DEN^2} \quad (2.15)$$

$$DEN = 1 + K_{CO}p_{CO} + K_{H_2}p_{H_2} + K_{CH_4}p_{CH_4} + K_{H_2O}p_{H_2O}/p_{H_2} \quad (2.16)$$

Os valores das constantes cinéticas k_1 , k_2 e k_3 podem ser obtidas utilizando a Lei de Arrhenius (3.30). As unidades de k_1 , k_2 e k_3 são respectivamente, $(\text{kgmol atm}^{\frac{1}{2}} \text{kg}_{cat}^{-1} \text{h}^{-1})$, $(\text{kgmol atm}^{-1} \text{kg}_{cat}^{-1} \text{h}^{-1})$ e $(\text{kgmol atm}^{\frac{1}{2}} \text{kg}_{cat}^{-1} \text{h}^{-1})$.

$$k_i = A(k_i) \cdot \exp\left[\frac{-E_{a,i}}{R.T}\right], \quad \text{com } i = 1,2,3 \quad (3.30)$$

As energias de ativação e os parâmetros pré-exponenciais necessários são apresentados na Tabela 3.1. As constantes de adsorção são calculadas pela equação de Van't Hoff (3.31). Os valores de $A(K_j)$ e ΔH_j^0 podem ser observados na Tabela 3.1. As unidades de K_j , sendo $j = CO, H_2, CH_4, H_2O$, são respectivamente, atm^{-1} , atm^{-1} , atm^{-1} , $-$.

$$K_j = A(K_j) \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H_j^0}{R.T}\right], \quad \text{com } j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (3.31)$$

As constantes de equilíbrio para as reações acima são calculadas através da equação 3.32, sendo que as energias de reação e os parâmetros pré-exponenciais são mostrados na Tabela 3.1. As unidades das constantes K_1 , K_2 e K_3 são respectivamente atm^2 , $-$, atm^2 .

$$K_i = A(K_i) \cdot \exp\left[\frac{-\Delta H_i^0}{R.T}\right], \text{ com } i = 1,2,3 \quad (3.32)$$

Tabela 3.1: Parâmetros cinéticos e constantes de equilíbrio para a conversão do metano (LIN *et al.*, 2003).

Parâmetro	Fator pré-exponencial	ΔH ou E_a (kJ/mol)
k_1	$4,2248 \times 10^{15}$	240,1
k_2	$1,955 \times 10^6$	67,13
k_3	$1,0202 \times 10^{15}$	243,9
K_{CO}	$8,23 \times 10^5$	-70,65
K_{H_2}	$6,12 \times 10^9$	-82,9
K_{CH_4}	$6,65 \times 10^4$	-38,28
K_{H_2O}	$1,77 \times 10^5$	88,68
K_1	$7,846 \times 10^{12}$	220,2
K_2	$1,412 \times 10^2$	-37,72
K_3	$1,11 \times 10^{11}$	182,4

Logo, as taxas de formação de CO , H_2 , CO_2 e consumo de CH_4 e H_2O podem ser escritas como:

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (3.33)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (3.34)$$

$$r_{H_2} = 3 \cdot r_1 + r_2 + 4 \cdot r_3 \quad (3.35)$$

$$r_{H_2O} = -r_1 - r_2 - 2 \cdot r_3 \quad (3.36)$$

$$r_{CH_4} = -r_1 - r_3 \quad (3.37)$$

3.2 Modelagem Matemática do Reator de Deslocamento

As equações de balanço molar e de momento (3.10 e 3.11) são as mesmas aplicadas para a modelagem do reator de deslocamento. O balanço de energia sofre alteração, já que o sistema de reação de deslocamento pode ser considerado adiabático, ou seja, o termo do coeficiente global de troca térmica é zerado e a equação simplificada é:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{Cp_g \cdot \rho_g \cdot u_s} \cdot [\rho_B (\Sigma (-\Delta H_i) \cdot r_i \cdot n_i)] \quad (3.38)$$

A cinética escolhida para compor a modelagem do reator de deslocamento foi a proposta por Hla et al. (2009) desenvolvida para o catalisador 1 (equação 2.26), considerando também o fator de correção para altas pressões.

$$r_{HTC1} = 10^{2.845} \cdot e^{\frac{-111}{RT}} \cdot p_{CO}^1 \cdot p_{H_2O}^0 \cdot p_{CO_2}^{-0.36} \cdot p_{H_2}^{-0.09} \cdot \left(1 - \frac{1}{K_e} \cdot \frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{H_2O}}\right) \cdot P^{0.5-P/250} \quad (3.39)$$

A constante de equilíbrio (K_e) utilizada na taxa de reação de reatores de deslocamento pode ser expressa por:

$$\ln(K_e) = \frac{5693,5}{T} + 1,077 \cdot \ln(T) + 5,44 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,125 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - \frac{49170}{T^2} - 13,148 \quad (3.40)$$

3.3 Parâmetros Necessários para o Desenvolvimento do Modelo

Para a resolução dos balanços de massa e energia, é necessário o cálculo de velocidade superficial, do fator de atrito e do coeficiente global de troca térmica. Da equação da continuidade, a velocidade superficial pode ser expressa como:

$$u_s = \frac{F_t \cdot R \cdot T}{A \cdot P} \quad (3.41)$$

O fator de atrito pode ser calculado através da equação de Ergun. O diâmetro equivalente para uma partícula de catalisador no formato de anel, d_p , e a porosidade do leito, ε , também devem ser calculados (ALVES, 2005).

$$f = \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \cdot \frac{1,74+150 \cdot (1-\varepsilon)}{Re} \quad (3.42)$$

$$\varepsilon = 0,38 + 0,073 \left[1 + \frac{\left(\frac{D_1}{d_p} - 2\right)^2}{\left(\frac{D_1}{d_p}\right)^2} \right] \quad (3.43)$$

$$d_p = 6 \cdot \left(\frac{V_p}{S_p} \right) \quad (3.44)$$

onde V_p é o volume de uma partícula de igual diâmetro [m^3] e S_p a área superficial para uma partícula de mesmo diâmetro e altura [m^2] (ANCHEYTA, 2013). Re é o número de Reynolds e pode ser calculado por:

$$Re = \frac{\rho_g \cdot d_p \cdot u_s}{\mu} \quad (3.45)$$

onde μ é a viscosidade do fluido [$kg/m \cdot h$].

As capacidades caloríficas dos reagentes e produtos envolvidos na reforma a vapor foram obtidas através da equação 3.46. Os parâmetros utilizados para o cálculo estão na Tabela 3.2. Os dados são válidos na faixa de temperatura de 298K até 1500K para o metano (YAWS, 1995).

$$C_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + E \cdot T^4 + F \cdot T^5 \quad [J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}]. \quad (3.46)$$

Tabela 3.2: Parâmetros para o cálculo do C_p . Fonte: Yaws (1995)

	A	B	C
CH ₄	42,6736172	-0,0905374407	0,000321091466
CO ₂	15,9522786	0,0975281129	-0,000112182742
CO	36,0225798	-0,0465318794	0,000108803967
H ₂ O	37,7853859	-0,0323168439	0,0000827308943
H ₂	13,9867154	0,0867323714	-0,000181899518
N ₂	21,2911083	0,0396443832	-0,0000745900679

Tabela 3.2: [Cont.]: Parâmetros para o cálculo do C_p . Fonte: Yaws (1995).

	D	E	F
CH ₄	-3,15106923	1,35886260	-2,20520904
CO ₂	0,767279908	-0,280198325	0,414707917
CO	-1,01512104	0,435185799	-0,707187576
H ₂ O	-0,707613718	0,283806347	-0,441167879
H ₂	1,77334589	-0,794413084	1,33489160
N ₂	0,760488847	-0,362401269	0,641996480

A viscosidade de cada componente das reações [μ_g] foi calculada conforme Yaws (1995):

$$\mu_g = A + B.T + C.T^2 \quad (3.47)$$

Sendo que os valores dos parâmetros A, B e C estão na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros para o cálculo da viscosidade [μ_g]. Fonte: Yaws (1995).

	A	B	C
CH ₄	3,8435	0,4011	-1,4303 x 10 ⁻⁴
CO ₂	11,336	4,9918 x 10 ⁻¹	-1,0876 x 10 ⁻⁴
CO	35,086	5,0651 x 10 ⁻¹	-1,3314 x 10 ⁻⁴
H ₂ O	-36,826	4,29 x 10 ⁻¹	-1,62 x 10 ⁻⁵
H ₂	27,758	2,12 x 10 ⁻¹	-3,28 x 10 ⁻⁵
N ₂	42,606	4,75 x 10 ⁻¹	-9,88 x 10 ⁻⁵

A viscosidade da mistura (μ_m) foi determinada pelo Método de Wilke (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987):

$$\mu_m = \Sigma \frac{y_i \cdot \mu_i}{\Sigma_{j=1}^n y_i \cdot \varphi_{ij}} \quad (3.48)$$

$$\varphi_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} + \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (3.49)$$

onde φ_{ij} é a viscosidade de i na mistura j, μ_i e μ_j são as viscosidades do componente i e j, respectivamente, M_i e M_j são as massas molares dos componentes i e j.

A condutividade térmica do componente j [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$] é:

$$\lambda_j = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (3.50)$$

Sendo que os valores dos parâmetros A, B e C estão na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Parâmetros para o cálculo da condutividade [λ]. Fonte: Yaws (1995).

	A	B	C
CH ₄	-0,00935	1,4028 x 10 ⁻⁴	3,3180 x 10 ⁻⁸
CO ₂	-0,01183	1,0174 x 10 ⁻⁴	-2,2242 x 10 ⁻⁸
CO	0,00150	8,2713 x 10 ⁻⁵	-1,9171 x 10 ⁻⁸
H ₂ O	0,00053	4,7093 x 10 ⁻⁵	4,9551 x 10 ⁻⁸
H ₂	0,03951	4,5918 x 10 ⁻⁴	-6,4933 x 10 ⁻⁸
N ₂	0,00309	7,593 x 10 ⁻⁵	-1,1014 x 10 ⁻⁸

A condutividade térmica da mistura (λ_m) foi determinada pela Equação de Wassiljeva e o parâmetro A_{ij} foi obtido da Modificação de Mason e Saxena (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987):

$$\lambda_m = \Sigma \frac{y_i \cdot \lambda_i}{\Sigma_{j=1}^n y_i \cdot A_{ij}} \quad (3.51)$$

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j} \right)^{1/2} + \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (3.52)$$

onde A_{ij} é a condutividade térmica de i na mistura j, λ_i e λ_j são as condutividades térmicas do componente i e j, respectivamente, M_i e M_j são as massas molares dos componentes i e j.

Capítulo 4 – Metodologia

Este capítulo apresenta como foi desenvolvido o presente trabalho. A modelagem do reator de reforma e reator de deslocamento foi desenvolvida e depois validada utilizando-se um estudo de caso. Os dados necessários para a simulação e características dos reatores e catalisadores foram coletados para que se simulassem os dois reatores. Através da modelagem e da simulação, foram desenvolvidas métricas de eficiência operacional para a unidade em estudo.

4.1 Configuração do Modelo

A metodologia utilizada neste trabalho envolveu o desenvolvimento de modelos matemáticos para os dois principais reatores presentes em uma unidade de geração de hidrogênio, envolvendo a escolha da cinética adequada para cada reação.

Com base no que há publicado sobre modelagem de reatores, o reator de reforma foi descrito baseado em um modelo pseudohomogêneo unidimensional em estado estacionário, incluindo balanço molar, balanço de energia e balanço de momento. No reator de reforma, cada um dos tubos presentes no interior no forno foi modelado como se fosse um reator de leito fixo individual, para isso, a carga total da unidade foi dividida proporcionalmente entre todos os tubos. Para compor o balanço molar a cinética escolhida que melhor representa as características do reator é a desenvolvida por Froment & Xu (1989a). O balanço de energia considera tanto a parte de transferência de calor da corrente de reação com o tubo quanto os calores de reação das três reações que ocorrem simultaneamente (3.27, 3.28 e 3.29).

Para o reator de deslocamento, foi também utilizada uma modelagem pseudomogênea unidimensional em estado estacionário com balanços molares, de energia e de momento. Neste caso, a transferência de calor é considerada negligenciável. A corrente de entrada do reator de deslocamento é o somatório da carga de saída de todos os tubos do forno reformador. A cinética escolhida que melhor representa as reações e o catalisador utilizado é empírica e baseada em Hla et al. (2009).

Ambas as modelagens foram desenvolvidas em linguagem modelica, utilizando o software OpenModelica. Além dos balanços molares, de energia e de momento de ambos os reatores, ainda foram implementados os cálculos de viscosidade e condutividade térmica variantes com a temperatura ao longo do comprimento do reator. Outras

informações que foram necessárias e calculadas para o correto funcionamento dos modelos já foram explicadas no Capítulo 3. Com os parâmetros necessários para o funcionamento do modelo, as vazões dos componentes de cada reação, bem como a temperatura e a pressão foram avaliadas ao longo do comprimento de cada reator.

4.2 Validação dos Modelos

A modelagem proposta para ambos os reatores foi simulada utilizando-se os dados provenientes de um estudo de caso escolhido com o intuito de se avaliar a eficiência da planta analisada. Para isso, foi utilizada como estudo de caso uma unidade de geração de hidrogênio. Os dados necessários como parâmetros de entrada para a simulação, como temperatura e composição da carga, foram selecionados dentro de um mesmo período. Além disso, os dados reais de planta dos produtos formados nos reatores, como composição e temperatura de saída dos reatores, também foram coletados a fim de se fazer um estudo comparativo entre simulação e dados reais. Outras características a cerca dos catalisadores e tamanhos dos reatores também são necessárias. Foi avaliada a qualidade dos dados e através de inspeção visual foram eliminados alguns pontos provenientes de paradas e partidas da planta.

A simulação da unidade de geração de hidrogênio foi realizada em python onde os modelos escritos em linguagem modelica são compilados através da interface FMU. Os dados selecionados do estudo de caso para o forno reformador são organizados em uma planilha .csv e importados no python. Para que a simulação aconteça, os parâmetros e composições iniciais devem ser informados aos modelos e, depois disso, a unidade é simulada ao longo do comprimento do reator. O mesmo acontece para o reator de deslocamento. O solver utilizado foi CVode (algoritmo para equações diferenciais ordinárias com método linear multi-passo BDF). Com os valores gerados pela simulação foi possível avaliar se os modelos foram capazes de representar bem a unidade em estudo.

4.3 Métrica de Desempenho Operacional

Através do desenvolvimento da modelagem e posterior simulação da unidade é possível avaliar a eficiência da unidade em estudo através do uso de métricas de eficiência operacional. O uso de métricas de eficiência operacional tem como objetivo verificar se o resultado apresentado na prática está condizente com a teoria, neste caso o modelo matemático e cinético utilizado, e ainda identificar pontos de melhoria da planta para que o resultado ideal seja alcançado. Com o uso da modelagem é possível de se avaliar o comportamento de diversas variáveis de processo e com os resultados da simulação pode ser feita a comparação entre o modelo e o real da planta.

A métrica desenvolvida é baseada na quantidade de hidrogênio produzida para a determinada quantidade de Gás Natural utilizada como matéria-prima da unidade, no caso do modelo expresso como metano, tanto para o reator de reforma quanto para o reator de deslocamento. Através da simulação da unidade com os modelos utilizados é possível obter a quantidade teórica de hidrogênio e dos outros componentes da reação para uma unidade de geração de hidrogênio teórica. Além das quantidades produzidas com determinada quantidade de carga para a unidade, também são obtidos os perfis de temperatura e pressão teóricos ao longo dos reatores. Com estas variáveis teóricas é possível se fazer a comparação com os valores reais de planta, comparação esta expressa na métrica desenvolvida. Para que se tenha informações das correntes de saída dos

reatores, como vazão, composição e temperatura, é que se faz necessário o uso da modelagem do sistema e conseqüentemente, se torna possível o cálculo da métrica.

Sendo assim, com o uso desta métrica é possível avaliar a eficiência operacional da unidade na produção de hidrogênio e caso haja déficit de produção, procurar identificar a sua razão. A métrica global proposta nesta dissertação para avaliar a unidade de geração de hidrogênio baseada na qualidade do modelo é definida como:

$$KPI_UGH = \frac{H_2 \text{ real}/GN \text{ carga}}{H_2 \text{ simulado}/GN \text{ carga}} \quad (4.1)$$

Aliada a métrica global, outras submétricas podem ser desenvolvidas a fim de se avaliar etapas do processo. Com isso, também foi avaliado a eficiência de cada reator separadamente através de suas submétricas, definidas como sendo os as vazões reais obtidas dos componentes das reações em comparação com os obtidos da simulação. No caso do reator de reforma expresso como eficiência na conversão do metano e no reator de deslocamento, eficiência na conversão do CO.

Além disso, foi avaliada também a recuperação obtida no sistema de purificação PSA, baseada na quantidade de hidrogênio puro produzido e quantidade desviada como gás de purga proveniente da não separação da unidade de purificação.

Essas métricas e a modelagem descritas podem ser desenvolvidas para outras unidades que se tenha o interesse do estudo. Para isso, os dados necessários da unidade devem ser avaliados e compilados a simulação, que então será realizada. Uma vez compilado os modelos e se eles não precisarem ser modificados, a simulação poderá ser rodada para qualquer conjunto de dados de forma rápida e fácil e a avaliação da eficiência da unidade se dará de forma ilustrativa através dos gráficos obtidos das métricas desenvolvidas.

Capítulo 5 – Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através da simulação do reator de reforma e reator de deslocamento utilizando-se os dados coletados do estudo de caso durante um período de 5 anos. Na sessão 5.1 é feita uma introdução com as características da unidade em estudo, dados coletados necessários para a simulação e as adequações necessárias no modelo. No item 5.2 é feita a validação com modelo com a avaliação das vazões dos componentes de interesse ao longo do reator, bem como temperatura e pressão. Além disso, os dados reais são comparados com os resultados da simulação e métricas de avaliação de eficiência da unidade propostas.

5.1 Estudo de Caso

De modo a avaliar o desenvolvimento dos modelos matemáticos propostos que possibilitam visualizar o comportamento da produção de hidrogênio, o presente trabalho terá como estudo de caso uma Unidade de Geração de Hidrogênio, de uma refinaria de petróleo localizada no estado do Rio Grande do Sul. A unidade opera com gás natural ou gás de refinaria. Compõem a unidade um reator de hidrodessulfurização, para pré-tratamento da carga, um forno reformador e um reator de deslocamento, além de permutadores, bombas, compressores e a unidade de purificação PSA com 6 vasos adsorventes. A unidade é ilustrada na Figura 5.1.

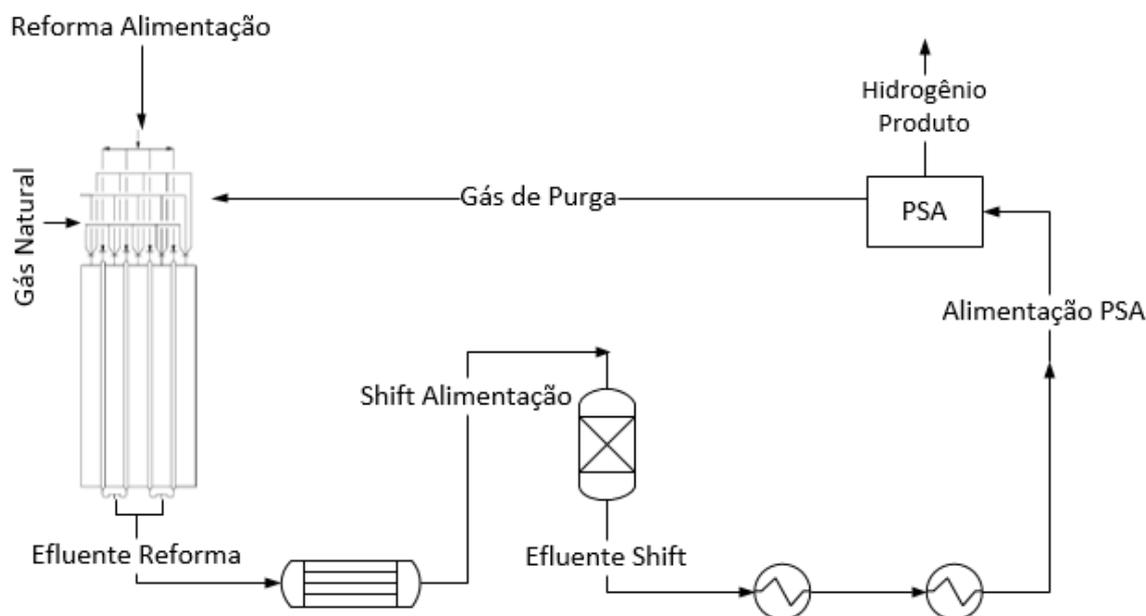


Figura 5.1: Esquema da unidade de geração de hidrogênio utilizada neste estudo de caso.

Conforme descrito na sessão 3.1.1, a cinética escolhida para modelar a reação de reforma é baseada na reforma apenas do metano, conforme a maioria das literaturas estudadas. Portanto, neste trabalho pelo fato de a carga real da UGH estudada ser gás natural foi proposta uma compensação nas cargas de metano e hidrogênio, a fim de se adicionar a presença dos outros hidrocarbonetos presentes no gás natural, e relacioná-los com o metano na cinética escolhida.

Por exemplo, para o caso do etano, o mesmo pode ser convertido em metano e hidrogênio, como se fosse realizado um balanço atômico:



Assim sendo, foi considerado que a quantidade em mols de etano entrando no reformador seria contabilizada como metano seguindo a mesma cinética (FROMENT; XU, 1989a), sendo que um mol de etano é transformado em 2 mols de metano e um mol de hidrogênio é então descontado da vazão molar de entrada deste composto. O desenvolvimento detalhado do fator equivalente para este e outros hidrocarbonetos encontra-se no Apêndice A.

5.1.1 Coleta de Dados

Para que a unidade da refinaria pudesse ser simulada, foram coletados dados de processo e análises laboratoriais de determinados pontos da planta. Os dados utilizados foram da última campanha do reformador, totalizando 6 anos de operação. Para o reator de deslocamento foram utilizados os dados de igual período da campanha do reformador, sendo que o reator de deslocamento, já vinha em operação por 5 anos.

Os dados de processo foram obtidos diariamente durante o período avaliado, sendo fornecido uma média diária e as variáveis coletadas podem ser observadas na Tabela 5.1. Já os dados obtidos através de medidas laboratoriais, que estão listados na Tabela 5.2, não apresentam a mesma frequência, ou seja, as composições do processo que são analisadas

por cromatografia são realizadas uma vez por semana e esporadicamente em períodos mais curtos em razão da evolução e problemas que possam vir a ocorrer durante o processo. Sendo assim, foi feita uma triagem e escolhidos somente os dias que apresentavam todas estas dados listados, ou seja, foi obtido um total de 212 pontos (dias) com todas as medições das variáveis abaixo. Dentre estes 212 pontos foram identificados 16 outliers que foram excluídos do conjunto de análise, totalizando assim um conjunto com 196 pontos. Além dos valores de temperatura de entrada e saída do reator de deslocamento, dentro do reator há quatro termopares dispostos ao longo do comprimento que medem a temperatura em mais quatro níveis, estas informações foram utilizadas para avaliar a desativação. Como a temperatura do último nível dentro do reator (quase no final do leito) foi informada como sendo mais confiável, esta foi considerada a temperatura de saída do reator de deslocamento.

Tabela 5.1: Variáveis de Processo utilizadas

Dados de Processo
Forno Reformador
Vazão de entrada de Gás Natural
Vazão de entrada de Hidrogênio
Vazão de entrada de Vapor
Temperatura de entrada
Pressão de entrada
Temperatura de saída
Pressão de saída
Deslocamento
Temperatura de entrada
Pressão de entrada
Temperatura de saída
Delta de Pressão
PSA
Vazão de Gás de Purga
Vazão de Hidrogênio Produto

Tabela 5.2: Variáveis de Laboratório utilizadas

Dados de Laboratório
Composição do Gás Natural
Massa molar média da Vazão de saída do Reformador
Composição de saída do Forno Reformador
Massa molar média da Vazão de saída do Deslocamento
Composição de saída do Reator de Deslocamento
Composição do Gás de Purga

Além dos dados citados acima para a simulação, também foram obtidas informações necessárias acerca dos catalisadores utilizados nos dois reatores (formato, tamanho e densidade), dimensão do reator de deslocamento e diâmetro, quantidade e comprimento dos tubos que compõem o reator de reforma. No reator de deslocamento é utilizado um catalisador de formato cilíndrico cuja composição é ferro, cromo e cobre. Nos tubos

reformadores são utilizados dois tipos de catalisador, um catalisador de topo, nos metros iniciais do reator e outro de fundo no restante cuja composição não foi fornecida.

5.2 Resultado da Simulação

5.2.1 Validação do Modelo

Simulação do Forno Reformador:

O forno reformador da unidade que compõe o estudo de caso foi simulado utilizando como carga o gás natural e sua devida composição, além dos dados de temperatura e pressão de entrada.

Cada tubo reformador foi simulado como um reator individual, apresentando ao longo do seu comprimento dois tipos de catalisadores. O catalisador de topo preenche 40% iniciais do comprimento do reator e o catalisador de fundo o restante correspondente aos 60%. Sendo assim, a simulação do reformador foi realizada em duas etapas, a inicial usando o catalisador de topo e suas características e a vazão de entrada da unidade dividida pelo número de tubos existente e a segunda etapa com o catalisador de fundo e suas características e como vazão de entrada a saída da simulação, usando o catalisador de topo, anterior em cada tubo. A Figura 5.2 ilustra como foi realizada a simulação.

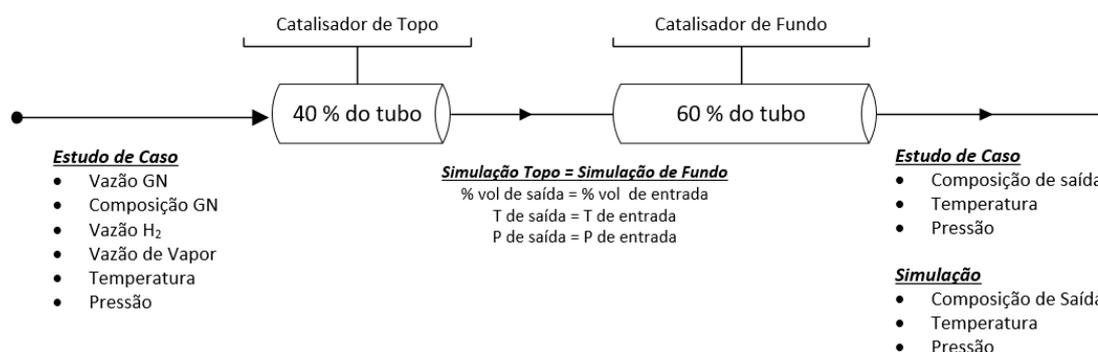
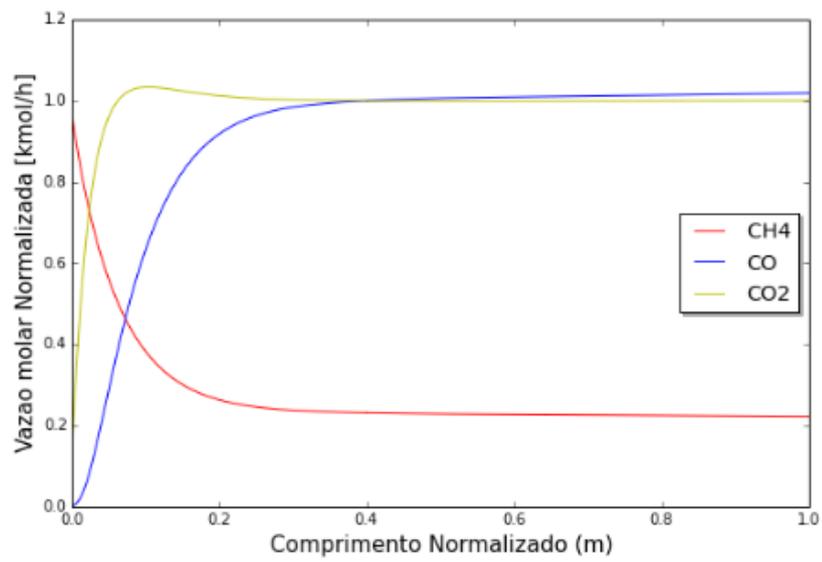


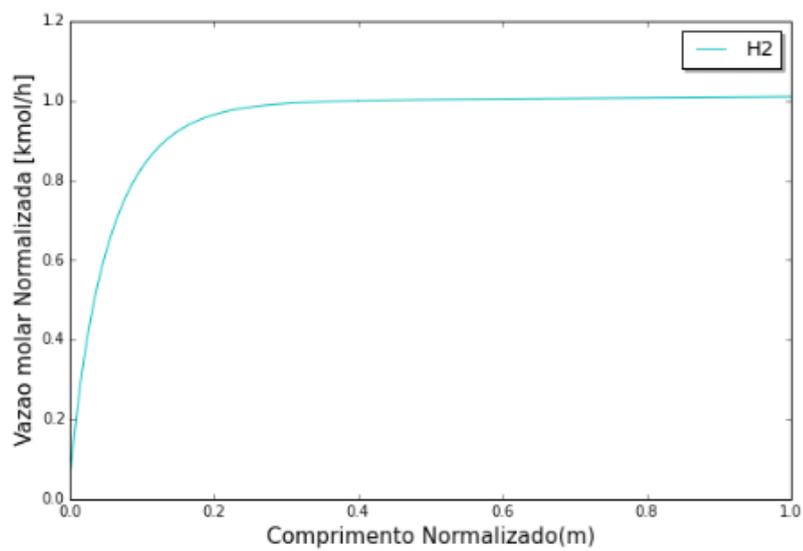
Figura 5.2: Esquema da simulação e dados utilizados para o reformador.

Os gráficos apresentados nas Figura 5.3 e Figura 5.4 representam a simulação realizada para um único ponto (o último ponto utilizado do estudo de caso), de forma a ilustrar o comportamento das vazões dos componentes presentes na reação, da temperatura e da pressão ao longo do comprimento do tubo reformador. O comportamento observado do consumo dos reagentes e produção do hidrogênio, além do perfil de temperatura e pressão é semelhante aos resultados obtidos com a simulação feita no estudo de Froment and Xu (1989b) Froment and Xu utilizando dados teóricos, o que se leva a concluir que a implementação do modelo foi realizada corretamente. Os gráficos foram normalizados utilizando-se como base os valores iniciais.

a)



b)



(c)

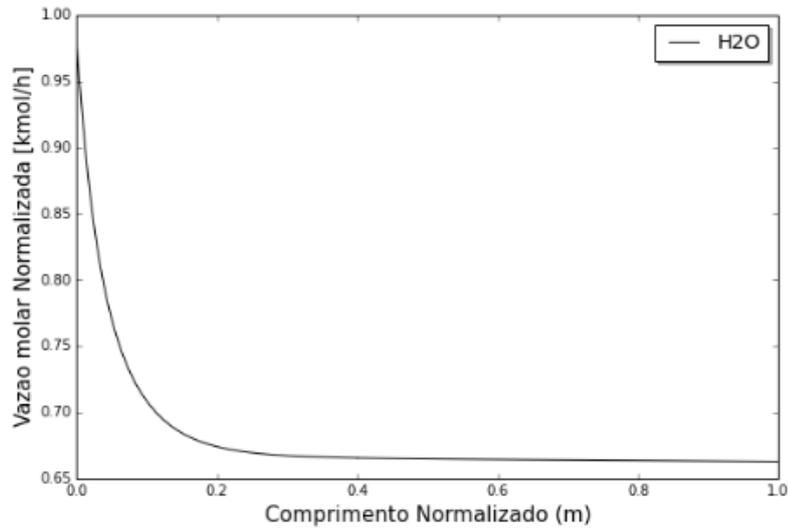
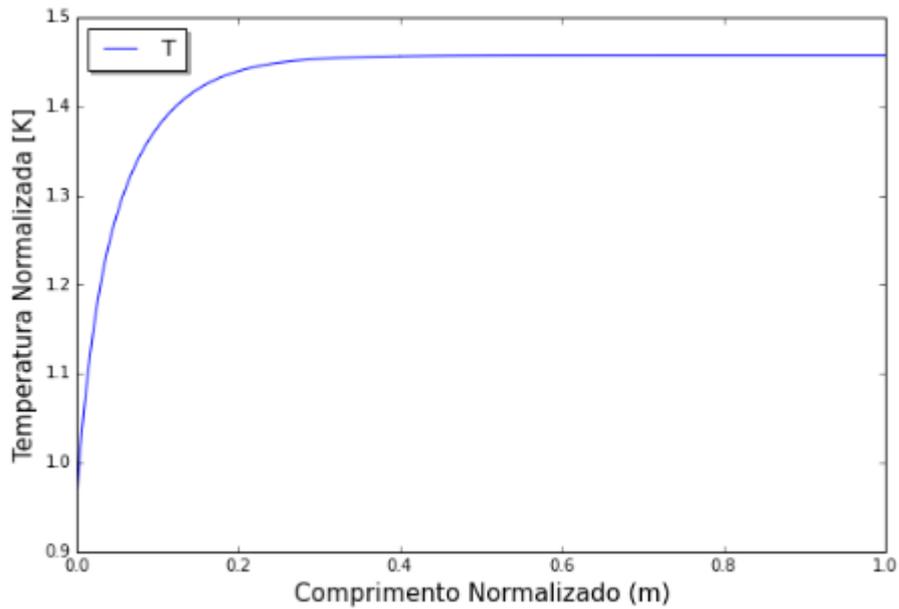


Figura 5.3: Simulação de um ponto da unidade do estudo de caso para o reator de reforma. a) Variação da vazão de CH₄, CO₂ e CO ao longo do comprimento do tubo reformador. b) Variação da vazão de H₂ ao longo do comprimento do tubo reformador. c) Variação da vazão de vapor ao longo do comprimento do tubo reformador.

a)



b)

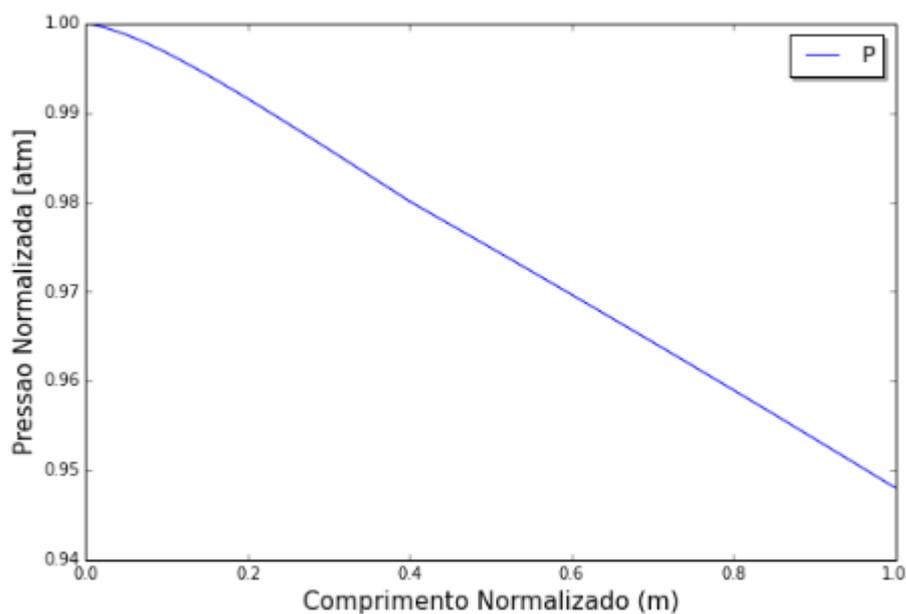
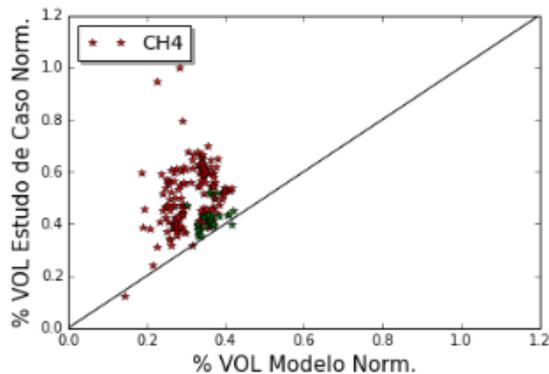


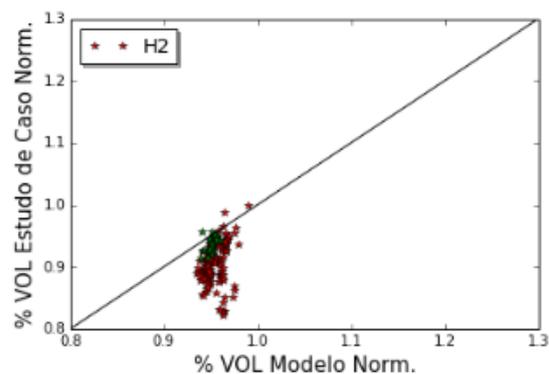
Figura 5.4: Simulação de um ponto da unidade do estudo de caso para o reator de reforma. a) Variação Temperatura ao longo do comprimento do tubo reformador. b) Variação da Pressão ao longo do comprimento do tubo reformador.

A Figura 5.5 mostra a relação dos percentuais volumétricos simulado e real da corrente de saída do forno reformador para os componentes presentes nas reações. Somente os gráficos do metano e hidrogênio estão exemplificados na Figura 5.5 por serem os de maior relevância no estudo do forno reformador, os demais estão no Apêndice B. Os valores foram normalizados utilizando-se o maior valor de conversão de cada componente no estudo de caso e o maior valor de carga de alimentação de Gás Natural.

a)



b)



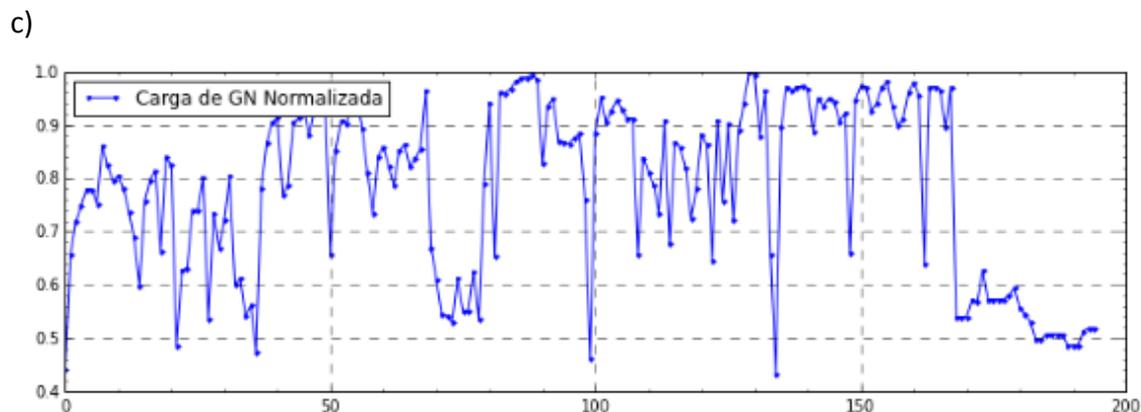


Figura 5.5: a) Relação do percentual volumétrico simuldo com o real do conjunto total dos dados para o metano. b) Relação do percentual volumétrico simuldo com o real do conjunto total dos dados para o hidrogênio no reformador. c) A variação da carga de gás natural na entrada do forno reformado.

Com base na Figura 5.5, pode-se concluir que a etapa de reforma a vapor simulada é mais eficiente do que a reação que ocorre na prática no estudo de caso. Isso porque, os percentuais volumétricos na corrente de saída do reformador gerados pelo modelo são menores (para metano) e maiores (para o hidrogênio) que os obtidos na planta real, ou seja, na corrente de saída há menos teor de metano e mais de hidrogênio no modelo, o que significa que houve maior conversão no reator, formando mais do produto de interesse. De acordo com Do Brasil et al. (2012) o percentual volumétrico de saída de hidrogênio no forno reformado é de aproximadamente 74% e o de metano, 3%. Nota-se que mais para o final da campanha, a unidade começou a operar com 50% da sua carga nominal e com valores mais estáveis (Figura 5.5 c), este período corresponde aos percentuais volumétricos de metano e hidrogênio identificados com a cor verde (Figura 5.5 a e b). Estes percentuais estão bem aderentes ao modelo, ou seja, o modelo se torna mais representativo quando a unidade está operando com carga mais baixa.

Tabela 5.3: Erro relativo médio das medidas de temperatura, pressão e percentuais volumétricos do estudo de caso com relação aos valores simulados na corrente de saída do forno reformador.

	Erro relativo
Temperatura	2,1 %
Pressão	3,9 %
CH ₄	31,8 %
H ₂	5,0 %
CO	10,8 %
CO ₂	10,7 %

Em relação aos erros relativos médios apresentados na Tabela 5.3, pode-se observar que o maior erro relativo médio encontrado é para a conversão do metano, que pode ser visualmente observado na Figura 5.5. Esses maiores desvios encontrados podem ser

associados a períodos de ineficiência da planta, mostrando que modelo representa bem a unidade e que ainda fornece uma conversão maior de metano que na prática. Pode estar associado também a erros de medição das variáveis utilizadas na simulação e à utilização da média diária dessas variáveis, o que não representa totalmente a produção. Além disso, os erros encontrados podem estar relacionados ao modelo escolhido, devido ao fato de não se considerar a desativação ao longo do leito e da utilização do valor da temperatura da parede no balanço de energia, que foi representado como um valor constante para todos os tubos e em todas as partes do mesmo, o que se sabe que é uma fonte de erro.

A Figura 5.6 ilustra melhor a comparação entre a conversão do metano. Observa-se que mais para o final da campanha os dados gerados pela simulação estão mais próximos do real. Neste período a planta estava operando com carga mais baixa (50% da nominal) e estável. Pode-se concluir que operar com uma carga mais baixa e estável faz com o modelo represente melhor a unidade. A média da conversão teórica do metano é de 81% com desvio padrão de 2,48.

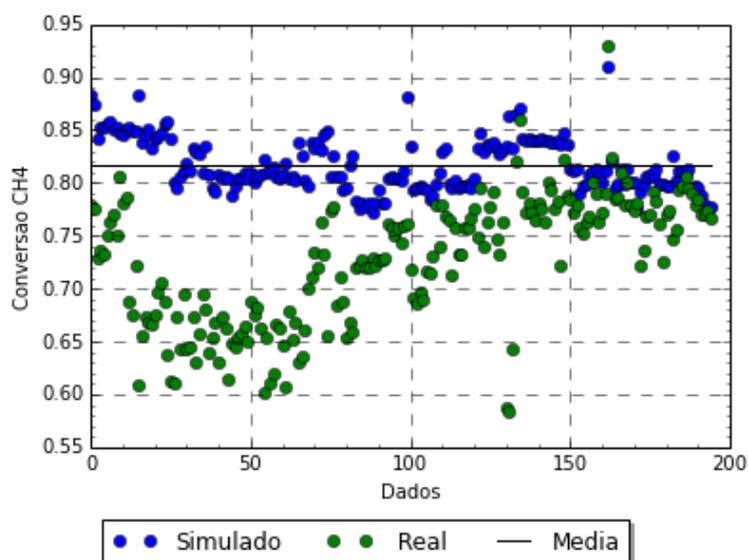


Figura 5.6: Comparação da conversão de metano do simulado com o estudo de caso, para o forno reformador.

A Figura 5.13 5.7 representa os valores de saída para a variável temperatura do reator de reforma e os valores simulados para a mesma variável, normalizados pelos respectivos valores máximos. É possível observar que há mínima variação na temperatura simulada já os valores reais são mais dispersos e estão compreendidos em um intervalo amplo. Observa-se que há períodos consideráveis onde a temperatura real está contínua e próxima da simulada, o que justifica o erro relativo baixo de 2%.

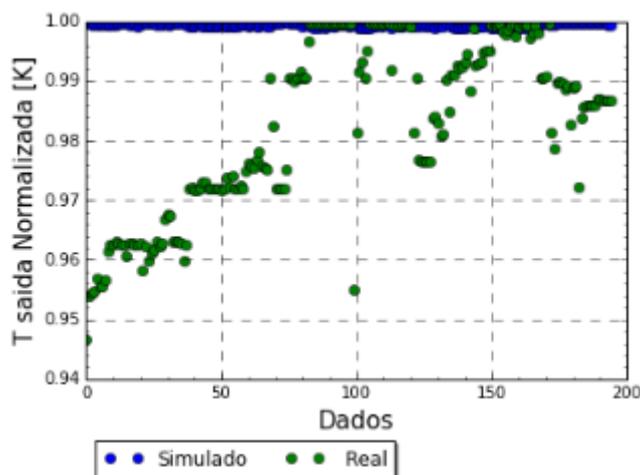


Figura 5.7: Comparação da temperatura normalizada de saída simulada e do estudo de caso, para o forno reformador.

A efetividade pode ser adicionada a modelagem do sistema e incluída para cada uma das três reações na reforma, conforme Apêndice D. A difusividade efetiva utilizada no cálculo do fator de efetividade pe baseada na difusividade molecular e de Knudsen, sendo esta a que mais contribui para a influência do tamanho da partícula de catalisador frente a difusão. Conforme a literatura, na maior parte dos casos, o catalisador de reforma a vapor é suportado em alfa alumina, o que caracteriza um tamanho grande dos poros do catalisador, ou seja, neste caso a efetividade não é um parâmetro que irá alterar o rendimento da reação nem fornecer melhores valores para o modelo simulado. Caso o suporte do catalisador seja outro, o cálculo da difusividade e efetividade podem ser feitos conforme o Apêndice D.

Simulação do Reator de Deslocamento:

A simulação do reator de deslocamento foi realizada utilizando os mesmos procedimentos e métodos do forno reformador em todos os 196 pontos da campanha. Como carga do reator de deslocamento foram utilizados os dados de composição da saída do forno reformador fornecidos pelo estudo de caso, somando-se a carga de todos os tubos, e não os valores simulados no item anterior, bem como os dados de pressão e temperatura de entrada.

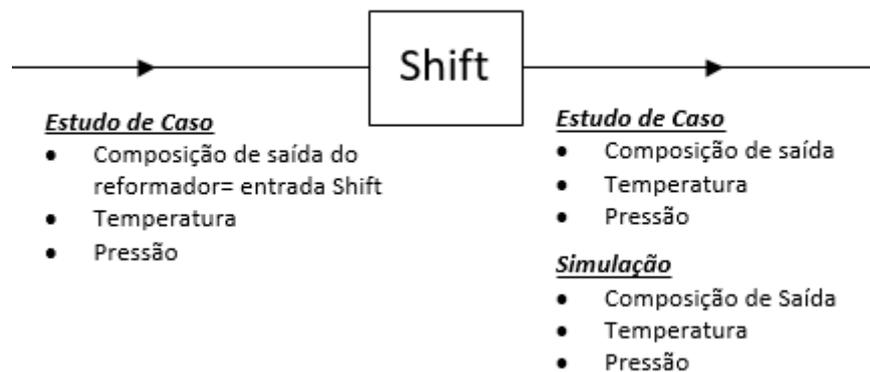
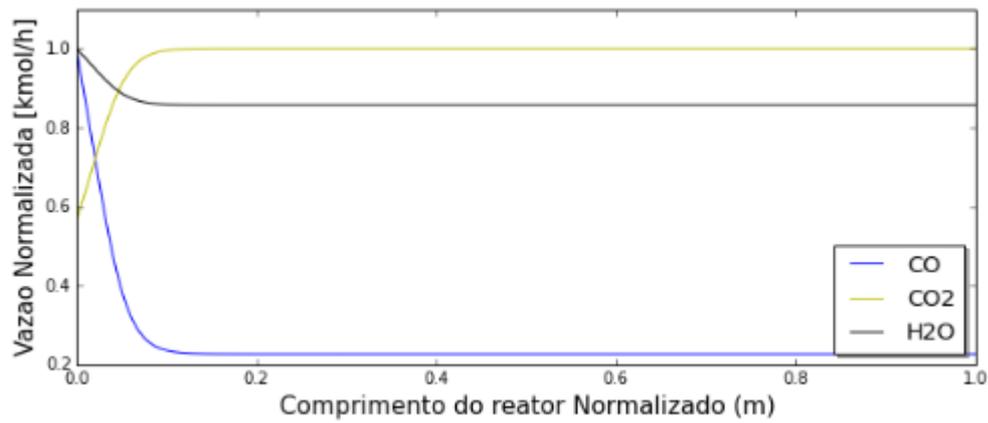


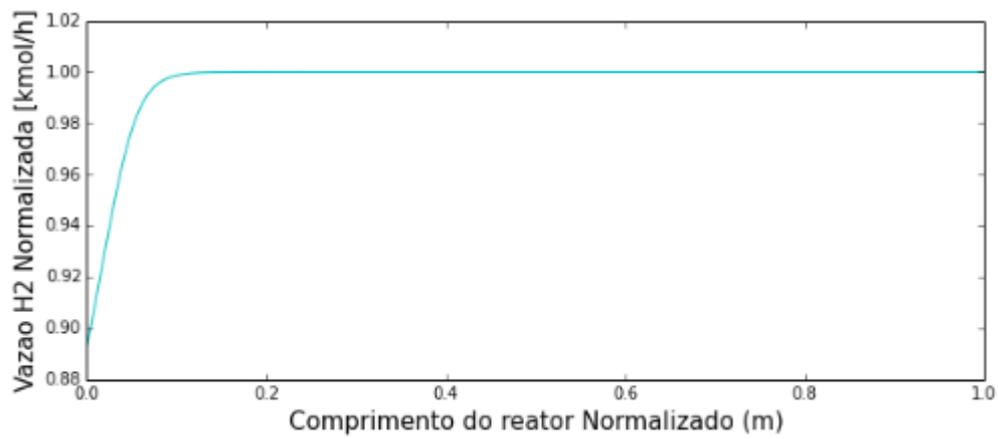
Figura 5.8: Esquema da simulação e dados utilizados para o reator de deslocamento.

De acordo com os dados fornecidos do estudo de caso, a queda de pressão é menor do que 0,05 atm, fazendo com que fosse assumida pressão constante ao longo do reator de deslocamento. Conforme se observa na Figura 5.9, a reação de deslocamento é somente uma reação onde parte do monóxido de carbono, que não reagiu na reação de reforma, se transforma em dióxido de carbono produzindo ainda mais hidrogênio, produto principal da unidade. A temperatura aumenta ao longo do reator visto que a reação de deslocamento é exotérmica. Observa-se que a através deste modelo escolhido, a reação ocorre somente na parte inicial do leito. Podemos considerar assim, que a reação ocorre nesta porção inicial e vai avançando ao longo do reator com o passar do tempo, devido a desativação que pode ocorrer. Os valores utilizados nos gráficos 5.9 foram normalizados utilizando-se os valores iniciais de vazão e temperatura.

a)



b)



c)

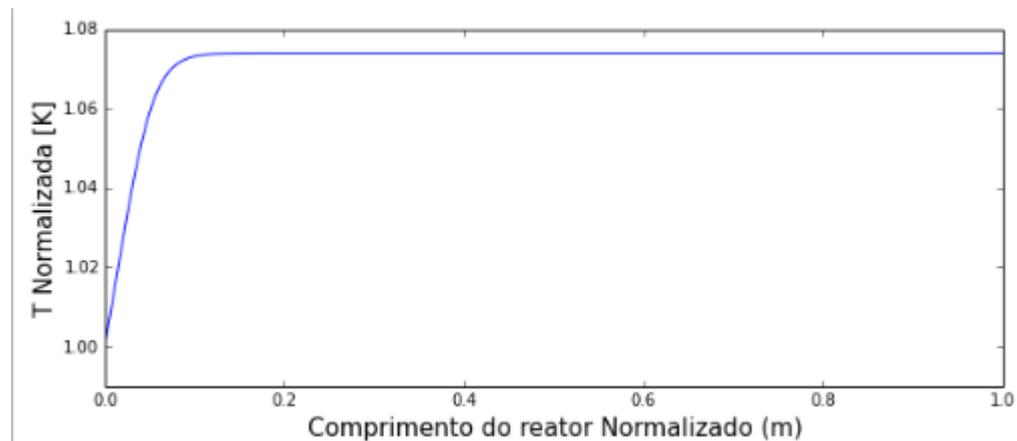


Figura 5.9: Simulação de um ponto da unidade do estudo de caso para o reator de deslocamento. a) Variação da vazão de CO₂, CO e vapor ao longo do comprimento do tubo reformador. b) Variação da temperatura ao longo do comprimento do tubo reformador.

A Figura 5.10 mostra a relação dos percentuais volumétricos na corrente de saída do reator de deslocamento dos componentes presentes nas reações obtidos pelo modelo com os fornecidos para o estudo de caso. Somente os gráficos do monóxido de carbono e hidrogênio estão exemplificados por serem os de maior relevância no estudo da reação de deslocamento, os demais estão no Apêndice C. Os valores dos percentuais foram normalizados utilizando-se o máximo valor de conversão do estudo de caso para cada componente.

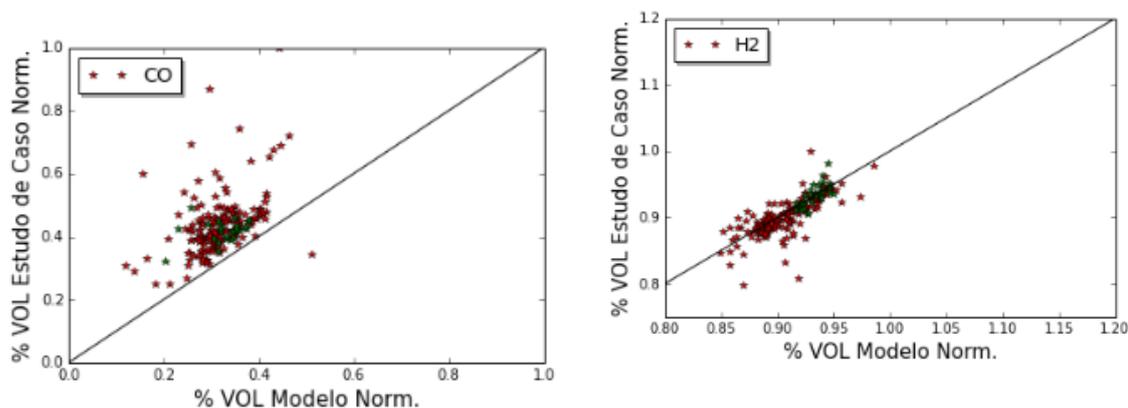


Figura 5.10: Relação do percentual volumétrico de saída simulado com o real do conjunto total dos dados, para o CO e hidrogênio no reator de deslocamento.

Com base na Figura 5.10, pode-se concluir que a reação simulada utilizando o modelo matemático é mais eficiente do que a reação que ocorre na prática no estudo de caso. Isso porque na corrente de saída simulada se observa maior percentual em volume de hidrogênio e menor quantidade de CO. A mesma relação da Figura 5.5 foi feita para o reator de shift. Os pontos verdes na Figura 5.10 correspondem aos dados de quando a unidade estava operando com 50% da carga nominal no reformador. Neste período, se observa uma maior aderência dos pontos ao modelo e uma maior conversão de hidrogênio.

Tabela 5.4: Erro relativo médio das medidas de temperatura, pressão e percentuais volumétricos reais com relação aos valores simulados na corrente de saída do forno reformador.

	Erro relativo
Temperatura	1,2 %
H ₂	1,4 %
CO	26,6 %
CO ₂	6,6 %

Em relação aos erros relativos médios apresentados na Tabela 5.4, o maior erro relativo médio encontrado foi para o teor de CO na corrente de saída, e este desvio pode estar associado aos períodos de ineficiência da planta, sendo que pelos valores obtidos há uma maior conversão de CO do que na realidade de operação da planta. Como no reator de reforma, esses erros também podem estar associados a erros de medição das variáveis ou ainda a escolha do modelo, que por ser empírica baseada em dados experimentais, pode não representar tal e qual a realidade do reator.

A Figura 5.15 ilustra a comparação entre a conversão do monóxido de carbono predita pelo modelo e a real, obtida na unidade estudada. Observa-se que somente no início da campanha o desvio entre os percentuais obtidos é maior, sendo que neste período a vazão de CO que entra no reator de deslocamento está mais elevada que a média e menos estável. Estes valores obtidos de conversão estão de acordo com o explicado no item 2.1, onde a literatura apresenta como conversão de CO para o reator de shift entre 80-90% do residual. A média da conversão de monóxido de carbono simulado é de 82% com desvio padrão de 2,36.

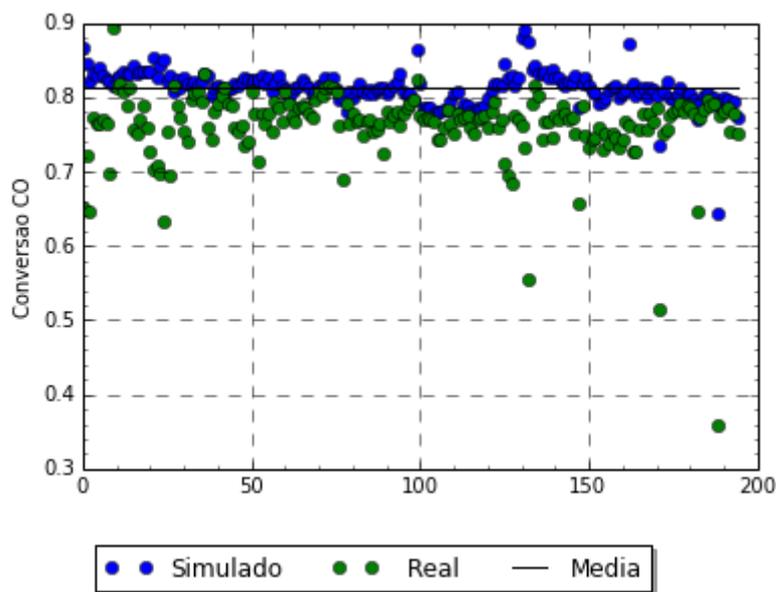


Figura 5.11: Comparação conversão de CO simulado com o estudo de caso, para o reator de deslocamento.

A Figura 5.12 representa os valores de saída para a variável temperatura do reator de deslocamento e os valores simulados para a mesma variável, normalizada baseada na temperatura máxima no período. É possível verificar que os pontos simulados estão bem ajustados aos pontos reais apesar da dispersão dos dados, o que pode ser comprovado com o baixo percentual de erro relativo entre as medidas, em torno de 1,2%.

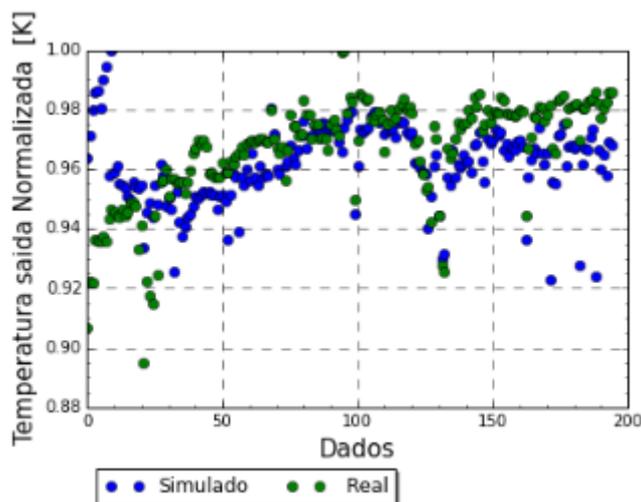


Figura 5.12: Comparação da temperatura normalizada de saída simulada e do estudo de caso, para o reator de deslocamento.

5.2.2 Desativação

A desativação do catalisador também foi avaliada tanto no reator de deslocamento quanto no reator de reforma para buscar justificativas que pudessem ser associadas as diferenças entre o simulado e real. Foi proposto uma taxa de desativação linear no formato $a * t + 1$, onde t é tempo desde o início da campanha de cada dado utilizado. Este termo foi incorporado à taxa de reação nos modelos cinéticos utilizados. O parâmetro a foi estimado se utilizando *minimize_scalar* do pacote *scipy* do *python* e os dados fornecidos do estudo de caso. A função objetivo foi baseada na diferença de temperatura (temperatura do nível 4 menos a temperatura de entrada) do reator entre o real e o simulado e a restrição imposta era de que o parâmetro fosse negativo e com valor bem próximo de zero, o que tornava o sistema estável. Como a duração da campanha foi de aproximadamente 6 anos, a variável t da função linear variou de 0 a 2177 dias. A otimização encontrou um valor de $a = -6,11 \times 10^{-5} [\frac{1}{dia}]$, porém a taxa de reação de deslocamento é muito baixa e ocorre preferencialmente no início do reator, o que faz com que o valor de desativação encontrado não seja suficiente para impactar significativamente nos valores obtidos da simulação do modelo. Este mesmo comportamento foi observado no reator de reforma, onde este mesmo ajuste foi proposto e considerando os dados fornecidos, não alterou significativamente os valores obtidos da simulação com os modelos. Na literatura não foram encontrados trabalhos onde tenha sido considerada a desativação ou proposto um modelo para avaliar tal comportamento na reação de reforma. Já na reação de deslocamento, conforme citado no item 2.3.2, foi encontrado um trabalho que propôs uma desativação com comportamento hiperbólico. Este tipo de desativação não foi testado no presente trabalho visto que não alteraria o comportamento da reação, pois o que está limitando a influência da desativação é o baixo valor da taxa de reação de deslocamento e não o modelo adotado de desativação.

Outro aspecto observado é que, como a reação de deslocamento ocorre bem no início do reator de acordo com o perfil observado, é possível que com o passar do tempo o leito vai se deslocando, ou seja, a medida que vai ocorrendo a desativação das primeiras porções do reator, a reação vai sendo efetivada nas porções posteriores onde o catalisador poderia ser considerado novo. Isso justifica o fato de que não foi encontrado um fator de ajuste capaz de prever a desativação a partir dos dados reais de planta. Deve ser levado em conta o fato de que no período cujos dados foram coletados, o reator de reforma iniciava a sua campanha, porém o reator de shift já está em operação por 5 anos. Durante o período então analisado, de mais 6 anos, nota-se que a temperatura de entrada é uma variável manipulada para que o efeito da desativação do leito possa ser desprezado. Isso se observa na Figura 5.13 onde se percebe que há um aumento da temperatura de entrada do reator ao longo dos dados coletados. O perfil de temperatura é praticamente o mesmo ao longo do período de coleta de dados e se observa que ao longo do tempo a diferença de temperatura dentro do reator (entre os termopares 1 e 2) aumenta. As temperaturas nos níveis dos 4 termopares foram normalizadas pela máxima temperatura de entrada.

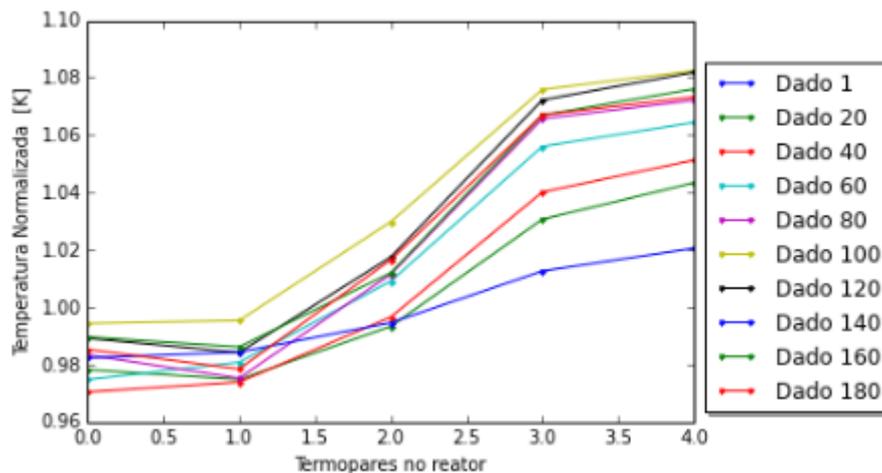


Figura 5.13: Evolução da temperatura normalizada ao longo do reator para pontos selecionados.

Partindo-se da hipótese que a reação vai avançando no leito a medida que vai sofrendo desativação, a diferença de temperatura entre os pontos dentro do reator também deve ser analisado. O comportamento que deveria ser observado é que ao passar do tempo um delta de energia maior nas porções finais do reator deveria existir, representando que a reação estaria ocorrendo mais naquela região. A Figura 5.14 mostra as diferenças de temperatura de cada termopar com a temperatura de entrada normalizada pelo máximo valor. A curva azul deveria ter um crescimento ao longo do tempo, indicando esse comportamento e a curva vermelha e verde deveriam decrescer ao longo do tempo, porém não é o que se observa. O que se pode justificar é que a temperatura de entrada é uma variável manipulada e vai sendo alterada ao passar do tempo para compensar o fator da desativação e não se pode identificar com certeza esse comportamento do avanço da reação através da Figura 5.14.

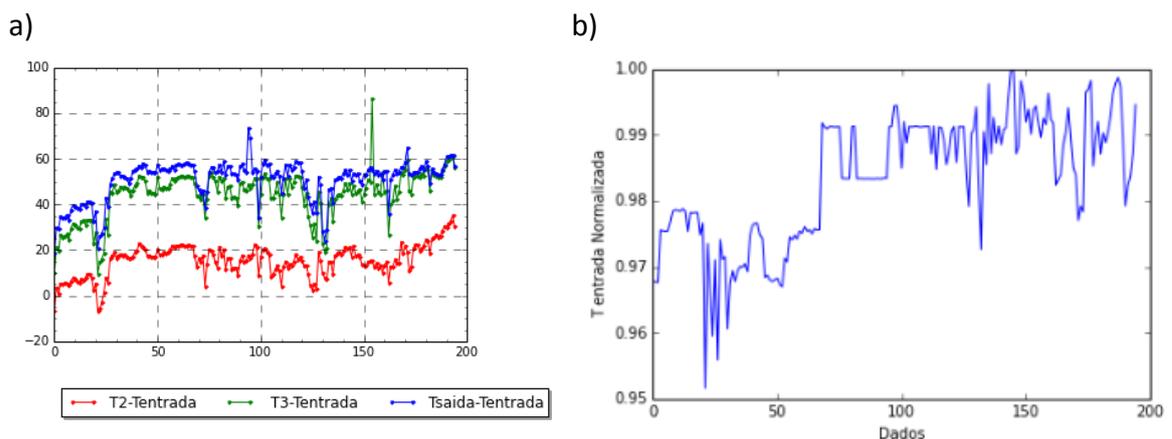


Figura 5.14: a) Diferenças de temperatura nos níveis do reator de deslocamento. b) Temperatura de entrada no reator de deslocamento ao longo dos dados.

5.2.3 Métricas de Eficiência

A métrica global de eficiência proposta é baseada na quantidade de hidrogênio produzido no final da reação de deslocamento em relação à quantidade de gás natural utilizada como carga da unidade. Essa métrica nos permite avaliar a eficiência da unidade como um todo.

O primeiro gráfico apresentado na Figura 5.15 mostra a os dados utilizados para o cálculo da métrica principal (equação 4.1), obtida para os todos os dados do estudo de caso, sendo a razão entre a vazão de hidrogênio produzido na saída do reator de deslocamento e a vazão de gás natural como carga do forno reformador. O segundo gráfico apresenta somente a carga normalizada, pelo máximo valor de vazão, de gás natural do forno reformador com a função de se avaliar o comportamento dos dados em relação à variação da carga da unidade.

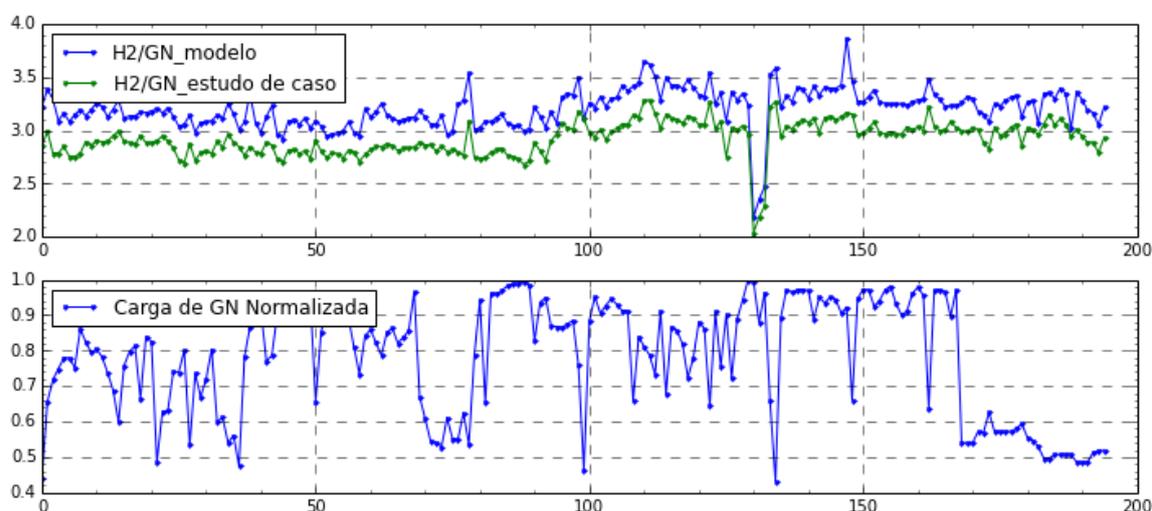


Figura 5.15: Parâmetros avaliados na métrica desenvolvida para avaliação da UGH.

A Figura 5.16 apresenta a métrica global calculada. Pode-se observar que através deste parâmetro a eficiência da unidade pode ser avaliada e mensurada. Conclui-se que a simulação realizada com os dados do estudo de caso e os modelos matemáticos desenvolvidos para os reatores se mostrou mais eficiente que a realidade da última campanha da UGH do referido estudo de caso. Considerando que a produção de hidrogênio pelo modelo seria o ideal, pode-se avaliar a eficiência da unidade como um todo através da vazão de saída no reator de deslocamento. Como se observa na Figura 5.16, a métrica média obtida dos dados foi de, aproximadamente, 91 % com desvio padrão de 2,03 %.

A métrica obtida pode ser representada pela equação 4.1:

$$KPI_UGH = \frac{H_2 \text{ real}/GN \text{ carga}}{H_2 \text{ simulado}/GN \text{ carga}} \quad (4.1)$$

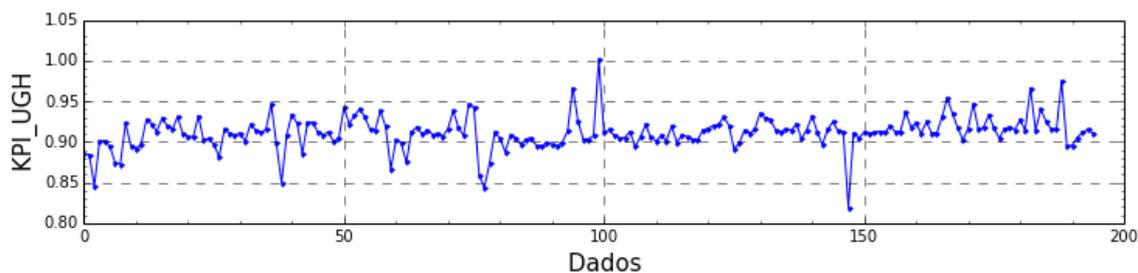


Figura 5.16: Métrica global desenvolvida para a UGH.

Além desta métrica global, foi avaliada a eficiência de cada um dos reatores separadamente baseado no consumo do seu principal reagente. Para o reator de reforma foi avaliado e comparado o consumo de metano que ocorreu na simulação com os dados fornecidos do estudo de caso. A Figura 5.17 mostra a eficiência observada para o conjunto de pontos em análise. Pode-se observar que mais para o final da campanha se conseguiu uma operação mais estável da planta e conseqüentemente uma maior conversão do metano em CO_2 e hidrogênio e isto tem relação com a carga da unidade que se manteve estável e mais baixa (entre 4000 e 6000 kmol/h de gás natural). Isso vai ao encontro do que foi citado no item 2.6, onde a carga muitas vezes limita a eficiência de operação. A eficiência média obtida para o conjunto de dados foi de 89 % aproximadamente com desvio padrão de 7,5 %.

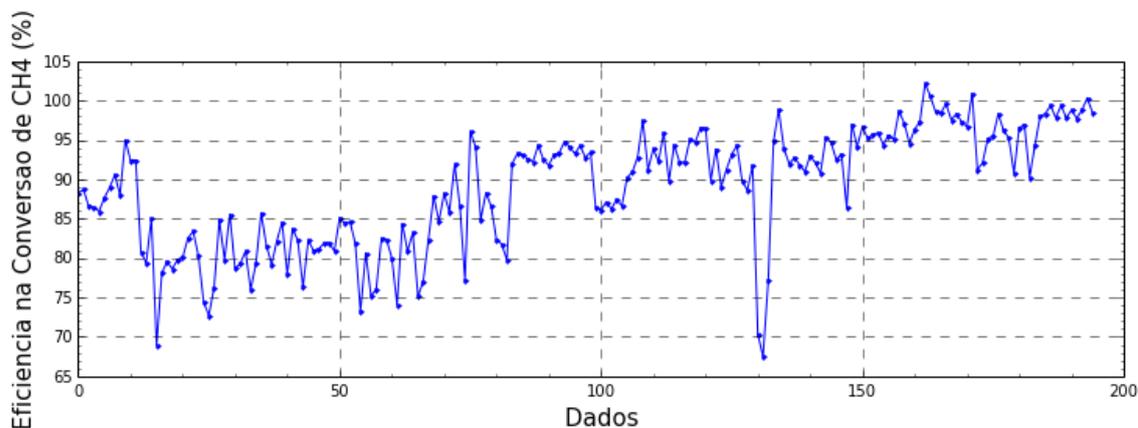


Figura 5.17: Eficiência na conversão de metano no reator de reforma.

Para o reator de deslocamento a avaliação foi feita a partir do consumo do monóxido de carbono no reator. A eficiência obtida se comparando a quantidade de CO consumida pelo modelo na simulação e o fornecido no estudo de caso pode ser observado na Figura 5.18. No reator de deslocamento se observa que a variação da eficiência é menor, sendo assim, os dados simulados estão mais ajustados aos utilizados do estudo de caso. A eficiência média na conversão de CO foi de 91 % para o conjunto de dados, com desvio padrão de 6,1 %.

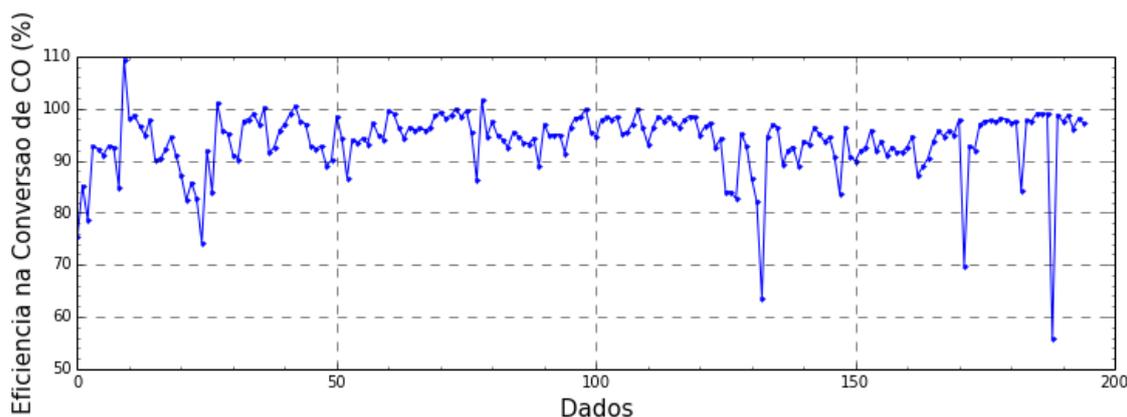


Figura 5.18: Eficiência na conversão de CO no reator de deslocamento.

Recuperação da PSA:

Outro ponto relevante da Unidade de Geração de Hidrogênio é a etapa da purificação do produto final de interesse, o hidrogênio. A PSA tem como objetivo fornecer hidrogênio com pureza de 99,99%. Com os dados fornecidos pelo estudo de caso de vazão de gás de purga e composição, foi possível avaliar a eficiência da PSA no sistema. Todo o hidrogênio produzido na reforma e na reação de deslocamento passam pelo PSA, onde se formam duas correntes, a de hidrogênio produto puro e a corrente de gás de purga. Nesta última, além dos componentes que não reagiram completamente nas etapas anteriores como o metano, dióxido de carbono, monóxido de carbono e o nitrogênio, há ainda certa quantidade de hidrogênio, que ao invés de ser separado na PSA e transformado em produto com valor agregado, retorna ao processo para queima nos fornos.

A Figura 5.19 mostra a eficiência obtida na PSA durante a campanha em análise do estudo de caso. Para que se pudesse fazer uma comparação da variação da eficiência com a variação da carga da unidade, o gráfico da mesma foi colocado como referência logo abaixo. A recuperação média da PSA para o conjunto estudado foi de aproximadamente 83 % com desvio padrão de 2,73 %.

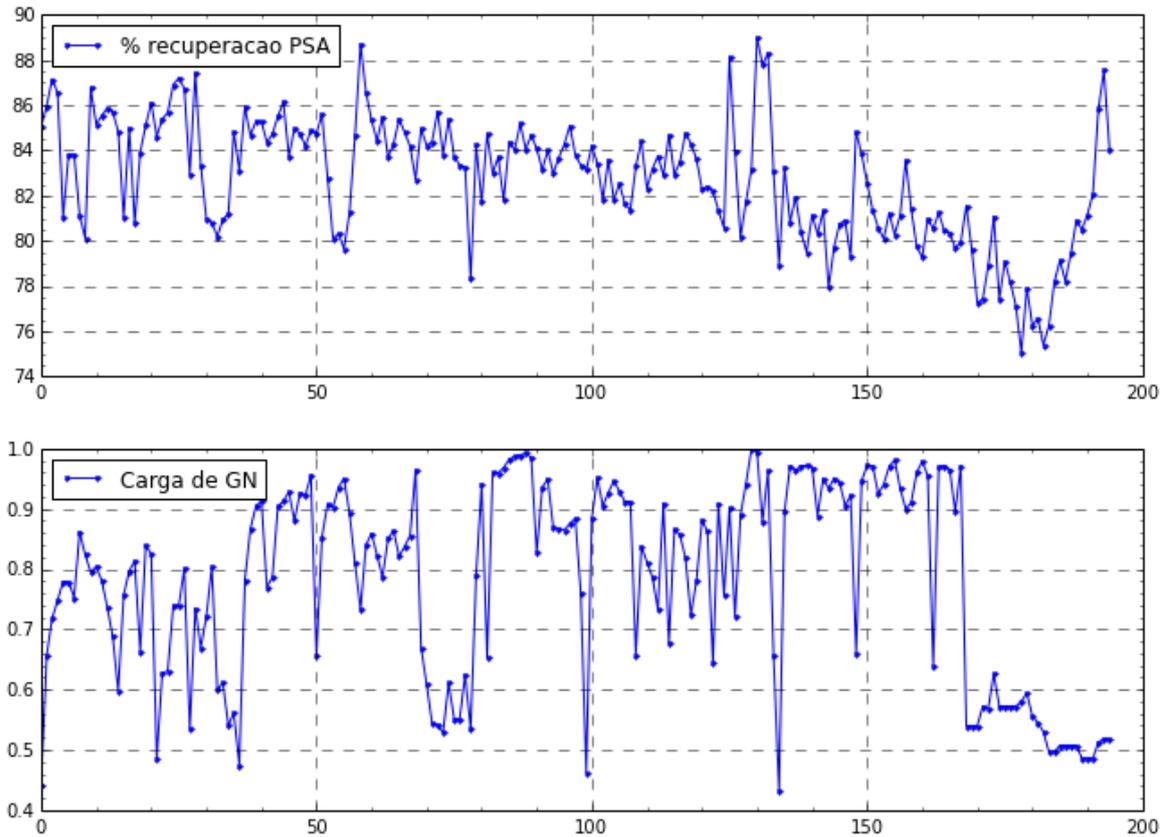


Figura 5.19: Eficiência de operação da PSA em relação a carga de gás natural da unidade.

Pode-se concluir que a variação da carga de gás natural do forno reformador é inversamente proporcional a recuperação da PSA. Ou seja, é possível observar então que a eficiência da PSA é limitada pela carga, sendo mais eficiente em cargas médias observadas. Sendo assim, o ato de aumentar a carga da unidade para produzir mais hidrogênio pode não se torna eficiente visto que uma quantidade maior do hidrogênio será direcionada para a corrente de gás de purga e não obtido puro como produto de interesse dentro da refinaria devido a capacidade da PSA não ser suficiente para processar toda a corrente de hidrogênio. Isso pode ser observado mais para o final do conjunto de dados utilizado, onde a carga da unidade se manteve mais estável e na metade da capacidade, assim, neste período, a eficiência da PSA foi uma crescente, obtendo-se um resultado mais satisfatório.

Capítulo 6 – Conclusões e Trabalhos Futuros

O estudo de uma Unidade de Geração de Hidrogênio é de suma importância visto que a produção de hidrogênio é uma etapa primordial para o adequado tratamento do diesel e gasolina. Por isso, o objetivo deste trabalho foi obter uma métrica de eficiência operacional de modo a avaliar o comportamento da unidade.

Para que esse objetivo global fosse atingido foram necessárias algumas etapas. A primeira delas foi a modelagem matemática dos dois principais reatores da unidade, o reator de reforma e o reator de deslocamento, através de modelos pseudohomogêneos unidimensionais e da cinética mais apropriada encontrada na literatura. Já com os modelos implementados foi escolhido um estudo de caso com a finalidade de validar a modelagem através da simulação da unidade. Foi possível observar que os modelos escolhidos para o reator de reforma, sendo os resultados concordantes com os apresentados em Froment and Xu (1989), e para o reator de deslocamento foi capaz de representar bem as características das cinéticas e dos reatores, pois houve uma boa aderência dos dados de planta com os dados simulados. Os teores de hidrogênio e metano de saída do reformador ficaram em 74% e 3% e na corrente de saída do deslocamento se converteu aprox. 80% do CO residual, todos estes dados são apresentados pela literatura. Como não se tem informações de planta acerca de problemas operacionais, modo de operação e instrumentação, não se conseguiu desenvolver a parte de diagnóstico baseada na diferença entre modelo e real.

A métrica desenvolvida é uma importante ferramenta para que se possa avaliar como está operando a unidade baseado na quantidade de hidrogênio produzida em relação a carga da unidade. Através dela foi possível comparar os dados reais de planta com os valores simulados e obter a eficiência da unidade utilizada como estudo de caso para o período da última campanha. Foi observado que a planta está funcionando abaixo da eficiência predita pelo modelo durante a campanha analisada, abrindo assim caminho para a investigação de possíveis gargalos de planta e que as variações são influenciadas pela carga do reator e sua estabilidade. O desenvolvimento desta métrica tem como objetivo facilitar a visualização e a análise do desempenho da UGH de forma que possa ser um novo parâmetro a ser introduzido no acompanhamento realizado pelos operadores da planta. Os reatores isoladamente também foram avaliados através da sua eficiência mediante os valores simulados versus reais e a mesma ineficiência foi observada baseada na conversão das principais matérias primas de ambos os reatores.

Além disso, ainda foi possível analisar a etapa de purificação do hidrogênio produzido na etapa da PSA, e obter uma relação da sua eficiência com a variação da carga da unidade, introduzindo uma nova questão a ser analisada toda a vez que se desejar aumentar a produção da unidade. Foi constatado que a PSA tem a sua capacidade limitada, sendo que aumentar a carga geral da unidade não implica em obter mais hidrogênio puro pois o processo de purificação não é capaz de processar todos os produtos formados.

O objetivo principal deste trabalho é transformar as métricas desenvolvidas em ferramentas capazes de facilitar quem trabalha na operação destas unidades, sendo uma forma mais fácil e didática de avaliação. Desta forma, implementar a modelagem dos reatores da unidade, simular e o utilizar o cálculo das métricas nos painéis de operação das plantas faz com que imediatamente se possa identificar se a produção está abaixo do esperado e manipular as variáveis possíveis para trazer a operação para um ponto ótimo e ainda permitir que se identifique possíveis falhas nos equipamentos e nas etapas da unidade. E com o desenvolvimento desta modelagem, será possível desenvolver um analisador virtual capaz de analisar em linha a qualidade da unidade.

6.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Como trabalhos futuros para a melhoria ainda mais do desempenho de uma unidade de hidrogênio podem ser considerados os seguintes itens:

- Melhorar a modelagem do sistema incluindo a parte da combustão do forno reformador, assim será possível uma métrica baseada na quantidade do gás natural consumido.
- Avaliar uma melhor maneira de se considerar a contribuição da desativação catalítica nos modelos. Assim seria possível inferir uma vida útil ao catalisador e encontrar uma temperatura ótima de operação para que se conseguisse trabalhar com eficiência durante toda a campanha projetada.
- Investigar estratégias para otimizar e controlar as variáveis de interesse para o processo de reforma a vapor. Utilizar a métrica desenvolvida para pontuar os períodos de ineficiência da planta e tentar identificar pontos de melhoria.
- Desenvolver um analisador virtual para a partir das medições de temperatura e do modelo matemático se inferir a composição e assim poder usar dados corriqueiros de planta para estimar a eficiência operacional da unidade.

Referências Bibliográficas

- ACEVEDO, L. E. G. **Simulação e Análise de um Reator de Reforma de Metano para a Produção de Hidrogênio**. [S.l.]: Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- ADAMS, T. A.; BARTON, P. I. A dynamic two-dimensional heterogeneous model for water gas shift reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2009. v. 34, p. 8877–8891.
- ALVES, S. D. C. **Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio : estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana**. [S.l.]: [s.n.], 2005.
- ANCHEYTA, J. **Modeling of Processes and Reactors for Upgrading of Heavy Petroleum**. [S.l.]: CRC Press, 2013.
- ANP. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <www.anp.org.br>. Acesso em: 4 abr. 2017.
- AVETISOV, A. K. *et al.* Steady-state kinetics and mechanism of methane reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 2010. v. 315, n. 2, p. 155–162.
- BRASIL, N. I. Do; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. De. **Processamento de Petróleo e Gás**. [S.l.]: [s.n.], 2012.
- CALLAGHAN, C. A. **Kinetics and Catalysis of the Water-Gas-Shift Reaction : A Microkinetic and Graph Theoretic Approach**. [S.l.]: Worcester Polytechnic Institute, 2006.
- CERIC, E. **Crude oil, processes and products**. [S.l.]: IBC, Saravejo, 2012.
- CHOI, Y.; STENGER, H. G. Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen. **Journal of Power Sources**, 2003. v. 124, p. 432–439.
- CHRISTENSEN, S. Adiabatic prereforming of hydrocarbons - important step in syngas production. **Applied Catalysis A: General**, 1996. v. 138, p. 285–309.
- CRUZ, F. E. Da. **Produção de Hidrogênio em refinarias de petróleo: Avaliação exergética e custo de produção**. [S.l.]: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2010.
- ELNASHAIE, S.; UHLIG, F. **Numerical Techniques for Chemical and Biological Engineers Using MATLAB**. [S.l.]: Springer, 2006.
- EMERSON, D. Production performance ratings can provide crucial insights. 2005. p. 1–5.
- FONTES DE SANTANA NETO, S. **ANÁLISE DOS FATORES DETERMINANTES DO TEMPO DE CAMPANHA DO CATALISADOR INDUSTRIAL DE REFORMA A VAPOR**. [S.l.]: Universidade

Tiradentes, 2008.

FORSMAN, K. **Key performance indicators for production - Examples from chemical industry**. Disponível em: <<http://www.control.lth.se>>.

FRANCISQUINI, D. R. *et al.* **Desempenho de um Reator Integral de Reforma a Vapor de Metano Recheado com um Catalisador Industrial**. [S.l.]: Universidade Estadual de Maringá, 2005.

FROMENT, G.; BISCHOFF, K.; WILDE, J. DE. **Chemical Reactor Analysis and Design**. 3. ed. [S.l.]: [s.n.], 2011.

_____; XU, J. Methane Steam Reforming , Methanation and Water-Gas Shift : I . Intrinsic Kinetics. **AIChE Journal**, 1989a. v. 35, n. 1, p. 88–96.

_____; _____. Methane Steam Reforming : II . Diffusional Limitations and Reactor Simulation. **AIChE Journal**, 1989b. v. 35, n. 1, p. 97–103.

HAKALA, J. *et al.* **Guidebook to resource efficiency indicators**. [S.l.]: INEOS Koln GmbH, 2017.

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

KEISKI, R. L.; SALMI, T. Deactivation of the high-temperature water-gas shift catalyst in nonisothermal conditions. **Applied Catalysis A, General**, 1992. v. 87, n. 2, p. 185–203.

LIN, Y. *et al.* Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming Experimental and modeling. **Catalysis Today**, 2003. v. 82, p. 127–139.

LINDBERG, C. *et al.* Key performance indicators improve industrial performance. **Energy Procedia**, 2015. v. 75, p. 1785–1790. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.474>>.

LIU, J. A. **Kinetics , catalysis and mechanism of methane steam reforming**. [S.l.]: [s.n.], 2006.

LÓPEZ, J. F. **Modelagem e simulação de um reator industrial usado na pré-reforma catalítica de nafta**. [S.l.]: Universidade Federal do Paraná, 2005.

MACIEL, L. J. L. **Produção de Gás de Síntese por tri-reforma do metano em reator de leito fixo**. [S.l.]: Universidade Federal de Pernambuco, 2007.

MARQUARDT, W. Perspectives for process systems engineering – a personal view from academia and industry. **Computer Aided Chemical Engineering**, 2007. v. 7946.

MURRAY, A. P.; SNYDER, T. S. Steam-Methane Reformer Kinetic Computer Model with Heat Transfer and Geometry Options. **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, 1985. v. 24, p. 286–294.

Petrobras. [S.l.], [s.d.]. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/>>. Acesso em: 26 dez. 2016.

PETTERSSON, L. J.; WESTERHOLM, R. State of the art of multi-fuel reformers for fuel cell vehicles : problem identification and research needs. **International Journal of Hydrogen Energy**, 2001. v. 26, p. 243–264.

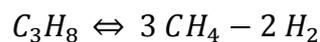
REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases & Liquids**. 4. ed. [S.l.]: [s.n.], 1987.

-
- RHODES, C. N. *et al.* Promotion of Fe₃O₄/Cr₂O₃ High Temperature Water Gas Shift Catalyst. **Catalysis Communications**, 2002. v. 3, n. 8, p. 381–384.
- ROSTRUEP-NIELSEN, J. R. **Catalytic Steam Reforming**. [S.l.]: [s.n.], 1984.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. **Production of synthesis gas**. [S.l.]: [s.n.], 1993. V. 18.
- SILVA, R.; MARVULLE, V. C. **Arte da tecnologia do hidrogênio: review. Encontro de Energia no Meio Rural. Campinas, São Paulo**. [S.l.]: [s.n.], 2006.
- SINGH, C. P. P.; SARAF, D. N. Simulation of Side Fired Steam-Hydrocarbon Reformers. **Indian Institute of Technology, Department of chemical Engineering**, 1979. v. 18, n. 1, p. 1–7.
- SMITH, B. R.; LOGANATHAN, M.; SHANTHA, M. S. A Review of the Water Gas Shift Reaction Kinetics. **International Journal of Chemical Reactor Engineering**, 2010. v. 8.
- TOLEDO, E. C. V. **MODELAGEM , SIMULAÇÃO E CONTROLE DE REATORES CATALÍTICOS DE LEITO FIXO**. [S.l.]: Universidade Estadual de Campinas, 1999.
- TOTTRUP, P. B. Evaluation of intrinsic steam reforming kinetic parameters from rate measurements on full particle size. **Applied Catalysis**, 1982. v. 4, p. 388–389.
- YAWS, C. L. **Chemical Properties Handbook: Physical, Thermodynamic, Environmental, Transport, Safety and Health Related Properties for Organic and Inorganic Chemicals**. [S.l.]: [s.n.], 1995.

APÊNDICE A – Fator Equivalência

O modelo cinético proposto por Froment & Xu (1989a) considera apenas o metano como alimentação da reforma a vapor, porém sabe-se que o gás natural compreende além deste, etano, propano, butano e pentanos. Devido a este fato, viu-se a necessidade de se adicionar a contribuição destes componentes, ainda que baixa frente ao %vol de metano, às reações da reforma a vapor. Para isso foi considerado um balanço atômico relacionando as moléculas de metano e dos demais hidrocarbonetos.

Foi considerado que cada molécula dos hidrocarbonetos acima listada é convertida em moléculas de metano e hidrogênio, ou seja:



Sendo assim, a vazão de entrada de metano é considerada como sendo a vazão molar do metano inicial presente no gás natural e a adição dos mols de metano provenientes da conversão acima, sendo assim:

$$F0CH_{4EQ} = F0CH_4 + 2 * F0C_2 + 3 * F0C_3 + 4 * F0C_4 + 5 * F0C_5$$

Já para o cálculo da vazão de hidrogênio na entrada do forno reformador deve ser descontado os mols de hidrogênios gerados na conversão das moléculas dos hidrocarbonetos maiores em metano, a fim de se fechar o balanço de massa.

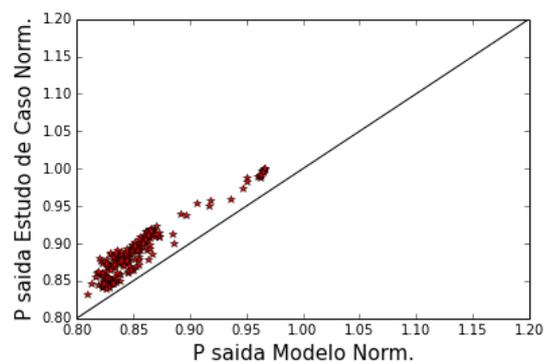
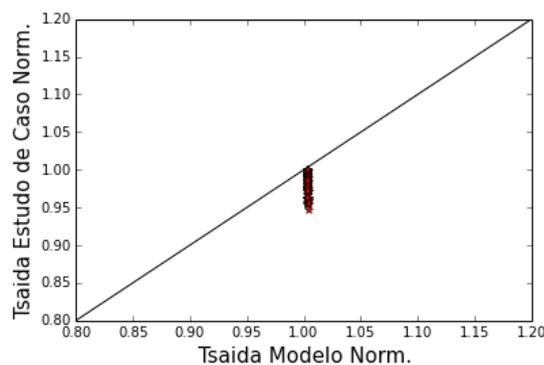
$$F0H_{2EQ} = F0H_2 - F0C_2 - 2 * F0C_3 - 3 * F0C_4 - 4 * F0C_5$$

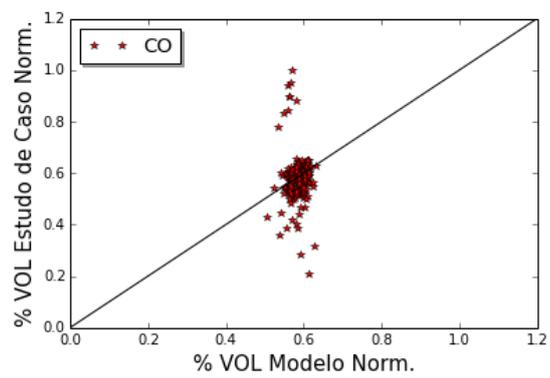
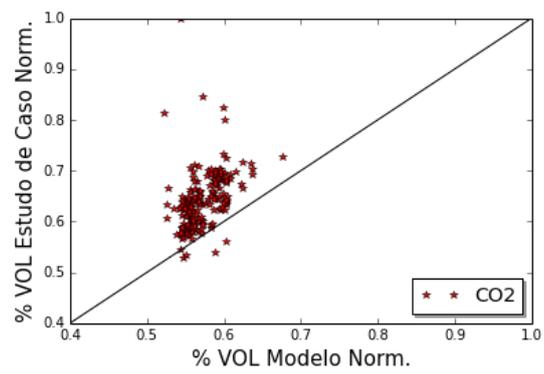
onde FOC_2 é a vazão molar de etano, FOC_3 a vazão molar de propano, FOC_4 a vazão molar de butano e FOC_5 a vazão molar de pentano. A vazão $FOCH_4$ e FOH_2 nos modelos compreende a vazão de metano inicial e a vazão de hidrogênio inicial, respectivamente.

As vazões calculadas acima, $FOCH_{4EQ}$ e FOH_{2EQ} , são usadas como vazões de entrada de metano e hidrogênio, respectivamente, na simulação realizada utilizando-se os dados reais de planta.

APÊNDICE B – Composição da Corrente de Saída do Forno Reformador

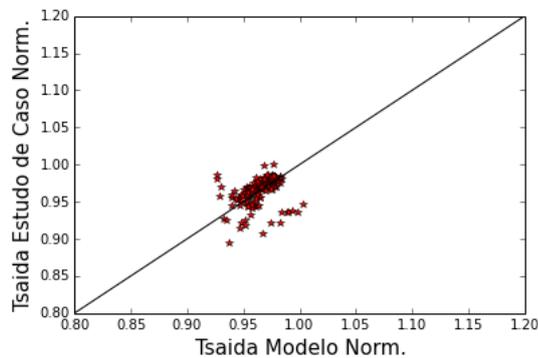
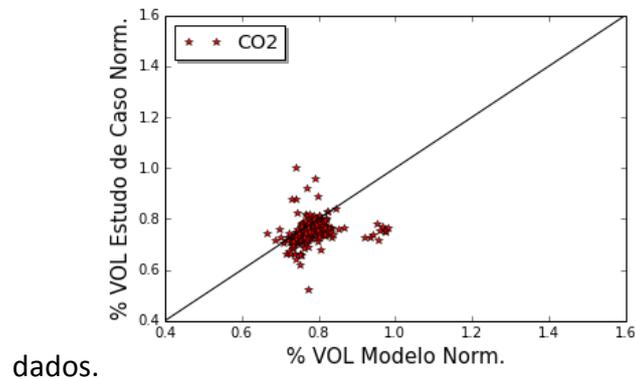
As figuras abaixo mostram a relação dos percentuais volumétricos simulado e real da corrente de saída do forno reformador para os componentes CO_2 e CO bem como a variação da temperatura e pressão entre real e simulado. Pode-se observar que a temperatura na saída do reformador é maior que a real e há variação mínima entre os pontos e a pressão de saída do reator simulado é menor que a pressão real de saída. Isso pode ser influencia da diferença na temperatura. O percentual volumétrico de saída do reformador simulado para o CO_2 é menor que a quantidade real liberada na corrente de saída, isso mostra que de acordo com o modelo há menor formação de dióxido de carbono devido a maior conversão do hidrogênio. Já para o monóxido de carbono, apesar de alguns desvios possíveis ocorrências de problema na planta, os valores simulados e reais estão mais próximos.





APÊNDICE C – Composição da Corrente de Saída do Reator de Deslocamento

As figuras abaixo mostram a relação dos percentuais volumétricos simulado e real da corrente de saída do reator de deslocamento para o CO₂ temperatura, já que a pressão foi mantida constante durante a simulação. Pode-se observar que, apesar de alguns desvios possíveis ocorrências de problema na planta, os valores simulados e reais estão mais próximos para a temperatura. O mesmo pode ser observado para o dióxido de carbono, apesar de este componente apresentar uma maior dispersão no conjunto de



APENDICE D- CÁLCULO DA EFETIVIDADE

A efetividade é usada para mensurar a limitação da difusão dentro da partícula e avaliar se ele tem perfil controlador frente a cinética de reação. O fator de efetividade pode ser chamado de transferência de massa, já que quando assume valor pequeno a taxa de conversão se torna limitada pela transferência de massa por difusão. Quando a efetividade assume um valor grande próximo de 1, a taxa de reação é lenta quando comparada com a difusão, logo há necessidade de se considerar a presença do catalisador (ACEVEDO, 2006).

A efetividade global de uma reação pode ser calculada através da seguinte equação:

$$\eta = \frac{\tanh \phi''}{\phi''}$$

onde ϕ'' é o módulo de Thiele, definido como sendo:

$$\phi'' = \frac{d_p}{2} \sqrt{\frac{k \cdot T \cdot \rho_s}{D_e}}$$

onde d_p é o diâmetro equivalente da partícula, k a constante cinética da reação, T a temperatura dentro do reator, ρ_s a densidade do catalisador e D_e a difusividade efetiva, que pode ser calculada pela equação abaixo.

$$D_e = \frac{D_A \cdot \varepsilon}{\tau}$$

A difusividade do componente A pode ser definida como sendo a soma da difusividade de Knudsen com a difusividade molecular do componente. Para as reações de reforma e metanação o composto principal é considerado o metano e para a reação de shift, o dióxido de carbono (FROMENT; BISCHOFF; WILDE, DE, 2011).

$$\frac{1}{D_A} = \frac{1}{D_{K,A}} + \frac{1}{D_{m,A}}$$

A difusividade de Knudsen é definida pela expressão abaixo [m²/h], onde r é a média dos raios dos poros [m], M_i é a massa molecular do componente e a Temperatura em kelvin (ELNASHAIE; UHLIG, 2006).

$$D_{K,A} = 34,92 \times 10^{-6} \cdot r \cdot \sqrt{T/M_i}$$

A difusividade molecular [cm²/s] é calculada pela relação de Fuller, Schettler e Giddings (1966):

$$D_{m,A} = \frac{0,00143T^{1,75}}{P \cdot M_{AB}^{1/2} \cdot [(\sum \nu)_A^{1/3} + (\sum \nu)_B^{1/3}]}$$

onde T é a temperatura em kelvin, P a pressão em atm, M_{AB} a massa molecular da mistura e ν o volume atômico [cm^3/mol] para o caso de difusividade bimolecular (ALVES, 2005).

O fator de efetividade é adicionado a cada uma das três taxas de reação e incorporado ao balanço de massa.

$$r_1 = \frac{k_1/p_{H_2}^{2.5} \cdot (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}/K_1) \cdot \eta_1}{DEN^2}$$

$$r_2 = \frac{k_2/p_{H_2} \cdot (p_{CO} \cdot p_{H_2O} - p_{H_2} \cdot p_{CO_2}/K_2) \cdot \eta_2}{DEN^2}$$

$$r_3 = \frac{k_3/p_{H_2}^{3.5} \cdot (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^2 - p_{H_2}^4 \cdot p_{CO_2}/K_3) \cdot \eta_3}{DEN^2}$$