



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Instituto de Química

Rafael Chacon Costa Ribeiro

**A que distância estamos da cinética máxima no processo tradicional de
reforma de metano?**

Rio de Janeiro

2018

Rafael Chacon Costa Ribeiro

A que distância estamos da cinética máxima no processo tradicional de reforma de metano?

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Orientador: Prof. Dr. André Luis Alberton

Orientador: Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ/REDE SIRIUS/CTC/Q

R484 Ribeiro, Rafael Chacon Costa.
A que distância estamos da cinética máxima no processo tradicional de reforma de metano? / Rafael Chacon Costa Ribeiro. - 2018.
113 f.

Orientador: André Luis Alberton.
Orientador: Márcio Luis Lyra Paredes.
Dissertação (mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Instituto de Química.

1. Catálise heterogênea - Teses. 2. Simulação e modelagem – Teses. 3. Cinética química - Teses. I. Alberton, André Luis. II. Paredes, Márcio Luis Lyra. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV. Título.

CDU 66.097.3.72

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação.

Assinatura

Data

Rafael Chacon Costa Ribeiro

A que distância estamos da cinética máxima no processo tradicional de reforma de metano?

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Processos Químicos, Petróleo e Meio Ambiente.

Aprovada em 27 de fevereiro de 2018.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. André Luís Alberton (orientador)

Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Márcio Luis Lyra Paredes (co-orientador)

Instituto de Química - UERJ

Prof.^a Dr. Luz Amparo Palacio Santos

Instituto de Química - UERJ

Prof. Dr. Pedro Henrique Rodrigues Alijó

Instituto de Química - UERJ

Prof.^aDr. Márcia Peixoto Vega Domiciano

Departamento de Engenharia Química - UFFRJ

Rio de Janeiro

2018

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese à minha família por todo o apoio e incentivo em todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Vicente e Heleneida, e meus irmãos, Felipe e Henrique que sempre me incentivaram e me apoiaram em todas as minhas escolhas.

Ao Professor Dr. André Luis Alberton pela orientação, amizade e todo conhecimento transmitido.

Aos meus amigos que me acompanham, em especial, Augusto, Leandro e André não importando o tempo ou a presença física, mas sim a valiosa amizade.

Aos amigos da PPGEQ UERJ pelo companheirismo durante o período do mestrado.

Ao meu amor, Alice, pelo imensurável suporte, por sempre acreditar em mim e ter estado ao meu lado nesta longa caminhada. Sem você nada disso seria possível.

À UERJ, onde me formei engenheiro químico e me torno mestre.

RESUMO

RIBEIRO, Rafael Chacon Costa. *A que distância estamos da cinética máxima no processo tradicional de reforma de metano?*. 113 f. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

A reforma a vapor do metano é uma das mais importantes rotas industriais para a produção de gás de síntese e hidrogênio, devido à sua economicidade e confiabilidade. Esses produtos são largamente utilizados na produção de importantes *commodities*, como metanol e amônia, além de seus derivados. Devido à importância deste sistema na indústria, este se tornou um foco frequente de estudo, e diversos modelos para descrever o reformador têm sido propostos na literatura. Nesse contexto, há um grande interesse na melhoria dos sistemas catalíticos utilizados devido ao impacto econômico esperado. O presente trabalho visa estudar a influência das limitações de transferência interna e externa à partícula de catalisador, observando a distância dos reatores industriais à um reator onde tais efeitos fossem reduzidos considerando taxas cinéticas de reação suficientemente rápidas. Para avaliação de tais comportamentos, diferentes modelos foram propostos, com premissas individuais. Na formulação dos problemas, são aplicados balanços molares, de energia e de momento. De acordo com as características dos modelos desenvolvidos diferentes métodos de resolução são aplicados. Para a análise da performance do leito catalítico, avaliaram-se os perfis de temperatura, pressão e conversão de metano ao longo do meio reacional. Os efeitos de manipulações de variáveis de processo e da redução da limitação da transferência são analisados. Observa-se que, para condições típicas de reatores industriais atuais, há grande ineficiência relacionada às limitações de transferência intraparticular e/ou taxas cinéticas baixas, havendo potencial de melhoria da performance do leito em direção à cinética máxima (taxa teórica sem efeitos difusivos com resistência à transferência de massa desprezível, alcançando conversões próximas ao do equilíbrio termodinâmico). Nas investigações realizadas neste trabalho, para condições típicas de reatores industriais, observa-se que acelerar a cinética assintoticamente pode reduzir o comprimento do reator em 40%.

Palavras-chave: Reforma a vapor. Modelagem e simulação. Cinética máxima. Transferência de massa. Catálise heterogênea.

ABSTRACT

RIBEIRO, Rafael Chacon Costa. *At what distance are we from maximum kinetics in the traditional steam reforming process?*. 113 f. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2018.

Methane steam reforming is one of the main industrial routes for syngas and hydrogen production, due to its reliability and relatively low costs. These products are widely applied in important commodities productions, such as methanol and ammonia, as well as its derivatives. Given the importance of this system to the chemical industry, it has become the focus of several studies. A variety of models has been proposed in the literature for describing a steam reformer. In this sense, there is an interest in the improvement of the catalytic systems due to the economical expected impact. The present work aims to study the influence of internal and external transfer limitations on the catalyst particle, observing the distance of industrial reactors to one where such effects were reduced considering reaction kinetics sufficiently fast. For the evaluation of such behaviors, different models derived from different hypothesis were investigated. For the problem formulation, mass, energy and momentum balances were applied. According to the models features, different resolution methods were selected. For the analysis of the catalytic bed performance, temperature, pressure and methane conversion profiles throughout the reactor length were evaluated. The manipulation of process variables effects and of the reduction of transfer limitations were analyzed. It was observed that, for typical industrial conditions, there is a high inefficiency related to the intraparticle transfer limitations and/or low kinetic rate, allowing yet the improvement of the reactor performance towards maximum kinetics (theoretical rate without any diffusional effects, with negligible mass transfer resistance, achieving conversions close to that of thermodynamic equilibrium). In our investigations, for typical conditions of industrial reformer, it was observed that accelerating kinetics asymptotically to very high values could reduce 40% of the reactor length.

Keywords: Steam reformer modelling and simulation. Maximum kinetics. Mass transfer. Heterogeneous catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Conhecimento histórico de catálise heterogênea.	17
Figura 2: Limites superiores típicos de sistemas catalíticos relatados na literatura: (a) para C_2 de metano; (b) para a gaseificação da biomassa; (c) craqueamento catalítico fluidizado.	18
Figura 3: Cadeia de produção do gás natural.	20
Figura 4: Percentual médio entre 2011 e 2013 das aplicações mundiais da amônia.	21
Figura 5: Demanda mundial de Metanol por derivados - Mar/2016 a Mar/2017.	21
Figura 6: Esquema de dessulfurização, pré-reforma e reforma do gás natural.	24
Figura 7: Linha de tempo de estudos iniciais de reforma a vapor.	26
Figura 8: Evolução dos estudos cinéticos de reforma a vapor de metano.	30
Figura 9: Zona de radiação do reformador.	33
Figura 10: Tipos de queimadores mais usuais.	33
Figura 11: Formas de catalisadores adotadas: (A) Esfera, (B) Cilindro, (C) Cilindro com um canal interno, (D) Cilindro com múltiplos canais e (E) Cubo com múltiplos canais	37
Figura 12: Comparação dos resultados obtidos para cada catalisador: Efetividade (esquerda) e conversão de CH_4 (direita).	38
Figura 13: Hipóteses adotadas para os modelos propostos.	44
Figura 14: Família de modelos propostos.	45
Figura 15: Representação da camada limite externa à partícula de catalisador.	48
Figura 16: Esquema ilustrativo da resolução do modelo M_1	64
Figura 17: Esquema ilustrativo da resolução do modelo M_2	65
Figura 18: Esquema ilustrativo da resolução do modelo M_3	66
Figura 19: Perfil típico de pressão parcial de metano no interior da partícula de catalisador ao longo do raio adimensional.	67
Figura 20: Perfis de pressão parcial de monóxido de carbono ao longo do trecho mais externo da partícula de catalisador para diferentes números de pontos de colocação.	68
Figura 21: Variação percentual das efetividades das reações para diferentes quantidades de pontos de colocação do trecho externo da partícula de catalisador: (a) escala linear e (b) escala logarítmica.	69
Figura 22: Perfil de temperatura de parede interna de Elnashaie & Elshishini (1993).	73
Figura 23: Comparação entre resultados obtidos pelo modelo M_3 e por Elnashaie & Elshishini (1993): (a) conversões de metano e dióxido de carbono; (b) temperaturas.	75

Figura 24: Comparação entre resultados obtidos pelos diferentes modelos propostos: (a) conversões de metano; (b) conversões de dióxido de carbono.....	77
Figura 25: Parâmetros de performance do reator ao longo do leito.	78
Figura 26: Comparação entre resultados obtidos pelos diferentes modelos propostos: (a) perfis de temperatura; (b) perfis de pressão.....	79
Figura 27: Comparação entre perfis de conversão obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M ₁ : (a) Conversões de metano e (b) conversões de dióxido de carbono.	80
Figura 28: Comparação entre perfis de temperatura e pressão obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M ₁ : (a) Perfis de temperatura e (b) Perfis de pressão.	81
Figura 29: Comparação entre perfis de conversão obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M ₃ : (a) Conversões de metano e (b) conversões de dióxido de carbono.	82
Figura 30: Parâmetros de performance para o modelo M ₃ para diferentes razões de vapor/metano.	83
Figura 31: Comparação entre perfis de temperatura e pressão obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M ₃ : (a) Perfis de temperatura e (b) Perfis de pressão.	83
Figura 32: Comparação entre perfis de efetividade obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M ₃ : (a) Reação 1 e (b) Reação 3.	85
Figura 33: Comparação entre perfis de efetividade da reação 2 obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M ₃	86
Figura 34: Comparação entre perfis de efetividade da reação 2 obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M ₃	86
Figura 35: Taxas de reação na superfície do catalisador ao longo do leito observadas para o Cenário 3 (S/M = 6): (a) escala de -0,5 a 1,5 e (b) escala de -0,2 a 0,2.	87
Figura 36: Diferentes perfis de temperatura (parede interna dos tubos) aplicados à modelagem do sistema.	89
Figura 37: Perfis de conversão obtidos para os diferentes perfis de temperatura de parede adotados: (a) Conversões de metano e (b) conversões de dióxido de carbono.	89
Figura 38: Comparação dos resultados obtidos para diferentes fatores β no modelo M ₃ com o modelo M ₁ : (a) Conversões de metano; (b) conversões de dióxido de carbono; (c) perfis de temperatura e (d) perfis de pressão.....	91
Figura 39: Superfície de resposta de conversão de metano para a abordagem do perfil de temperatura de um <i>top-fired</i> com pressão de entrada de 2452,06kPa para o modelo M ₁	93

Figura 40: Superfície de resposta de conversão de metano para a abordagem da modelagem do forno com pressão de entrada de 2452,06kPa para o modelo M ₁	94
Figura 41: Efeitos da variação da vazão de entrada para o modelo M ₃ : (a) conversões de metano e (b) fator de performance do leito.	95

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Estudos cinéticos recentes sobre abordagens de Monte Carlo e Microcinética.	31
Tabela 2: Diferentes abordagens de modelagem do lado do forno para reformadores.	34
Tabela 3: Características principais dos catalisadores considerados na Figura 11.....	38
Tabela 4: Focos de estudos CFD na literatura.....	42
Tabela 5: Equações adicionais dos modelos propostos.	47
Tabela 6: Condutividades térmicas dos componentes puros.	56
Tabela 7: Parâmetros para o cálculo da capacidade calorífica.	57
Tabela 8: Comparação entre tempos de processamento dos três modelos propostos.	70
Tabela 9: Dados de um reator industrial (Elnashaie & Elshishini, 1993).	72
Tabela 10: Dados do gás de processo nas condições de entrada do reator (Elnashaie & Elshishini, 1993).....	72
Tabela 11: Comparação das condições de saída do reator obtidos pelo modelo M ₃ com um reator industrial.....	74
Tabela 12: Vazões de entrada utilizadas por Elnashaie & Elshishini (1993).....	75
Tabela 13: Condições de entrada aplicadas para a comparação entre os modelos propostos. .	76
Tabela 14: Vazões de entrada (em mol/s) aplicadas nos diferentes cenários.....	80
Tabela 15: Parâmetros construtivos do forno.	88
Tabela 16: Faixas de vazão e temperatura aplicadas ao estudo.....	92
Tabela 17: Comparação do consumo de metano nos diferentes cenários.	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SMR	Steam Methane Reformer
WGSR	Water-Gas Shift Reaction
WGS	Water-Gas Shift
LHHW	Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson
PH	Modelo Pseudo-homogêneo
HTd	Modelo Heterogêneo com transporte difusivo
HTdc	Modelo Heterogêneo com transporte difusivo e convectivo

LISTA DE SÍMBOLOS

- Letras latinas:

a_c Área superficial do catalisador por volume de leito - m^2cat/m^3leito

A_T Área transversal - m^2

C_i^{bulk} Concentração no seio do gás - mol/m^3

C_i^{sup} Concentração na superfície do catalisador - mol/m^3

C_{pi} Capacidade Calorífica do componente i - $J/(mol.K)$

D_{effi} Difusividade efetiva do componente i no catalisador - m^2/s

D_{eq} Diâmetro da partícula equivalente - m

D_{ij} Difusividades binárias - m^2/s

D_{ki}^e Difusividade efetiva de Knudsen - m^2/s

D_{mi} Difusividade molecular do componente i - m^2/s

D_{mi}^e Difusividade efetiva molecular do componente i - m^2/s

F_i Vazão molar - mol/s

F_i^0 Vazão molar do componente i na entrada do reator - mol/s

F_P^0 Fator de correção de efeitos de polaridade

F_Q^0 Fator de correção de efeitos quânticos

k_1 Constante cinética da reação 1 - $mol Pa^{0.5}/(kg_{cat} s)$

k_2 Constante cinética da reação 2 - $mol/(Pa kg_{cat} s)$

k_3 Constante cinética da reação 3 - $mol Pa^{0.5}/(kg_{cat} s)$

K_i Constante de adsorção do componente i

K_1 Constante de equilíbrio- reação 1 - Pa^2

K_2 Constante de equilíbrio - reação 2 - adimensional

K_3	Constante de equilíbrio - reação 3 - Pa ²
k''_{TC}	Coef.de transferência de calor - W/(m ² K)
k''_{TM}	Coef.de transferência de calor
l_p	Comprimento do catalisador - m
m_{dp_i}	Momento dipolo - D
$m^r_{dp_i}$	Momento dipolo reduzido
M_i	Massa molar do componente i - Kg/mol
M_M	Massa molar média - Kg/mol
Nu	Número de Nusselt - adimensional
P	Pressão - Pa
P_c	Pressão crítica - bar
P_{er}	Perímetro - m
p_i	Pressão parcial - Pa
Pr	Número de Prandtl - adimensional
q_{cond}	Fluxo de transferência de calor condutiva - W/m ²
q_{conv}	Fluxo de transferência de calor convectiva - W/m ²
q_{rad}	Fluxo de transferência de calor radiativa - W/m ²
q_z	Vazão volumétrica - m ³ /s
R	Constante universal dos gases -J/(mol K)
R_e	Raio externo dos tubos de reformador - m
Re_p	Número de Reynolds da partícula - adimensional
R_i	Raio interno dos tubos de reformador - m
r_j	Taxa de reação por volume de leito catalítico- mol/(m ³ .s)
r'_j	Taxa de reação por massa de catalisador - mol/(kgcat.s)

r_p	Raio externo da partícula de catalisador - m
r_{pi}	Raio interno da partícula de catalisador - m
r_s	Raio do poro do catalisador - m
$r''_{TM,i}$	Taxa de transferência de massa - mol/(m ² cat.s)
Sh	Número de Sherwood - adimensional
Sc	Número de Schmidt - adimensional
T	Temperatura - K
T^{bulk}	Temperatura no seio do fluido - K
T_c	Temperatura crítica - K
T^{sup}	Temperatura na superfície do catalisador - K
T_{we}	Temperatura externa da parede - K
T_{wi}	Temperatura interna da parede - K
U	Coefficiente global de transferência de calor - W/(m ² .K)
V_c	Volume crítico - cm ³ /mol
X_i	Conversão do componente i - adimensional
y_i	Fração molar do componente i - adimensional
z	Posição axial no reator - m
Z_{ci}	Fator de compressibilidade do componente i - adimensional

- Gregas:

ΔH_{rj}	Entalpia da reação j - J/mol
ΔG_j	Varição de energia de Gibbs da reação j - J/mol
ε	Porosidade do leito - adimensional
ε_p	Porosidade da partícula de catalisador - adimensional

\mathcal{H}_R	Termo de geração de energia
λ_g	Condutividade térmica da mistura gasosa - W/(m.K)
λ_i	Condutividade térmica do componente i - W/(m.K)
λ_t	Condutividade Térmica do tubo - W/(m.K)
μ_g	Viscosidade - Pa.s
η_j	Efetividade da reação j - adimensional
ρ_g	Massa específica do catalisador - Kg/m ³
ρ_p	Massa específica do catalisador - Kgcat/m ³ cat
\mathfrak{R}_{CH_4}	Taxa de geração CH_4
\mathfrak{R}_{CO_2}	Taxa de geração CO_2
τ	Tortuosidade da partícula de catalisador - adimensional
$\nu_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico do componente i na reação j - adimensional
$\hat{\phi}_l$	Coefficiente de fugacidade do componente "l" na mistura - adimensional
ξ	Viscosidade inversa reduzida

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	17
1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
1.1	Primeiros estudos	25
1.2	Cinética da reforma a vapor	27
1.2.1	<u>Revisão da literatura</u>	27
1.2.2	<u>Tendências da literatura</u>	30
1.3	Zona de Radiação	32
1.4	Visão geral dos modelos propostos	35
1.4.1	<u>Caracterização do sistema</u>	36
1.4.2	<u>Revisão da literatura</u>	36
1.4.3	<u>Tendências da literatura</u>	41
2	METODOLOGIA	44
2.1	Modelos Propostos	44
2.2	Modelo cinético	49
2.3	Equilíbrio Químico	50
2.4	Efetividade	51
2.5	Propriedades do catalisador	52
2.5.1	<u>Porosidade do leito</u>	52
2.5.2	<u>Diâmetro equivalente</u>	52
2.6	Propriedades Físicas do Fluido	52
2.6.1	<u>Massa específica</u>	52
2.6.2	<u>Viscosidade</u>	53
2.6.3	<u>Condutividade Térmica</u>	54
2.6.4	<u>Coeficiente de difusividade</u>	56
2.6.5	<u>Capacidade Calorífica</u>	57
2.7	Transferência de Massa	58
2.8	Transferência de Calor	58
2.8.1	<u>Coeficiente de transferência de calor (kTC'')</u>	58
2.8.2	<u>Coeficiente Global de Transferência de Calor</u>	59
2.8.3	<u>Temperatura da parede</u>	59

2.8.4	<u>Modelagem do forno</u>	59
2.9	Resolução dos modelos propostos	61
2.9.1	<u>Resolução da transferência de massa intrapartícula (modelos M₂ e M₃)</u>	61
2.9.2	<u>Resolução do modelo do reator (todos os modelos)</u>	62
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
3.1	Aspectos numéricos	67
3.1.1	<u>Convergência do Método dos Elementos Finitos</u>	67
3.1.2	<u>Comparação entre tempos de processamento</u>	70
3.1.3	<u>Estimativas iniciais</u>	71
3.2	Validação da Rotina	71
3.2.1	<u>Comparação com um reator industrial</u>	71
3.2.2	<u>Comparação com um modelo da literatura</u>	74
3.3	Comparação entre modelos propostos	76
3.4	Estudo das respostas dos modelos - variação da razão vapor/carbono	79
3.4.1	<u>Modelo M₁</u>	80
3.4.2	<u>Modelo M₃</u>	81
3.5	Influência do perfil de temperatura de parede	87
3.6	Aumento da efetividade	90
3.7	Intensificação do processo	92
	CONCLUSÕES E SUGESTÕES	97
	Conclusões	97
	Sugestões	98
	REFERÊNCIAS	100
	APÊNDICE A	109

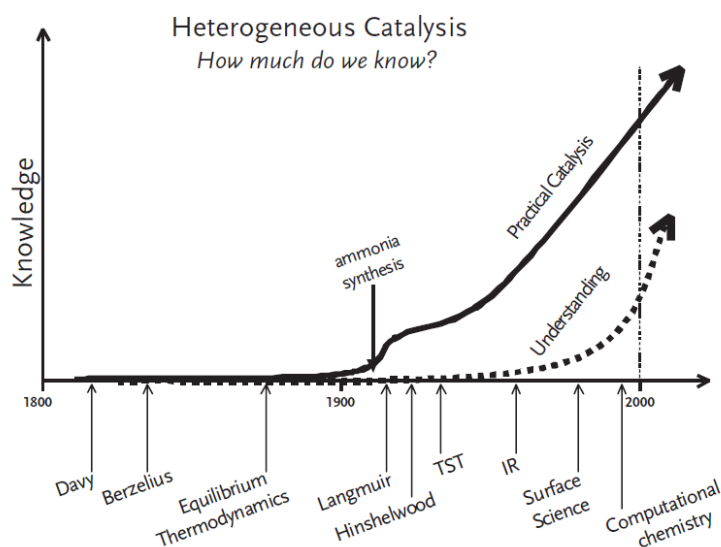
INTRODUÇÃO

No cenário econômico atual, de elevada competitividade, a pressão por aumento de produtividade, redução de custos e impactos ambientais têm direcionado a indústria química a desenvolver processos cada vez mais eficientes e integrados. Nesse contexto, a modelagem e simulação mostra uma ferramenta poderosa no desenvolvimento de novos processos, assim como na melhoria daqueles já existentes. Afinal, com o avanço de métodos numéricos, da capacidade de processamento computacional e de vastos estudos na área, essa abordagem possibilita a representação precisa de processos complexos, reduzindo a necessidade de experimentos que demandem tempo, elevados investimentos e possíveis riscos ambientais e de segurança.

Há, no entanto, algumas limitações referentes à modelagem de fenômenos que sejam ainda pouco conhecidos, assim como a dificuldade de resolução de equações de elevada complexidade derivadas de modelos mais rigorosos.

A catalise heterogênea se insere nesse contexto como um campo de interesse fundamental para a indústria química, por ser responsável por mais de 90% das transformações químicas na indústria moderna (Hagen, 2006). O conhecimento dos sistemas catalíticos evoluiu ao longo dos anos e, como apontou Chorkendorff & Niemantsverdriet (2003) no prefácio de seu livro, mais em aplicações do que em compreensão (esquemático na Figura 1). Os autores apontam que, além da análise espectrométrica, os conceitos de cinética e termodinâmica são pilares do desenvolvimento histórico do conhecimento de catalisadores.

Figura 1: Conhecimento histórico de catálise heterogênea.



Fonte: Chorkendorff & Niemantsverdriet (2003)

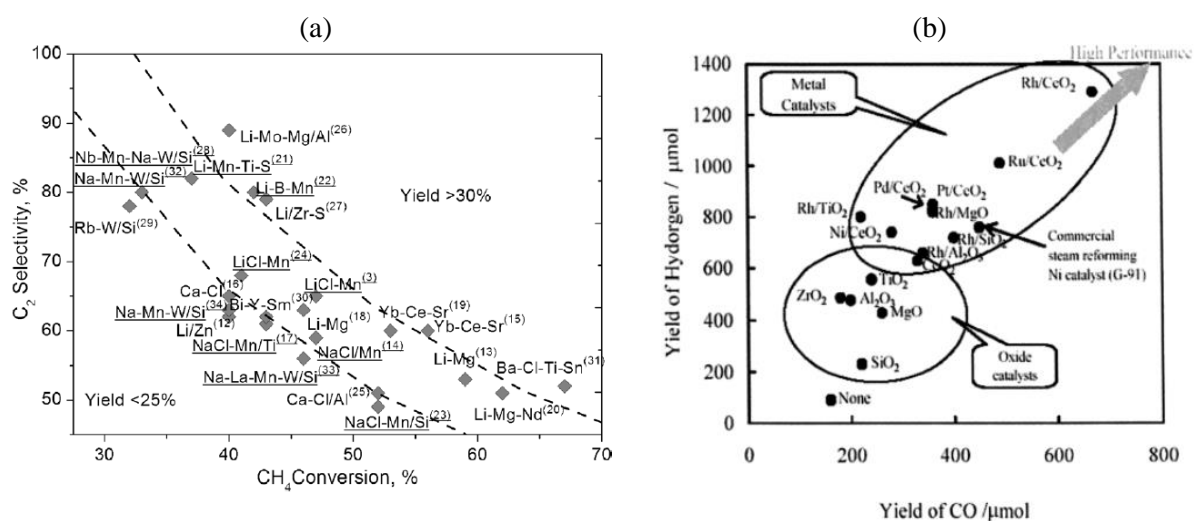
A perspectiva histórica do desenvolvimento de catalisadores para vários processos, como os associados à indústria do petróleo e hidrocarbonetos, catálise homogênea e orgânica, entre outros, é apresentada por Zecchina & Califano (2017).

Estudos neste campo são voltados para o desenvolvimento de catalisadores que possuam:

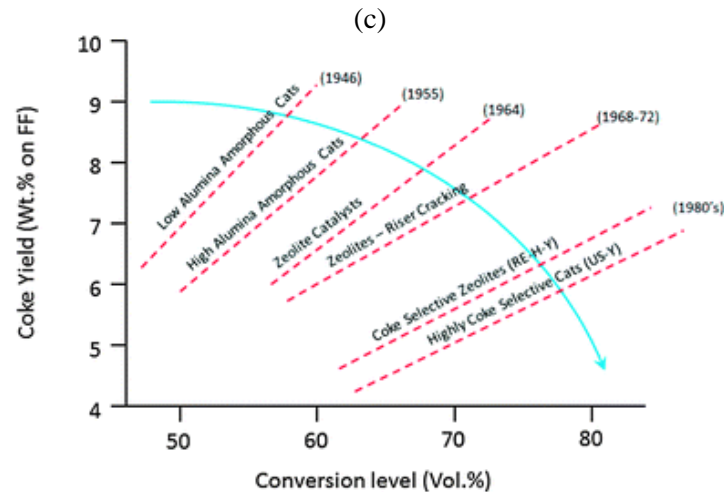
- Alta conversão;
- Alta seletividade (ou rendimento);
- Elevada taxa cinética;
- Baixo custo;
- Estabilidade (mecânica, térmica e química)¹;

O problema resultante é então multiobjetivo. Tais objetivos raramente podem ser alcançados simultaneamente; então deve-se priorizar um aspecto em detrimento do outro. É usual a representação de dois objetivos principais em um mesmo gráfico, como conversão e seletividade, ou composição dos produtos desejados, etc. (Alper, 2016). A Figura 2 apresenta limites superiores para critérios selecionados para alguns sistemas catalíticos.

Figura 2: Limites superiores típicos de sistemas catalíticos relatados na literatura: (a) para C_2 de metano; (b) para a gaseificação da biomassa; (c) craqueamento catalítico fluidizado.



¹A estabilidade mecânica geralmente está associada ao suporte e não a fase ativa do catalisador.



Fonte: Zavyalova, Holena, Schlögl, & Baerns (2011), Bevy (2005) e Vogt & Weckhuysen (2015).

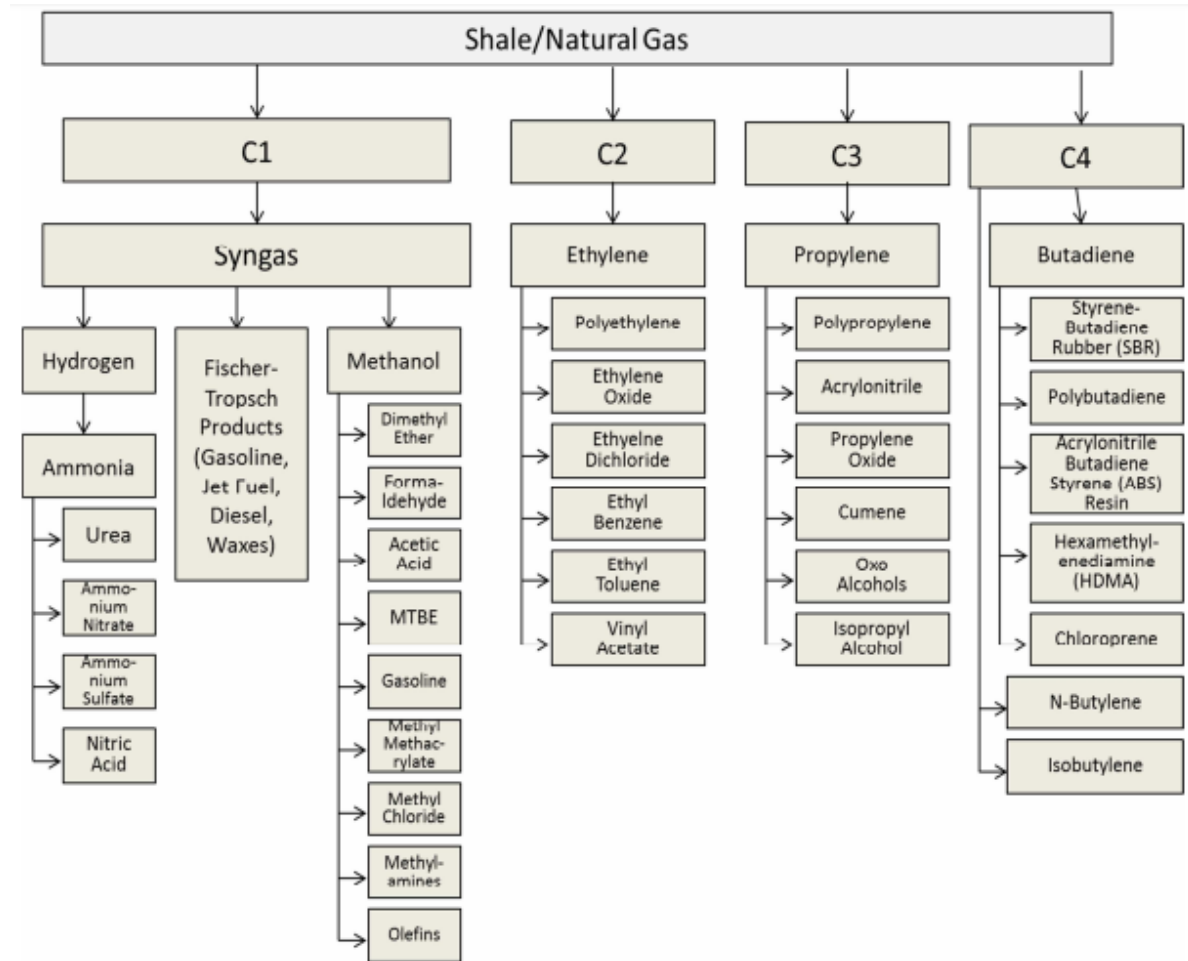
Em tais problemas, pode-se argumentar que os limites superiores podem ser estudados para alguns objetivos previamente, antes de experimentos cinéticos. Por exemplo, em processos que são limitados pelo equilíbrio, a composição do limite superior pode ser determinada por uma análise termodinâmica.

Um dos principais objetivos para o desenvolvimento do catalisador, o aumento da taxa cinética é importante para reduzir o tamanho e/ou o custo das unidades industriais. A preocupação com esta questão tem crescido nos últimos anos e dado importância cada vez mais à intensificação de processos (Stankiewicz & Moulijn, 2000). De fato, a evolução da taxa catalítica é um pilar na evolução dos catalisadores.

A presente dissertação é inserida neste contexto, procurando esclarecer o que se deve esperar quando a taxa cinética tende ao infinito e aplicando esse método em um sistema de interesse industrial e acadêmico. O sistema escolhido foi o de reforma a vapor de metano, processo de grande importância na indústria química.

Processos de maior importância na indústria geram maior interesse de estudo, por sua aplicação prática e pelo retorno financeiro a ser gerado. A indústria química é vasta e possui uma grande diversidade de processos onde são produzidos desde *commodities* à produtos de maior valor agregado. Dentro da indústria petroquímica, que possui grande representatividade no setor industrial, uma das cadeias de produção de maior destaque é a cadeia do gás natural, representada na Figura 3.

Figura 3: Cadeia de produção do gás natural.



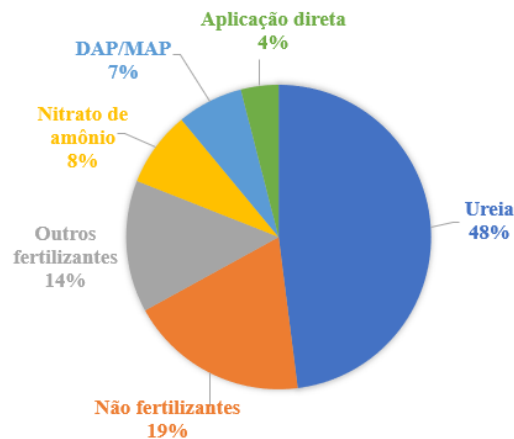
Fonte: Al-Douri, Sengupta, & El-Halwagi (2017).

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos leves (C_1 a C_5), sendo majoritariamente composto por metano (CH_4), podendo conter pequenas quantidades de componentes como nitrogênio (N_2), dióxido de carbono (CO_2) e compostos de enxofre. É matéria-prima para o gás de síntese, que por sua vez é uma mistura de hidrogênio (H_2), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO_2) (ANP, 2018).

O gás de síntese dá então origem à duas grandes *commodities* da indústria química, a amônia e o metanol, cujas cadeias geram produtos de maior valor agregado (como mostrado na Figura 3). A amônia tem a maior parte das suas aplicações voltadas para o mercado de fertilizantes, majoritariamente na forma de ureia (

Figura 4).

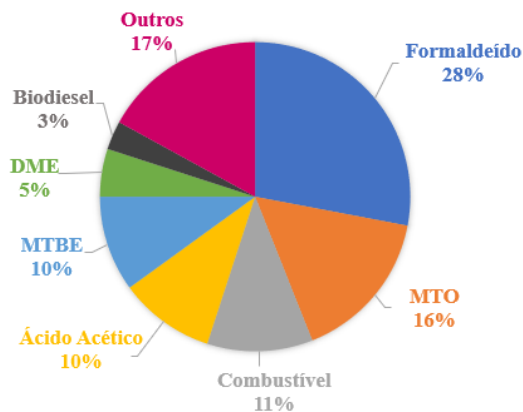
Figura 4: Percentual médio entre 2011 e 2013 das aplicações mundiais da amônia.



Fonte: Adaptado de PotashCorp (2014).

O metanol, por sua vez, tem uma gama mais vasta de aplicações, sendo utilizado no setor energético (produção de MTBE, DME, biodiesel, misturas e células de combustíveis) e no setor químico (formaldeído, ácido acético, ácido fórmico, eteno, propeno) como pode ser visto na Figura 5:

Figura 5: Demanda mundial de Metanol por derivados - Mar/2016 a Mar/2017.



Fonte: Adaptado deMethanex (2017).

A produção do gás de síntese, etapa inicial desta extensa cadeia, tem grande impacto no custo do processo, sendo foco frequente de estudos e buscas por melhorias. Na produção do metanol, por exemplo, 60% do custo total está associado à essa etapa, sendo os outros 40% apenas referentes à síntese e purificação do metanol(Rostrup-Nielsen, 2000).

Há diversos processos usados em escala industrial para a geração do gás de síntese, que pode ser produzido a partir de outros combustíveis fósseis além do gás natural (gás de

refinaria, GLP, nafta, carvão, etc). Entre estes métodos estão a oxidação parcial, a reforma do metano e a reforma auto-térmica. A decisão da rota a ser utilizada depende de fatores como a matéria-prima utilizada e a aplicação almejada (processos diferentes requerem faixas de proporção entre hidrogênio e monóxido de carbono específicas)(GSTC, 2018).

A rota mais utilizada, no entanto, é a reforma a vapor, do gás natural. Ela vem sendo preferida frente à outros processos por ser considerada uma das tecnologias mais eficientes para produção de hidrogênio em grande escala, já que pode alcançar rendimentos próximos ao equilíbrio termodinâmico(Chen, Yan, Song, & Xu, 2017).

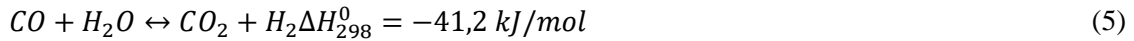
Devido ao risco de envenenamento do catalisador utilizado na reforma por compostos de enxofre, o gás natural geralmente passa por uma etapa de dessulfurização, usualmente na presença de um catalisador de cobalto e molibdênio, na qual o gás é pré-aquecido à faixa de 350°C a 400°C e esses compostos sofrem hidrogenólise, gerando sulfeto de hidrogênio (H_2S), que posteriormente é absorvido em óxido de zinco, conforme reações (1) e (2)(European Commission, 2007).



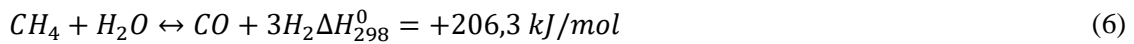
Vapor de processo é adicionado ao gás dessulfurizado, que segue então para a reforma. Em plantas mais recentes ou renovadas o gás geralmente passa por um pré-reformador, no qual, através da adição de vapor, hidrocarbonetos mais pesados que o metano são convertidos em monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2), conforme a reação (3), e posteriormente metanados, conforme a reação (4), à temperaturas entre 400°C a 550°C e pressões de até 70 bar, aumentando a capacidade da planta e evitando coqueamento no reformador de metano, que opera a temperaturas mais elevadas.



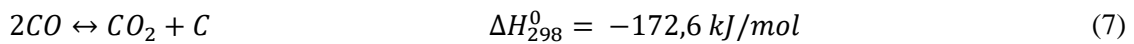
O gás de saída do pré-reformador contém metano, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e vapor, cujas proporções são ditadas pelo equilíbrio termodinâmico da reação de metanação (4) e da reação de *shift* água-gás (*Water-Gas Shift* - *WGS*)(5)(Cross, Jones, & Kent, 2016):



Após o pré-reformador o gás segue então para o reformador, que consiste em um forno devido à necessidade de elevada temperatura e fornecimento de calor ao sistema. A zona de convecção fornece calor por integração para as demais partes do processo. O gás pré-reformado passa no interior dos tubos localizados na zona de radiação, preenchidos com catalisador à base de níquel, nos quais ocorre a reação endotérmica de reforma do metano em temperaturas entre 800°C e 950°C:



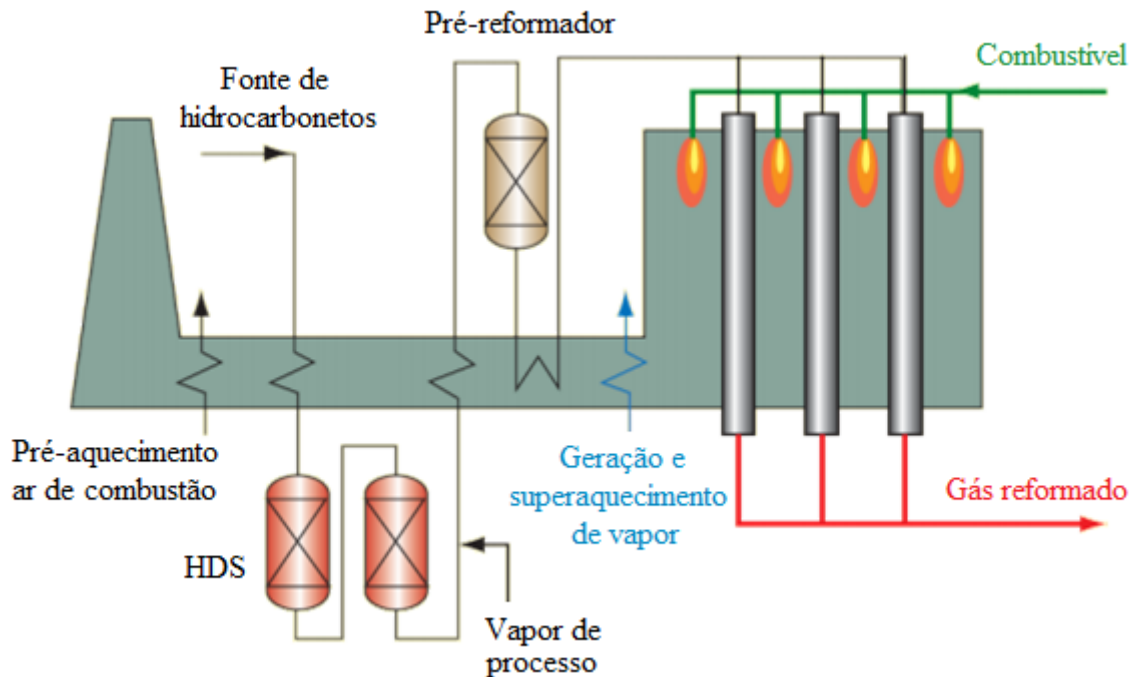
A reação de *shift* água-gás (5) também ocorre no reformador. O aumento da conversão de metano se dá com o aumento da temperatura (reação endotérmica), aumento da pressão parcial de vapor e redução da pressão absoluta. Algumas reações indesejadas podem ocorrer, dentre elas a reação de Boudouard de equilíbrio entre monóxido e dióxido de carbono:



A deposição de carbono no catalisador e nas paredes do tubo é minimizada com excesso de vapor e baixos tempos de residência (Fiedler et al., 2005).

Um esquema representativo dessas três etapas é mostrado na Figura 6.

Figura 6: Esquema de dessulfurização, pré-reforma e reforma do gás natural.



Fonte: Traduzido de Al-Megeren & Xiao (2012).

O objetivo deste trabalho é estudar a reforma a vapor do gás natural, sendo um sistema de elevada complexidade e importância para a indústria, visando avaliar as limitações que afastam os reatores industriais da cinética máxima (taxa teórica sem efeitos difusivos com resistência à transferência de massa desprezível, alcançando conversões próximas ao do equilíbrio termodinâmico). Com esse fim, o estudo envolve a modelagem do sistema considerando diferentes hipóteses sobre as limitações de transferência de massa e calor envolvidas. Em seguida, a simulação do sistema a partir dos modelos gerados, avaliando a influência das hipóteses e a resposta dos modelos a variações em variáveis de processo.

A sequência deste estudo está organizada da seguinte forma:

- Capítulo 1: Revisão da literatura;
- Capítulo 2: Apresentação dos modelos propostos e das metodologias de cálculo;
- Capítulo 3: Apresentação e discussão dos resultados gerados;
- Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A modelagem de reatores catalíticos, para fins de simulação, projeto ou otimização, devido a sua importância e aplicabilidade, já foi pauta de inúmeros estudos e trabalhos disponíveis na literatura. Modelos bem simplificados foram propostos desde antes da década de 1960, seguidos de modelos cada vez mais sofisticados e precisos (Froment, De Wilde, & Bischoff, 2011). Devido ao grande impacto econômico, a busca por melhorias nessa área permanece sendo foco da comunidade científica.

A modelagem de reformadores a vapor, mais especificamente, com base nos fenômenos de transferência de calor e massa, envolve as equações de conservação, o estudo da cinética de reação e da fornalha. Neste capítulo são então discutidos aspectos importantes para o estudo realizado, organizados em quatro tópicos: (i) primeiros estudos sobre o processo catalítico de reforma a vapor; (ii) estudos mais aprofundados sobre as reações de taxa cinética; (iii) modelagem da zona de radiação do forno/reformador e (iv) visão geral dos modelos disponíveis na literatura.

1.1 Primeiros estudos

O conceito de catálise propriamente dito foi concebido por Berzelius em 1836. No entanto, anteriormente a isso o efeito catalítico entre hidrocarbonetos e metais já havia sido observado por Davy (1817) a partir de seu trabalho para o desenvolvimento da lâmpada de segurança para minas. Além dessa interação, Davy também observou os efeitos negativos da formação de compostos de carbono e de enxofre sobre os metais, o que posteriormente viriam a ser conhecidos como coqueamento e envenenamento por enxofre.

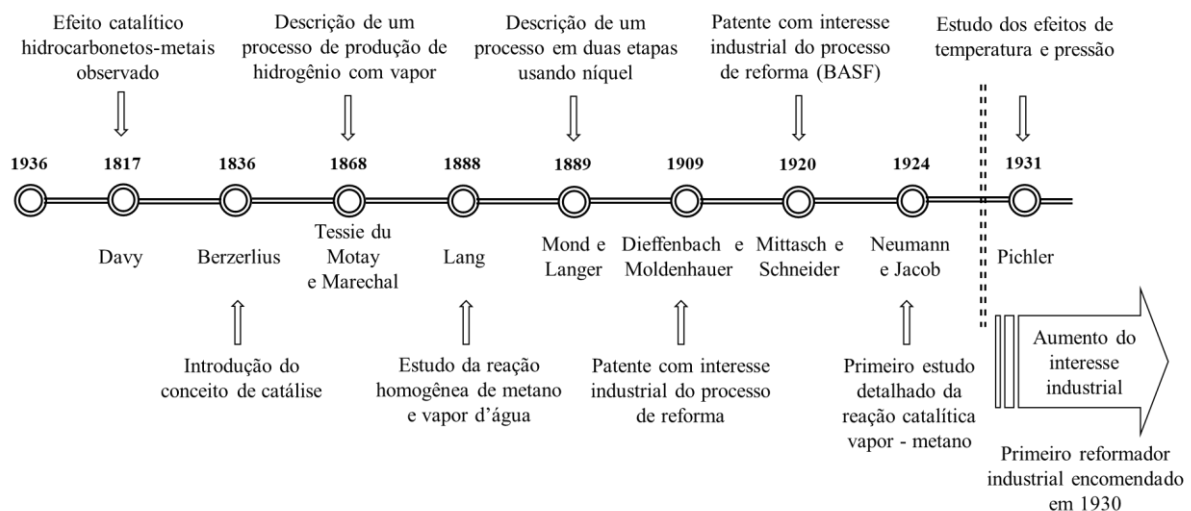
Já em 1868, após a inserção do conceito de catálise, Tessie du Motay e Marechal descreveram um processo de produção de hidrogênio na presença de vapor de água. Os hidrocarbonetos e o vapor de água passavam por óxido de cálcio, produzindo carbonato de cálcio e hidrogênio.

Mond e Langer em 1889 descreveram um processo constituído por duas etapas utilizando níquel como catalisador, paralelamente, Lang, em 1888, estudou a reação homogênea entre metano e vapor de água. Em seus experimentos foi utilizada razão $\frac{H_2O}{CH_4} = 1$ e temperaturas entre 1220 K até 1320 K. No entanto, as conversões obtidas foram baixas e houve a formação de coque.

Algumas patentes refletiram o interesse industrial no processo de reforma, como Dieffenbach e Moldenhauer em 1909 e a BASF (Mittasch e Schneider) em 1920.

O primeiro estudo mais detalhado sobre a reação catalítica entre o vapor e o metano foi realizado por Neumann e Jacob em 1924, tendo como resultado a verificação de valores teóricos do equilíbrio da uma mistura gasosa para as reações de WGS e de metanação. Posteriormente, o crescente interesse industrial na utilização do gás natural ou em gases ricos em metano em gás de síntese resultou na produção de inúmeras patentes por volta dos anos 30 (Fraser, 1937). Em 1931, Pichler demonstrou experimentalmente o efeito da temperatura e pressão para a reação $CO_2 + CH_4 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$. Além disso observou também que a velocidade de reação era inversamente proporcional a pressão total de operação.

Figura 7: Linha de tempo de estudos iniciais de reforma a vapor.



Fonte: O autor, 2018.

O primeiro reformador a vapor industrial foi encomendado em 1930 pela Standard Oil of New Jersey em Baton Rouge. Seis anos mais tarde um reformador a vapor foi encomendado pela ICI em Billingham (Rostrup-Nielsen, 1984).

Atualmente, a reforma a vapor do gás natural (rico em metano) é um dos principais métodos industriais de produção hidrogênio e gás de síntese (Jaiswar, Katheria, Deo, & Kunzru, 2017; Olivos-Suarez et al., 2016).

1.2 Cinética da reforma a vapor

Como mencionado na introdução, a reforma a vapor de metano é um processo complexo, que envolve a transferência de calor e de massa, assim como a difusão dos reagentes e produtos ao longo do seio da fase e da superfície do catalisador. Além disso, envolve mecanismos cinéticos que exigem estudos mais aprofundados, já que múltiplas reações ocorrerem simultaneamente em paralelo e em série. Desta forma, um esforço considerável tem sido despendido em investigações sobre a cinética da reforma a vapor do metano desde o início dos anos 50 (Hou & Hughes, 2001).

1.2.1 Revisão da literatura

Em trabalhos prévios, expressões simplificadas foram propostas para a taxa de reação. Em uma dessas abordagens, proposta por Akers & Camp, (1955), uma cinética irreversível de primeira ordem em relação ao metano é considerada para temperaturas entre 336°C e 638°C, mostrada a seguir.

$$-r_{CH_4} = k(T)p_{CH_4} \quad (8)$$

$$k(T) = 127 T e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (9)$$

onde r_{CH_4} é a taxa de reação em mol/(h.lb de catalisador) e E_a a energia de ativação, equivalente a 15800 Btu/(lb.mol) para a faixa de temperatura estudada.

Bodrov et al (1964, 1967, 1968 apud Agnelli, Ponzi, & Yeramian, 1987) estudaram a variação das taxas considerando a pressão parcial de outros componentes além do metano, e notaram a variação da influência de suas pressões parciais com a temperatura, desenvolvendo o modelo cinético a seguir:

$$r = k \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}} \quad \text{para } 400^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C} \quad (10)$$

$$r = k \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^{0.5}} \quad \text{para } 500^\circ\text{C} < T < 600^\circ\text{C} \quad (11)$$

$$r = k \frac{p_{CH_4}}{1 + A(p_{H_2O}/p_{H_2}) + Bp_{CO}} \quad \text{para } 700^\circ\text{C} < T < 900^\circ\text{C} \quad (12)$$

sendo k dado pela equação de Arrhenius, com a energia de ativação (E_a) variando entre 81,17 e 134,72kJ/(mol).

Em outros estudos expressões similares foram desenvolvidas(Münster & Grabke, 1981; Ross & Steel, 1973). De forma geral diversos autores notaram comportamento de 1ª ordem em relação ao metano, com energias de ativação variando entre 20 kJ/mol e 180 kJ/mol, variação que pode ser justificada pelo fato de alguns estudos negligenciarem limitações difusionais no poro do catalisador e restrições de transferência de calor, podendo gerar equívocos no mecanismo cinético considerado(Rostrup-Nielsen, 1984).

Allen, Gerhard, & Likins (1975)propuseram um modelocinético para uma dada faixa de pressão (1 a 18 atm) e temperatura constante de 638°C. Apesar de ainda negligenciarem os fatores de difusão e transferência de massa mencionados anteriormente, utilizaram a metodologia de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW), na qual um mecanismo reacional é estabelecido e as etapas limitantes são determinadas, a partir das quais são geradas as taxas reacionais. O modelo cinético desenvolvido neste caso considera a dessorção dos produtos CO e CO_2 como etapas limitantes, resultando nas taxas de reação a seguir:

$$r_{CO} = \frac{-k_1 \left(P_{CO} - K_{P_1} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} \right)}{DEN} \quad (13)$$

$$r_{CO_2} = \frac{-k_2 \left(P_{CO_2} - K_{P_2} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4} \right)}{DEN} \quad (14)$$

$$DEN = 1 + K_a P_{H_2O} + K_a K_{S_1} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}}{P_{H_2}^3} + K_a K_{S_1} K_{S_2} \frac{P_{CH_4} P_{H_2O}^2}{P_{H_2}^4} \quad (15)$$

sendo k_1 e k_2 coeficientes de taxa, K_{P_1} , K_{P_2} , K_a , K_{S_1} e K_{S_2} constantes de equilíbrio.

Alguns estudos começaram então a questionar a negligência dos efeitos difusionais e procurar condições experimentais nas quais não houvessem tais limitações, permitindo a obtenção de taxas cinéticas intrínsecas(Agnelli et al., 1987; De Deken, Devos, & Froment, 1982). Neste último, os experimentos conduzidos incluíram a trituração das partículas de catalisador para ficarem com tamanho de partículas entre 0.297mm e 0.420mm (inferiores aos experimentos anteriores), evitando problemas de limitação difusional além de fazerem um pré-tratamento no qual ocorre a sinterização do catalisador, garantindo uma área ativa constante ao longo do experimento. Fizeram experimentos para identificar a dependência da taxa de reação com a concentração de outras espécies (como H_2O e H_2), identificando que a

água age como inibidor e hidrogênio como promotor. Mais uma vez, identificaram cinética de primeira ordem em relação ao metano e através também da metodologia LHHW estabeleceram diversos mecanismos e encontraram diferentes taxas para cada caso ao considerarem a etapa de adsorção dissociativa do metano como etapa limitante. A expressão da taxa proposta que apresentou melhores resultados para a faixa de temperatura de 640°C a 740°C é mostrada a seguir:

$$r = \frac{k p_{CH_4}}{\left(1 + K_A \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + K_B p_{CO}\right)^7} \quad (16)$$

sendo k o coeficiente de taxa, K_A e K_B as constantes de equilíbrio.

Xu & Froment (1989), seguindo na mesma linha, propuseram um modelo de cinética intrínseca para a utilização de um catalisador de Ni/MgAl₂O₄ para a faixa de 1 a 10 bar e 778 a 848 K. A abordagem é baseada também na metodologia LHHW, cujo mecanismo envolve 13 etapas, das quais 3 são consideradas limitantes, gerando um modelo com dependência não monotônica em relação a pressão parcial de vapor, ao contrário da abordagem de De Deken et al. (1982).

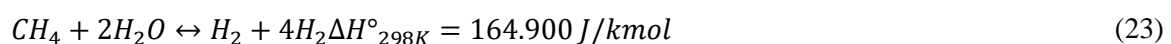
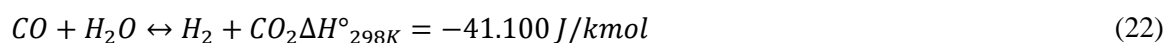
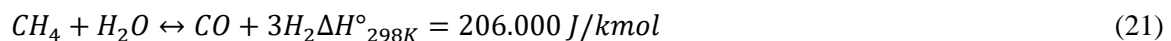
$$r'_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_1} \right) / DEN^2 \quad (17)$$

$$r'_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_2} \right) / DEN^2 \quad (18)$$

$$r'_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_3} \right) / DEN^2 \quad (19)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (20)$$

sendo k_1, k_2 e k_3 coeficientes das taxas das reações 1, 2 e 3 respectivamente, K_1, K_2 e K_3 as constantes de equilíbrio da reação 1, 2 e 3 respectivamente, P_i Pressão parcial do componente i e K_i constante de adsorção do componente i . As taxas r'_1, r'_2 e r'_3 referem-se, respectivamente, as reações a seguir:



Um modelo mais complexo é proposto por Avetisov et al. (2010), a partir principalmente das discussões e mecanismos estabelecidos por Xu & Froment (1989) e Aparicio, Ramos, & Ruiz (1997):

$$-r_{CH_4} = \frac{k_1 P_{CH_4} (1 - X) Z^2}{DEN} \quad (24)$$

$$r_{CO_2} = \frac{NUM}{1 + \left(\frac{k_{-8}}{k_{-7}}\right) K_2 \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) Z} \quad (25)$$

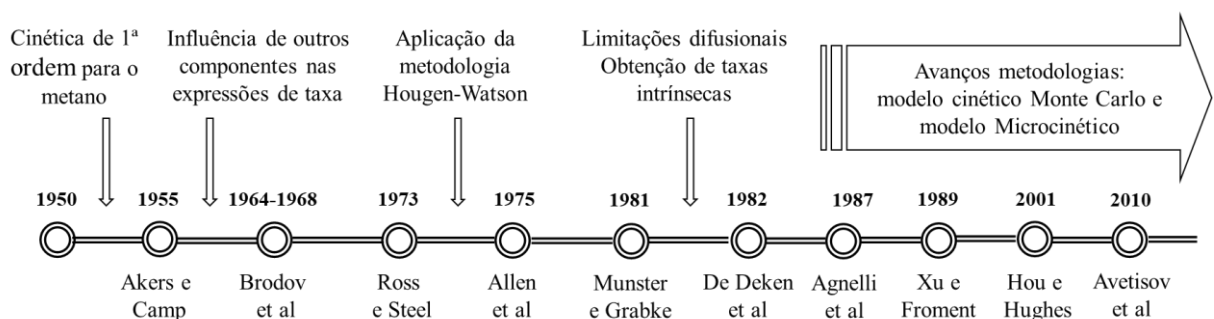
$$NUM = -r_{CH_4} \frac{k_{-8}}{k_{-7}} K_2 \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} Z - k_{-8} (P_{CO_2} - K_2 \frac{P_{CO} P_{H_2O}}{P_{H_2}} Z^2) \quad (26)$$

$$DEN = 1 + A_1 P_{H_2}^{1/2} + A_2 P_{H_2} + A_3 P_{H_2}^{3/2} + A_4 \frac{P_{H_2}^{5/2}}{P_{H_2O}} + A_5 \frac{P_{H_2}^3 Z}{P_{H_2O} \left(1 + \left(\frac{k_{-8}}{k_{-7}}\right) K_2 \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}\right) Z\right)} \quad (27)$$

Devido à complexidade do modelo, os parâmetros $X, Z, A_1, A_2, A_3, A_4, e A_5$ do modelo podem ser encontrados em Avetisov et al. (2010). Para condições mais usuais de reforma a vapor de metano, o modelo proposto converge para o estabelecido por Xu & Froment (1989).

Conforme mostrado nesta seção, diversos modelos cinéticos foram propostos ao longo dos anos (Figura 8). Em uma parte deles, as taxas de formação dos produtos monóxido e dióxido de carbono são definidas de forma isolada (ao contrário de se considerar apenas o consumo de metano para ambos os produtos), o que pode ser vantajoso na modelagem do sistema quando esta é voltada para simulação, projeto ou otimização, pois o detalhamento das composições e condições estabelecidas se torna importante (Hou & Hughes, 2001).

Figura 8: Evolução dos estudos cinéticos de reforma a vapor de metano.



Fonte: O autor, 2018.

1.2.2 Tendências da literatura

Mais recentemente, mecanismos de reação ainda mais detalhados vêm sendo desenvolvidos e diversos estudos foram realizados a partir do final da década de 1980 (Saliccioli, Stamatakis, Caratzoulas, & Vlachos, 2011). Abordagens como a do modelo cinético de Monte Carlo e modelo microcinético estão cada vez mais presentes na literatura (Tabela 1). No modelo microcinético a proposta envolve um mecanismo de reação detalhado que descreve os processos elementares que ocorrem em um catalisador. Nessa abordagem, estabelecem-se todas as etapas elementares relevantes e resolve-se o problema matemático sem quaisquer suposições sobre etapas limitantes, como é feito no LHHW.

O modelo de monte Carlo é também eficaz na investigação de mecanismos de reação superficial e previsão de comportamento cinéticos complexos. Trata-se de uma ferramenta mais focada na resolução das equações que descrevem a evolução da superfície do catalisador e dos adsorventes. Esta abordagem é especialmente útil para sistemas catalíticos com vários tipos de sítios, descrevendo de forma mais rigorosa as interações entre pares específicos de adsorventes, diferentemente do modelo de microcinética que até pode considerar tais efeitos, mas de forma média e não adequadamente acoplados.

Tabela 1: Estudos cinéticos recentes sobre abordagens de Monte Carlo e Microcinética.

Modelo cinético	Referência
Monte Carlo	(Cortés, Valencia, & Araya, 2006)
	(Mei, Du, & Neurock, 2010)
	(Cortés, Valencia, & Araya, 2014)
	(Zuo, Gao, Han, Liu, & Huang, 2016)
	(Pruksawan, Kitiyanan, & Ziff, 2016)
Microcinética	(Xie, Liao, Liu, Yang, & Zhang, 2017)
	(Blaylock, Ogura, Green, & Beran, 2009)
	(Zhu et al., 2013)
	(Maestri & Cuoci, 2013)
	(Karst, Maestri, Freund, & Sundmacher, 2015)
	(Kechagiopoulos, Angeli, & Lemonidou, 2017)

Fonte: O autor, 2018.

Dentre os modelos propostos, aquele estabelecido por Xu & Froment (1989) é o mais amplamente utilizado para modelagem de reforma a vapor de metano (Mokheimer, Ibrar

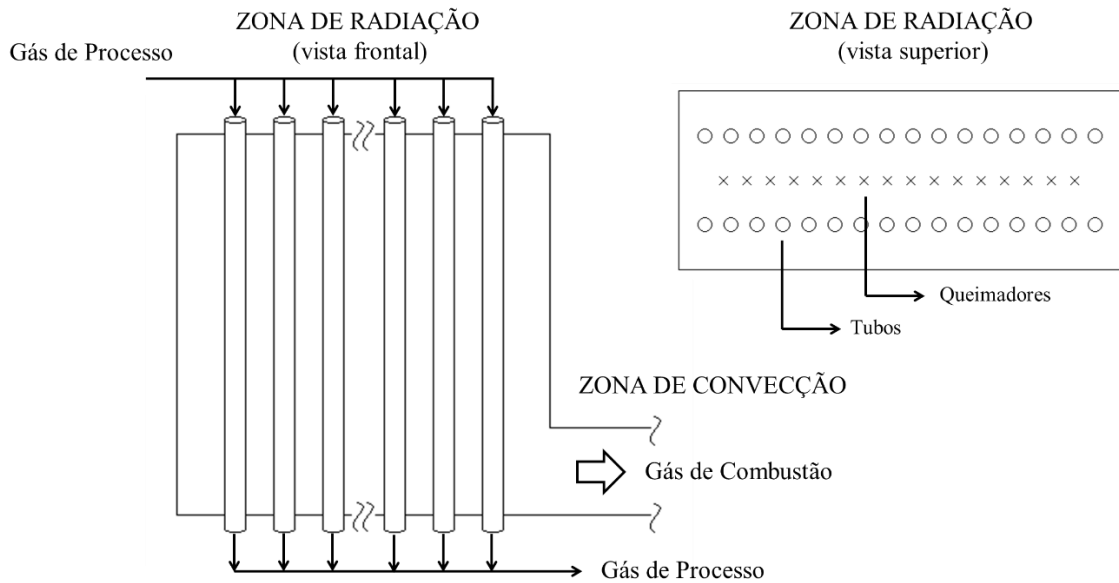
Hussain, Ahmed, Habib, & Al-Qutub, 2015) e será utilizado neste estudo. Ressalta-se, no entanto, que os modelos mostrados apresentam grande diferenças entre si, e são baseados em diferentes tipos e dimensões de catalisadores. Essa variação no catalisador, acarreta não só em alterações nos parâmetros cinéticos, mas também no próprio mecanismo reacional, de forma que se torna inviável a utilização de uma taxa de reação genérica para todos os catalisadores com apenas um parâmetro que possa ser ajustado para cada caso (Soliman, Elnashaie, Al-Ubaid, & Adris, 1992).

Diversos estudos já foram realizados investigando catalisadores mais adequados para a produção do gás de síntese, apontando para catalisadores a base de metais nobres ou a base de níquel como alternativas com elevadas atividades (Barbero, Peña, Campos-Martin, Fierro, & Arias, 2003; Ghoneim, El-Salamony, & El-Temtamy, 2016). Aqueles à base de metais nobres apresentam atividades superiores e são menos sujeitos a desativação, no entanto seus custos são muito superiores (100 a 150 vezes maior) àqueles a base de níquel, limitando suas aplicações industriais (Zeppieri, Villa, Verdone, Scarsella, & De Filippis, 2010), de forma que os catalisadores a base de níquel são os mais aplicados.

1.3 Zona de Radiação

Como mencionado na introdução, a reforma a vapor, que necessita de um elevado fornecimento de calor, ocorre no interior de tubos localizados na zona de radiação de um forno, ilustrada na Figura 9. Nesta subseção será feita uma breve discussão dos tipos de forno (em relação aos queimadores) e das abordagens mais usuais para a modelagem da zona de radiação.

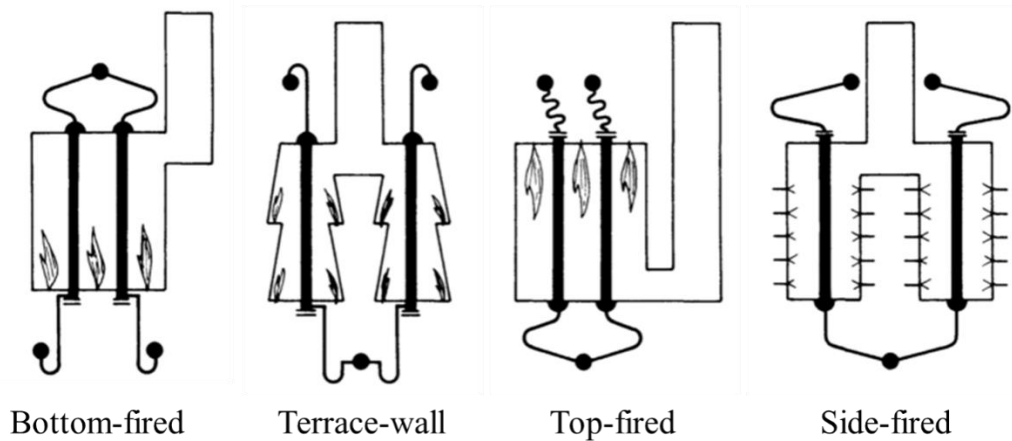
Figura 9: Zona de radiação do reformador.



Fonte: O autor, 2018.

Em relação aos queimadores do forno, estes podem ser organizados de diferentes formas, como mostra a Figura 10:

Figura 10: Tipos de queimadores mais usuais.



Fonte: Rostrup-Nielsen (1984).

Em reformadores do tipo *bottom-fired*, os queimadores são dispostos no fundo do forno, associado a um escoamento contra-corrente em relação ao gás de processo, gerando temperaturas mais elevadas na saída do reformador. A disposição do tipo *terrace-wall* é uma modificação do *bottom-fired*, na qual as chamas são geradas em diferentes patamares ao longo do reformador, levando a temperaturas levemente menores para os tubos. Os dois tipos mais

usados, no entanto, são o *top-fired* e o *side-fired*, nos quais os queimadores são dispostos no topo e nas laterais do forno, respectivamente. No *top-fired*, são encontrados picos de fluxo de calor e temperaturas de tubo no topo do reformador. Já no *side-fired*, que permite um maior controle das temperaturas dos tubos, as maiores temperaturas são encontradas na saída destes. Neste último caso, apesar de os valores máximos encontrados para temperatura de tubo e fluxo de calor serem inferiores aos do *top-fired*, as médias ao longo de todo o comprimento dos tubos são superiores. Neste sentido, diferentes perfis de temperatura podem ser estabelecidos nas paredes dos tubos, o que influencia diretamente o sistema reacional.

Existem diferentes abordagens para a modelagem da zona de radiação conforme podemos observar na Tabela 2. Em abordagens mais simplificadas, pode ser adotada uma temperatura de parede conhecida e constante ou um perfil de temperatura conhecido ao longo dos tubos. No entanto, em casos onde se deseja estimar o perfil de temperatura com um maior grau de precisão, existem alguns métodos que podem ser aplicados para a modelagem do forno. Dentre eles, dois grupos de métodos são mais utilizados: (i) métodos de zona e (ii) métodos de fluxo (Farhadi, Babaheidari, & Hashemi, 2005).

Tabela 2: Diferentes abordagens de modelagem do lado do forno para reformadores.

Modelo do Forno	Referência
	(Mokheimer et al., 2015)
Temperatura da parede cte	(Oliveira, Grande, & Rodrigues, 2010) (Ferreira, Marques, Babo, & Rodrigues, 1992)
Perfil temperatura da parede imposto	(Pedernera, Pina, Borio, & Bucalá, 2003) (Olivieri & Vegliò, 2008)
Fluxo térmico imposto	(Piña, Schbib, Bucalá, & Borio, 2001) (Akbar Zamaniyan, Behroozsarand, & Ebrahimi, 2010) (A. Zamaniyan, Zoghi, & Ebrahimi, 2008)
Método de zona	(Ebrahimi, Mohammadzadeh, Zamaniyan, & Shayegh, 2008) (Soliman et al., 1992) (Xu & Froment, 1989b)
Método de fluxo	(Murty & Murthy, 1988) (Soliman et al., 1992)

Fonte: O autor, 2018.

Estudos iniciais realizados por Orrok em 1925, Lobo e Evans em 1939, Hottel em 1954 e Hottel e Saforim em 1967 levaram ao desenvolvimento e consolidação dos métodos de zona (Mullinger & Jenkins, 2008). Nele, as zonas são elementos do espaço, de volume e de

área de superfície, isotérmicas e com propriedades uniformes, nas quais a transferência de calor radioativa é modelada. Entre métodos deste grupo destacam-se o *Well-stirred Model* (WSM), o *Long-furnace Model* (LFM) e modelos de zona multidimensionais.

Diversos autores aplicaram o WSM e variações dele para simulação de fornos do tipo side-fired e top-fired para reforma a vapor (Rajesh, Gupta, Rangaiah, & Ray, 2000; Singh & Saraf, 1979; Soliman, El-Nashaie, Al-Ubaid, & Adris, 1988). Outros autores aplicaram modelos de zona multidimensionais para casos similares (Ebrahimi et al., 2008; Plehiers & Froment, 1989; Akbar Zamaniyan, Ebrahimi, & Mohammadzadeh, 2008). Farhadi et al. (2005) aplicou método LFM pela primeira vez para reformadores a vapor.

O segundo grupo de métodos, foi introduzido através do modelo de fluxo de Roesler (1967), (*Roesler Flux Method – RFM*), que adaptou métodos estabelecidos em astrofísica para reformadores *stop-fired* cocorrentes, onde o campo de radiação é dividido em um número finito de feixes, gerando um número também finito de equações diferenciais ordinárias. Sua abordagem foi aplicada por McGreavy & Newmann (1969), mas não levava em consideração efeitos de reflexão difusiva das paredes laterais do forno. Uma modificação do método de Roesler, na qual tais efeitos passam a ser considerados, é proposta por Filla (1984) e aplicada também por Soliman et al. (1988). A partir do modelo modificado por Filla (1984), Murty & Murthy (1988) propuseram ainda uma expansão do modelo de fluxo (EFM).

Neste trabalho o método de zona WSM será aplicado. Este método apresenta resultados satisfatórios sem trazer uma complexidade demasiadamente elevada.

1.4 Visão geral dos modelos propostos

Nesta subseção será apresentada uma visão geral dos modelos disponíveis na literatura. Ao se modelar um sistema, hipóteses simplificadoras podem ser aplicadas. Dentre elas, quando se fala de reforma a vapor, uma das principais se refere a heterogeneidade do sistema, que envolve um leito catalítico pelo qual o meio reacional se difunde.

1.4.1 Caracterização do sistema

De forma geral, sistemas homogêneos são aqueles onde há apenas uma fase no sistema, enquanto sistemas heterogêneos envolvem múltiplas fases. Em um sistema catalítico, como o estudado aqui, a presença do catalisador sólido em meio reacional gasoso caracteriza a heterogeneidade do meio. A presença de um catalisador traz a inclusão de diversos aspectos na modelagem, que envolvem desde sua atividade catalítica até a resistência causada ao escoamento, trazendo, desta forma, uma complexidade maior ao sistema, que pode ser reduzida ao se aplicar alguma hipótese simplificadora.

Em um modelo heterogêneo, a concentração dos componentes no seio da fase gasosa se torna diferente da concentração na superfície do catalisador, onde ocorre a reação, devido à resistência de transferência de massa externa às partículas de catalisador, e essa distinção é levada em consideração nas equações de conservação.

Há ainda os chamados modelos pseudo-homogêneos, nos quais a presença do catalisador não é considerada de forma explícita (Froment et al., 2011), não havendo balanços intraparticulares ou diferenciação entre as concentrações no seio da fase gasosa e na superfície do catalisador. No entanto, as propriedades do catalisador, como atividade e porosidade são consideradas.

Modelos pseudo-homogêneos e heterogêneos ainda podem ter diferenças de complexidade entre si, referentes a outros aspectos do sistema, desde variação de propriedades físicas a fluxos direcionais de escoamento considerados. A categoria de modelos mais utilizada nos estudos disponíveis na literatura é de modelos pseudo-homogêneos unidimensionais (Froment et al., 2011).

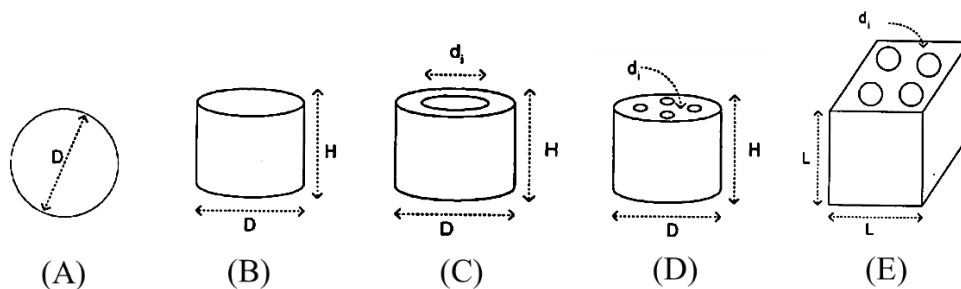
1.4.2 Revisão da literatura

Singh & Saraf (1979) propuseram um modelo pseudo-homogêneo unidimensional no lado dos tubos e o método de zonas WSM para o lado do forno, com objetivos de simulação e projeto. A validação do modelo foi feita com dados de diferentes reformadores industriais existentes operando sob diferentes condições de maneira satisfatória. Para fins similares, Murty & Murthy (1988), considerando também um sistema pseudo-homogêneo unidimensional, desenvolveram um modelo representativo para um reformador *top-fired*, propondo uma extensão do modelo de Roesler (EFM) para a modelagem externa do forno.

Outros autores (Abbas, Dupont, & Mahmud, 2016; Soliman et al., 1988) propuseram modelos heterogêneos, apresentando maior complexidade ao se considerar a limitação difusional intraparticular, e realizaram investigações sobre os efeitos de variáveis de operação e projeto na performance do reformador. No estudo realizado por Soliman et al. (1988), foram modelados dois tipos de reformador, um *side-fired* e um *top-fired*, utilizando o modelo WSM e a modificação do método de Roesler proposta por (Filla, 1984), respectivamente. Observaram, por exemplo, que a conversão de metano crescia com o aumento da razão de vapor/metano no reformador. Demonstraram que com o decréscimo da atividade do catalisador, há uma queda na conversão e um aumento na temperatura do sistema. Sobre o tamanho das partículas de catalisadores, constatou-se que sua redução promove um aumento na efetividade do leito, e conseqüentemente na conversão de metano, uma redução na temperatura e aumento da perda de carga. Mais recentemente Abbas et al. (2016) chegaram a conclusões similares. Em relação ao aumento da conversão com o aumento da razão de vapor/carbono, os autores acrescentaram ainda que o aumento dessa razão gera custos mais elevados, de forma que a razão ótima é na verdade um *trade-off* entre a performance e o custo do processo. Observaram também que temperaturas elevadas e pressões baixas favorecem a conversão de metano.

Outros autores investigaram mais a fundo a influência da forma das partículas de catalisadores na performance do reator (Mohammadzadeh & Zamaniyan, 2002; Schwaab et al., 2009). Mohammadzadeh e Zamaniyan aplicaram um modelo heterogêneo unidimensional para o lado dos tubos e um método de zonas para um forno do tipo *terrace-wall* para avaliar os efeitos dos diferentes formatos de catalisadores mostrados na Figura 11:

Figura 11: Formas de catalisadores adotadas: (A) Esfera, (B) Cilindro, (C) Cilindro com um canal interno, (D) Cilindro com múltiplos canais e (E) Cubo com múltiplos canais



Fonte: Adaptado de Mohammadzadeh & Zamaniyan (2002).

Os principais parâmetros associados aos catalisadores adotados são mostrados na Tabela 3.

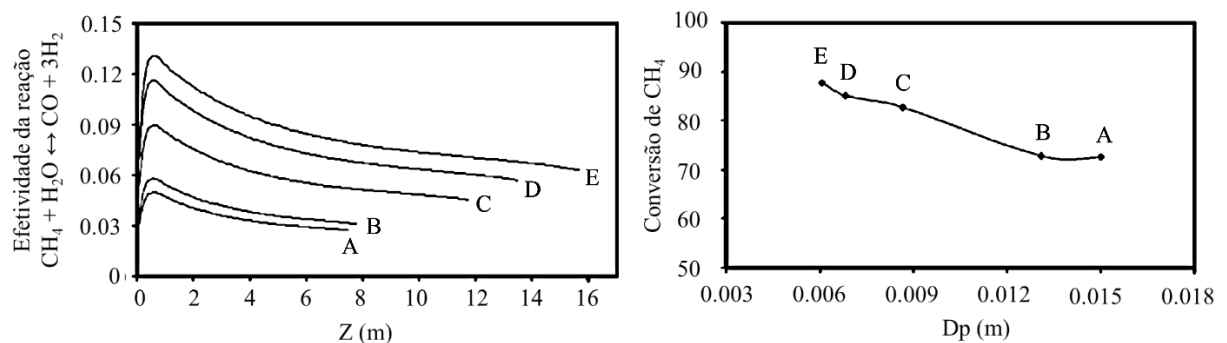
Tabela 3: Características principais dos catalisadores considerados na Figura 11.

Forma	Dimensão	Fator de forma Φ_s	Porosidade ϵ	Comprimento do tubo L (m)
Esfera	D	1,0	0,37	7,50
Cilindro	H = D	0,8736	0,40	7,85
Cilindro - 1 canal	H = D D = 2d _i	0,5769	0,6	11,77
Cilindro - multi-canais	H = D D = 4d _i	0,4555	0,65	13,46
Cubo - multi-canais	L = 6d _i	0,4051	0,70	15,70

Fonte: Traduzido de Mohammadzadeh & Zamaniyan (2002).

Mohammadzadeh & Zamaniyan (2002) constataram que as geometrias mais complexas, capazes de aumentar o contato entre a fase gasosa e os sítios ativos, estavam associados a fatores de efetividade e conversões de metano superiores (Figura 12).

Figura 12: Comparação dos resultados obtidos para cada catalisador: Efetividade (esquerda) e conversão de CH₄ (direita).



Fonte: Traduzido de Mohammadzadeh & Zamaniyan (2002).

Pode-se observar na Figura 12 que, apesar do cubo com múltiplos canais (opção E) ter apresentado os melhores resultados, o segundo melhor resultado, os cilindros com múltiplos

canais (opção D) apresenta facilidades de carregamento do leito e maior resistência a atrito, de forma que passam a ser preferidos para aplicações industriais.

Alguns autores (De Deken et al., 1982; Xu & Froment, 1989b, 1989a) voltaram seus estudos para geração de modelos de taxas cinéticas e desenvolveram dois modelos heterogêneos unidimensionais para fins de validação de suas propostas. Identificaram também fortes resistências difusionais limitando as reações e encontraram efetividades muito inferiores à unidade.

Elnashaie & Elshishini, (1993) observaram que a performance dos reformadores a vapor está limitada ao equilíbrio termodinâmico. Uma maneira de mitigar essas restrições é a aplicação de temperaturas suficientemente elevadas, que por sua vez devem respeitar valores que não prejudiquem demasiadamente a vida útil do equipamento. Como mencionado na Subseção 1.3, diferentes perfis de temperatura e de fluxo de calor podem ser estabelecidos na parte externa aos tubos do leito catalítico. Alguns autores estudaram a influência destes perfis na performance do reformador (Piña et al., 2001; Plehiers & Froment, 1989).

Piña et al. (2001) assumiram um modelo unidimensional heterogêneo. Para avaliar tal influência, condições fixas de dimensões do reator, condições de alimentação e carga térmica total (Q_t) são consideradas e três abordagens são aplicadas. Na primeira, um perfil de fluxo de calor linear é assumido:

$$Q(z) = Az + B \quad (28)$$

onde Z é a posição no leito catalítico, enquanto A e B são os coeficientes angular e linear da reta, respectivamente.

É realizada uma varredura dos valores de A . Os valores de B são obtidos em cada caso, respeitando o balanço de energia:

$$\int_0^L \frac{Q(z)}{L} dz = Q_t \quad (29)$$

sendo L o comprimento total do leito.

As duas outras abordagens são casos de otimização, nos quais o perfil de fluxo térmico é a variável de decisão, sendo que ao invés de se considerar um perfil linear ao longo de toda a extensão do leito, este é dividido em seções, cada uma com um perfil linear próprio. Em um caso, deseja-se maximizar a conversão do reformador, assumindo um máximo de temperatura

de parede. No outro, para uma dada conversão, deseja-se minimizar o pico de temperatura de parede.

De forma geral, perfis decrescentes de fluxo térmico apresentaram valores maiores de conversão de metano e menores picos de temperatura de parede associados. Ou seja, casos onde o maior fornecimento de calor é dado no início do reator, onde se tem maior concentração de reagentes disponível, são mais vantajosos. Os perfis de temperatura de parede, nestes casos, possuem picos mais próximos do início do reator, tendo algumas oscilações ao longo do equipamento. Nesse sentido, Piña et al. (2001) ressaltaram ainda que para a aplicação dos perfis ótimos a nível industrial, os reformadores do tipo *side-fired*, que permitem uma distribuição da queima de combustível ao longo do equipamento, são mais adequados.

Olivieri & Vegliò (2008), seguindo na mesma área de estudo, propõem um método de duas etapas para a simulação de um reformador a vapor de metano. No primeiro passo, a partir de parâmetros construtivos do forno e do combustível utilizado, acoplado a um modelo simplificado do reformador de equilíbrio termodinâmico e restrições de transferência de calor, o comprimento do leito e o perfil de temperatura dos tubos ao longo do forno são obtidos. Esses resultados são então usados como *input* para o segundo passo, no qual um modelo pseudo-homogêneo unidimensional é considerado para avaliar a performance do reformador. O modelo proposto é capaz de determinar então o comprimento do reator e a distribuição ótima de combustível ao longo dos queimadores de um reformador do tipo *side-fired*.

Alguns autores estudaram o efeito da convecção forçada intraparticular, ao se utilizar catalisadores com poros suficientemente grandes afim de reduzir as limitações difusionais previamente observadas para outros sistemas (Nir & Pismen, 1977; Stephanopoulos & Tsiveriotis, 1989) e para a reforma a vapor (Ferreira, Marques, Babo, & Rodrigues, 1992; Oliveira, Grande, & Rodrigues, 2010). Ferreira et al. (1992) analisaram esses efeitos para três diferentes tipos de modelos em relação à heterogeneidade do sistema, um pseudo-homogêneo (PH) e dois heterogêneos, sendo um considerando apenas mecanismo de transporte difusivo (HTd) e o outro levando em consideração também o transporte convectivo intraparticular (HTdc). Os três tipos de modelos foram aplicados considerando-se modelagem unidimensional e bidimensional, resultando em um total de seis modelos avaliados. Resultados similares foram encontrados para os modelos heterogêneos (HTdc) unidimensionais e bidimensionais. Identificaram também, ao comparar o modelo HTdc com o modelo HTd, que catalisadores de poros largos apresentam fatores de efetividade maiores e,

consequentemente, apresentando maiores conversões e menores temperaturas dos tubos, o que pode aumentar a vida útil do equipamento (segundo Rostrup-Nielsen (1984), há uma redução de 30% na vida útil dos tubos com um aumento de 10K na temperatura máxima de parede).

1.4.3 Tendências da literatura

Atualmente, tem sido observada uma tendência na comunidade científica de se estudar abordagens computacionais do tipo CFD (*Computational Fluid Dynamics*) e métodos de intensificação de processos para problemas envolvendo leitos fixos.

Abordagens do tipo CFD vêm permitindo um entendimento maior e mais detalhado dos fenômenos envolvidos em leitos fixos. Em particular, a geometria complexa do leito não é simplificada como nos modelos tradicionais, permitindo a obtenção de perfis de velocidade e porosidade mais precisos, a não aplicação de efetividades médias e estimação de parâmetros de transporte. No entanto, devido a extensão do problema e do nível de detalhes envolvidos, a aplicação deste tipo de abordagem à reatores com dimensões reais permanece limitada por falta de recursos computacionais. Mesmo assim, os estudos voltados a reatores de dimensões reduzidas já permitem um maior entendimento do sistema heterogêneo, proporcionando possíveis melhoras aos modelos atualmente propostos (Dixon, 2017).

Dixon (2017) citou as principais linhas de estudos de leitos fixos envolvendo abordagens do tipo CFD feitos recentemente, organizados na Tabela 4

Os estudos mencionados focam no fluido do sistema, estudos que focam no interior da partícula trazem uma complexidade a mais na divisão da malha, o que aumenta ainda mais o esforço computacional. Alguns autores obtiveram bons resultados de perfis axiais com simulações CFD para casos sem reação química (Augier, Idoux, & Delenne, 2010; Dixon, Dixon, Nijemeisland, & Stitt, 2003; Magnico, 2003; Nijemeisland, Dixon, & Stitt, 2004).

Tabela 4: Focos de estudos CFD na literatura

Tema	Referência
Escoamento e perda de carga	(Atmakidis & Kenig, 2009)
	(Bai, Theuerkauf, Gillis, & Witt, 2009)
	(Baker & Tabor, 2010)
	(Eppinger, Seidler, & Kraume, 2011)
	(Finn & Apte, 2013)
Transferência calor catalisador/fluido	(Ookawara, Kuroki, Street, & Ogawa, 2007)
	(Guardo, Coussirat, Recasens, Larrayoz, & Escaler, 2006)
	(M Kuroki, Ookawara, Street, & Ogawa, 2007)
Dispersão	(Romkes, Dautzenberg, van den Bleek, & Calis, 2003)
	(Atmakidis & Kenig, 2012)
	(Jafari, Zamankhan, Mousavi, & Pietarinen, 2008)
	(Magnico, 2003)

Fonte: adaptado de Dixon (2017).

No entanto, para casos onde se deve incluir reações e concentrações das espécies no interior da partícula são encontradas maiores dificuldades, já que a maioria dos códigos CFD consideram as partículas de catalisadores como regiões sólidas no interior das quais não são consideradas espécies químicas.

Devido a essas dificuldades, a maioria dos estudos envolvendo reações em leitos fixos simplificam a geometria considerada ou restringem o sistema estudado de forma a evitar gradientes de concentração no interior das partículas (Li, Cai, Xin, Huai, & Guo, 2013; Mousazadeh, van Den Akker, & Mudde, 2013; Zhou, Duan, Huai, & Li, 2013). Um dos primeiros estudos em CFD envolvendo reforma a vapor (Mayu Kuroki, Ookawara, & Ogawa, 2009) considerou dimensões reduzidas como um leito com tubos de 25 mm de comprimento e 2 mm de diâmetro interno preenchidos com 349 esferas de 1.75 mm de diâmetro, no qual as discrepâncias entre os resultados obtidos e aqueles experimentais foram atribuídas à desconsideração de condução intraparticular e difusão das espécies.

Com ferramentas de CFD tal como Fluent®, outros autores conseguiram incluir questões como gradiente de concentração e taxas de reação intraparticulares para a reforma a vapor em segmentos curtos de tubos (Behnam, Dixon, Nijemeisland, & Stitt, 2010; Dixon, Taskin, Nijemeisland, & Stitt, 2010; Nijemeisland et al., 2004; Taskin, Troupel, Dixon, Nijemeisland, & Stitt, 2010). Em todos estes casos a metodologia de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) foi aplicada para definição das taxas cinéticas.

Despertou-se o interesse de se agregar modelagens de microcinética, no qual os mecanismos de reação são mais detalhados e etapas elementares são consideradas, de forma que tanto os componentes de transporte quanto os cinéticos fossem modelados e simulados com o mesmo nível de detalhamento (Saliccioli et al., 2011). No entanto, o uso de tal abordagem pode implicar na adição de centenas de reações e inúmeras espécies, o que junto a modelagem de transporte com centenas ou milhares de partículas de catalisadores geraria um problema de magnitude muito elevada, trazendo empecilhos computacionais. Alguns estudos foram realizados em problemas de escopo reduzido (Dixon, 2017).

Apesar de diversos avanços terem sido realizados na área de modelagem de leitos fixos usando abordagem CFD, tais simulações ainda estão limitadas a casos com maior complexidade em seções pequenas do leito com poucas camadas de partículas ou a casos com leitos maiores nos quais os gradientes intraparticulares são negligenciados (Dixon, 2017). Richter, Nikrityuk, & Meyer (2015) ressaltaram ainda que simulações que levam em conta a representação da estrutura interna da partícula são possíveis, até o momento, para casos limitados a apenas uma partícula.

Dentro deste contexto, uma pergunta em aberto é: se a cinética for melhorada ao nível de maior taxa possível, qual a redução esperada em relação a condições industriais típicas? A presente dissertação insere-se neste contexto, visando responder a esta pergunta, e para tanto, efetuou a implementação de modelos e avaliação dos mesmos, como segue.

2 METODOLOGIA

Neste capítulo a modelagem do reformador a vapor implementado neste estudo é apresentado e detalhado. A discussão é dividida em nove etapas: (i) modelos propostos para representação do sistema, (ii) modelo cinético, (iii) abordagem do equilíbrio químico, (iv) efetividade do catalisador, (v) propriedades do catalisador, (vi) propriedades físicas do fluido, (vii) transferência de massa, (viii) transferência de calor e (ix) resolução dos modelos propostos.

2.1 Modelos Propostos

Para a realização do estudo almejado, três modelos diferentes foram propostos. Dada a complexidade do sistema reacional e de todos os fenômenos envolvidos, quanto maior a precisão do modelo e sua proximidade da realidade maior sua complexidade e dificuldade de resolução.

Nesse contexto, para viabilizar a obtenção de modelos representativos e ao mesmo tempo que sejam viáveis de se solucionar com as ferramentas disponíveis, premissas simplificadoras são consideradas.

A metodologia aplicada envolveu a geração de três modelos, com premissas e complexidades distintas. As hipóteses simplificadoras consideradas para cada modelo são mostradas na Figura 13.

Figura 13: Hipóteses adotadas para os modelos propostos.

MODELO M ₁ EQUILÍBRIO QUÍMICO	MODELO M ₂ LIMITAÇÃO INTERNA	MODELO M ₃ LIMITAÇÃO INTERNA E EXTERNA
<p>H₁: Regime permanente;</p> <p>H₂: Área transversal constante;</p> <p>H₃: Fluxo unidirecional na direção axial;</p> <p>H₄: Dispersão radial e axial desprezíveis;</p>	<p>H₅: Reação em fase gasosa ideal;</p> <p>H₆: Atividade do catalisador constante;</p> <p>H₇: Porosidade do leito constante;</p> <p>H₈: Partícula isotérmica (Trans. Calor interna desprezível);</p>	
<p>H₉: Resistência a TM interna desprezível;</p> <p>H₁₀: Cinética de reação muito rápida;</p>	<p>H₁₁: Resistência a TC e TM externas desprezíveis;</p> <p>H₁₂: Curvatura da partícula desprezível para o balanço intraparticular;</p>	<p>H₁₂: Curvatura da partícula desprezível para o balanço intraparticular;</p>

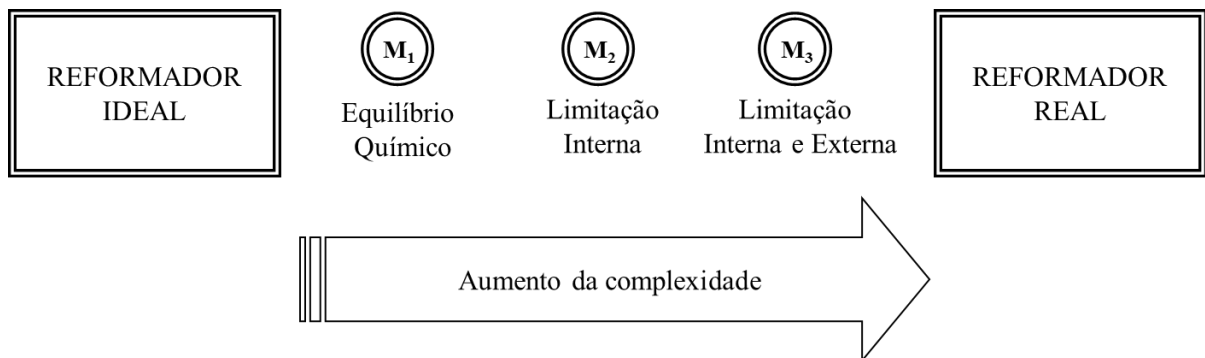
Fonte: o Autor (2018).

As hipóteses H_1 a H_8 são comuns a todos os modelos. O modelo M_1 considera que as limitações de transferência de massa e calor no interior da partícula de catalisador são desprezíveis e que a cinética de reação é muito rápida, de modo que todos os reagentes que cheguem na superfície catalítica reajam instantaneamente até o equilíbrio químico.

O modelo M_2 é o único que considera desprezíveis as limitações de transferência externas ao catalisador, o que significa que não faz diferenciação entre as composições e temperaturas no seio da fase fluida (*bulk*) e na superfície do catalisador. Mesmo assim, este modelo tem uma complexidade superior à do modelo M_1 , por considerar a limitação de transferência interna a partícula, envolvendo o cálculo da efetividade do catalisador.

Por fim, o modelo M_3 , o mais rigoroso, considera ambas as limitações à transferência (interna e externa). Quanto maior a complexidade do modelo, maior sua representatividade de um reator industrial, como mostra a Figura 14.

Figura 14: Família de modelos propostos.



Fonte: o Autor (2018).

O modelo M_1 servirá como base de comparação para os outros dois modelos, para avaliar a que distância os reatores industriais (melhores representados pelos modelos M_2 e M_3) estariam de um cenário de cinética máxima (modelo M_1).

A partir das hipóteses comuns mostradas na Figura 13 e das leis de conservação, os balanços de massa e energia podem ser obtidos para a família de modelos:

Balanço molar para os componentes chave

$$\frac{dX_i}{dz} = \mathfrak{R}_i \quad (i = CH_4, CO_2) \quad (30)$$

sendo X_i a conversão molar do componente i , z a posição axial do reator e \mathfrak{R}_i o termo de geração.

Observação 1: Os balanços molares são feitos apenas para os componentes chave para reduzir o esforço computacional e facilitar a convergência no momento de resolução do problema.

Observação 2: As conversões dos componentes são definidas com base na vazão inicial de metano, conforme:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (31)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2} - F_{CO_2}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (32)$$

Balanço de energia

$$\frac{dT}{dz} = \frac{(UP_{er}(T_{wi} - T) - \mathcal{H}_R)}{\sum_i F_i C_{p_i}} \quad (33)$$

sendo T a temperatura do seio do fluido, U o coeficiente global de transferência de calor, P_{er} o perímetro interno do reator, T_{wi} a temperatura da parede interna, \mathcal{H}_R o termo de geração, F_i a vazão molar do componente i e C_{p_i} a capacidade calorífica do componente i .

A perda de carga para os três modelos é calculada a partir da equação de Ergun (Froment et al., 2011).

Perda de carga

$$\frac{dP}{dz} = - \frac{q_z}{D_{eq} A_T} \left(\frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \right) \left[\frac{150 \mu_g (1 - \varepsilon)}{D_{eq}} + \frac{1.75 \rho_g q_z}{A_T} \right] \quad (34)$$

sendo P a pressão, q_z a vazão volumétrica, D_{eq} o diâmetro da partícula equivalente, ε a porosidade do leito, μ_g e ρ_g a viscosidade e a massa específica do gás e A_T a área da secção transversal.

Esses balanços gerais são comuns aos três modelos, sendo os termos de geração (\mathfrak{R}_i e \mathcal{H}_R) variantes e mostrados em cada caso na Tabela 5.

Tabela 5: Equações adicionais dos modelos propostos.

	M ₁ Equilíbrio Químico	M ₂ Limitação Interna	M ₃ Limitação Interna e Externa
Termo de Geração BM \mathfrak{R}_i	$A_T k''_{TM_i} (C_i^{bulk} - C_i^{sup}) a_c / F_{CH_4}^0$	$\left(\sum_j \eta_j \nu_{i,j} r_j' \right) \rho_p (1 - \varepsilon) A_T / F_{CH_4}^0$	$\left(\sum_j \eta_j \nu_{i,j} r_j' \right) \rho_p (1 - \varepsilon) A_T / F_{CH_4}^0$
Eq. Adicionais do BM	$k''_{TM} (C_i^{bulk} - C_i^{sup}) a_c = f(\text{equilíbrio químico})$	$-\frac{D_{eff_i}}{r_p} \frac{2\partial^2 C_i}{\partial r_p^2} = \left(\sum_j \eta_j \nu_{i,j} r_j' \right) \rho_p$	$\left(\sum_j \eta_j \nu_{i,j} r_j' \right) \rho_{cat} (1 - \varepsilon) = -k''_{TM_i} (C_i^{bulk} - C_i^{sup}) a_c$ $-\frac{D_{eff_i}}{r_p} \frac{2\partial^2 C_i}{\partial r_p^2} = \left(\sum_j \eta_j \nu_{i,j} r_j' \right) \rho_p$
Termo de Geração BE \mathfrak{H}_R	$(\Delta H_{r_1} \mathfrak{N}_{CH_4} F_{CH_4}^0 - \Delta H_{r_2} \mathfrak{N}_{CO_2} F_{CH_4}^0)$	$\sum_j (\Delta H_{r_j} \eta_j r_j') \rho_p (1 - \varepsilon) A_T$	$\sum_j (\Delta H_{r_j} \eta_j r_j') \rho_p (1 - \varepsilon) A_T = A_T k''_{TC} (T - T^{sup}) a_c$

Sendo $\Delta H_{r_j} = \Delta H_{r_j}^0 + \sum_i \left(\int_{T_{ref}}^T \nu_{i,j} C_{p_i} dT \right)$ e $a_c = 6 * (1 - \varepsilon) / D_{eq}$

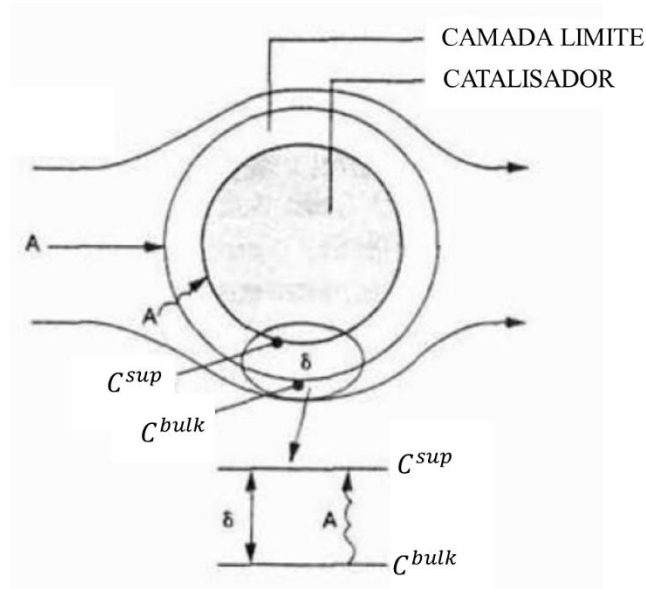
Fonte: O autor, 2018.

sendo η_j a efetividade da reação j , $\nu_{i,j}$ o coeficiente estequiométrico do componente i na reação j , r_j' a taxa da reação j , A_T a área transversal, $F_{CH_4}^0$ a vazão molar inicial de metano, ρ_{cat} a massa específica do catalisador, ε a porosidade do leito, k_{TM}'' o coeficiente de transferência de massa, C_i^{bulk} e C_i^{sup} as concentrações no seio da fase gasosa e na superfície do catalisador, respectivamente. A razão entre a área superficial de catalisador e o volume do leito é dado por a_c . D_{eff} é a difusividade efetiva, r_p o raio da partícula de catalisador, $\Delta H r_j$ a entalpia da reação j , Cp_i a capacidade calorífica do componente i , k_{TC}'' o coeficiente de transferência de calor e T^{sup} a temperatura da superfície do catalisador.

Além dos termos de geração, cada modelo, de acordo com suas hipóteses individuais, requer equações adicionais ao balanço de massa, também indicadas na Tabela 5.

Os modelos M_1 e M_3 , consideram a limitação de transferência de massa externa a partícula. O que significa que, para que os componentes atinjam a superfície do catalisador, onde ocorrerá a reação, as moléculas precisam percorrer a camada limite, uma fina camada de estagnação ao redor da partícula de catalisador, conforme mostra a Figura 15.

Figura 15: Representação da camada limite externa à partícula de catalisador.



Fonte: Traduzido de Fogler (2006).

Desta forma, há a geração de um gradiente de concentrações e temperatura entre a superfície do catalisador e o seio do fluido (*bulk*), que não é considerada no modelo M_2 .

O modelo M_1 , assume ainda uma taxa de reação muito rápida, o que significa que todas as moléculas de reagente que chegam à superfície do catalisador reagem

instantaneamente, chegando ao equilíbrio termodinâmico. Este cálculo, que define as condições de equilíbrio da superfície da partícula, é realizado pelo método das constantes de equilíbrio, que será detalhado no item 2.3.

Já para modelo M₃, há uma igualdade da taxa de transferência de massa e da taxa reacional, uma vez que não há acúmulo na partícula de catalisador. De forma que as moléculas que chegam na superfície reagem de acordo com a cinética de reação considerada. O modelo cinético implementado será abordado no item 2.2.

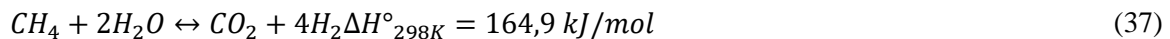
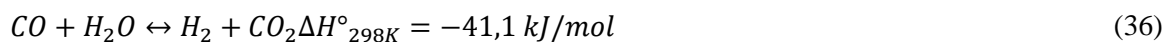
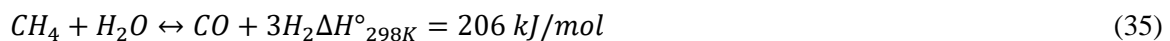
O modelo M₂ também leva em consideração o termo de geração oriundo da taxa cinética de reação, sem fazer a diferenciação entre bulk e superfície (as taxas cinéticas são calculadas nas condições do bulk).

Tanto o modelo M₂ quanto o modelo M₃ consideram a limitação à transferência de massa o interior da partícula e, portanto, requerem também o balanço molar intraparticular.

Por fim, o modelo M₂ consiste em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDO's), enquanto os demais (M₁ e M₃) resultam em sistemas algébrico diferenciais. Os métodos utilizados para resolver cada sistema serão detalhados no item 2.9.

2.2 Modelo cinético

Como mencionado no item 1.2, a abordagem reportada por Xu & Froment (1989a) será utilizada neste trabalho para descrever as taxas cinéticas das reações. As três reações consideradas para o mecanismo são:



As equações das taxas para tais reações são, respectivamente:

$$r'_1 = \frac{k_1}{P_{H_2}^{2.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O} - \frac{P_{CO} P_{H_2}^3}{K_1} \right) / DEN^2 \quad (38)$$

$$r'_2 = \frac{k_2}{P_{H_2}} \left(P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_2} \right) / DEN^2 \quad (39)$$

$$r'_3 = \frac{k_3}{P_{H_2}^{3.5}} \left(P_{CH_4} P_{H_2O}^2 - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}^4}{K_3} \right) / DEN^2 \quad (40)$$

$$DEN = 1 + K_{CO} P_{CO} + K_{H_2} P_{H_2} + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{H_2O} P_{H_2O} / P_{H_2} \quad (41)$$

sendo k_j o coeficiente da taxa de reação j , K_j a constante de equilíbrio da reação j , P_i a pressão parcial do componente i e K_i a constante de adsorção do componente i . A metodologia de cálculo das constantes mencionadas aplicada é reportada por (Sadooghi & Rauch, 2013).

2.3 Equilíbrio Químico

O cálculo do equilíbrio químico, utilizado no modelo M_1 , é realizado a partir do método das constantes de equilíbrio. O algoritmo utilizado neste estudo foi baseado em (Smith, Van Ness, & Abbott, 2005).

A metodologia se baseia em, a partir das condições do seio do fluido (bulk), se calcular as condições de equilíbrio estabelecidas na superfície do catalisador através do sistema de reações (apenas as reações (35) e (36) são utilizadas para o cálculo do equilíbrio, uma vez que a terceira reação é a reação global, linearmente dependente das anteriores).

De acordo com a suposição de gás ideal, assume-se o coeficiente de fugacidade (ϕ) igual a 1. São feitas estimativas do grau de avanço de cada reação (ε_j) e da temperatura de superfície (equilíbrio), a partir das quais é possível se calcular as composições que seriam estabelecidas assim como as constantes de equilíbrio de cada reação (K_j):

$$y_i^{sup} = \frac{F_i^{sup}}{F^{sup}} = \frac{F_i^{bulk} + \sum_j \nu_{i,j} \varepsilon_j}{F^{bulk} + \sum_j \nu_j \varepsilon_j} \quad (42)$$

$$K_j = \exp\left(-\frac{\Delta G_j^o}{RT^{sup}}\right) \quad (43)$$

sendo y_i a fração molar do componente i , F_i sua vazão molar, F a vazão molar total e ν_j correspondente a $\sum_i \nu_{i,j}$ e ΔG_j^o a variação da energia de Gibbs de cada reação.

As constantes de equilíbrio podem também ser relacionadas com as novas composições de equilíbrio por:

$$\prod_i (y_i^{sup} \hat{\phi}_i)^{\nu_{i,j}} = \left(\frac{P}{P_0}\right)^{-\nu_j} K_j \quad (44)$$

onde y_i é a fração molar do componente i , P e P_0 são as pressões do sistema e a pressão do estado padrão (1 bar).

A mudança de temperatura do sistema devido à liberação/consumo de energia durante a reação é contabilizada pelo balanço:

$$F^{bulk} \sum_i \left(y_i^{bulk} \int_{T^{ref}}^{T^{bulk}} C_{pi} dT \right) = F^{sup} \sum_i \left(y_i^{sup} \int_{T^{ref}}^{T^{sup}} C_{pi} dT \right) \quad (45)$$

Desta forma, a partir das estimativas de grau de avanço e temperatura de superfície, o sistema das equações (42) a (45) é resolvido através de um método iterativo (como o *fsolve* do scilab) e as condições de superfície (composições e temperatura) estabelecidas são determinadas.

2.4 Efetividade

A efetividade do catalisador, necessária para os modelos M_2 e M_3 , é a razão entre a velocidade global de reação pela velocidade de reação se toda a superfície ativa do catalisador tivesse exposta às condições da superfície:

$$\eta_j = \frac{\int_0^{V_p} \frac{r_j(p_{s,i}) dV_p}{V}}{r_j(p_{s,i}^s)} \quad (46)$$

sendo $p_{s,i}$ a pressão parcial no interior da partícula e $p_{s,i}^s$ em sua superfície.

A efetividade tem a função de corrigir a taxa de reação ideal para a taxa real observada. Devido à grande limitação de transferência de massa no interior da partícula para o sistema estudado este fator geralmente possui valores na ordem de 10^{-2} (A. Zamaniyan et al., 2008).

Para seu cálculo é necessário determinar as pressões parciais intraparticulares de todos os componentes, regidas pelo balanço molar diferencial de segunda ordem mostrado na Tabela 5. Para resolver este problema o método dos elementos finitos foi aplicado, no qual o interior da partícula é dividido em intervalos nos quais a variação das pressões parciais são representados por polinômios aproximados, transformando o problema em um sistema de equações algébricas, conforme reportado por Pinto (2001).

2.5 Propriedades do catalisador

2.5.1 Porosidade do leito

Porosidade do leito catalítico é dada por Haughey and Beveridge (1969 apud Froment et al., 2011):

$$\varepsilon = 0.38 + 0.073 * \left(1 + \frac{\left(2 \frac{R_i}{D_{eq}} - 2 \right)^2}{\left(2 \frac{R_i}{D_{eq}} \right)^2} \right) \quad (47)$$

sendo R_i o raio interno do reator, D_{eq} o diâmetro equivalente do anel do catalisador.

2.5.2 Diâmetro equivalente

Diâmetro equivalente para cilindros ocos é dado por Brauer (1957 apud De Deken. J. C., Devos. E. F. and Froment. G. F., 1982):

$$D_{eq} = \left(\frac{3 l_p}{4 r_p} \right)^{1/3} \left(1 - \frac{4 r_{pi} l_p}{r_{pi} + r_p} (l_p + r_p - r_{pi}) \right) 2 r_p \quad (48)$$

sendo l_p o comprimento do catalisador, r_p e r_{pi} o raio da externo e interno da partícula respectivamente.

Esta correlação é válida somente para partículas de catalisador em forma de anel. Define-se o diâmetro da partícula equivalente como o diâmetro da esfera com a mesma área externa por unidade de volume na partícula de catalisador.

2.6 Propriedades Físicas do Fluido

2.6.1 Massa específica

A massa específica foi considerada função da temperatura e da pressão e, uma vez sob hipótese de gás ideal, dada por:

$$\rho = P \frac{M_M}{RT} \quad (49)$$

Onde ρ é a massa específica do fluido, P a pressão total, T a temperatura, M_M a massa molar média da mistura e R é a constante universal dos gases.

2.6.2 Viscosidade

A viscosidade da mistura, função da temperatura e da composição é calculada pelo Método de Lucas (Poling, Prausnitz, & O'Connell, 2004), no qual são estimadas propriedades pseudo-críticas de mistura a partir das propriedades dos componentes puros e de sua composição.

$$T_c = \sum_i y_i T_{ci} \quad (50)$$

$$P_c = R T_c \frac{\sum_i y_i Z_{ci}}{\sum_i y_i V_{ci}} \quad (51)$$

$$M = \sum_i y_i M_i \quad (52)$$

$$F_p^0 = \sum_i y_i F_{pi}^0 \quad (53)$$

$$F_Q^0 = \left(\sum_i y_i F_{Qi}^0 \right) A \quad (54)$$

$$A = 1 - 0,01 \left(\frac{M_H}{M_L} \right)^{0,87} \quad (55)$$

sendo T_c e P_c a temperatura e pressão críticas da mistura, M a massa molar da mistura, F_p^0 e F_Q^0 fatores de correção de efeitos de polaridade e quânticos, respectivamente e V_{ci} o volume crítico de cada componente.

Os subscritos H e L se referem aos componentes de maior e menor peso molecular, respectivamente. A equação (55) é válida para $\frac{M_H}{M_L} > 9$ e $0,05 < y_H < 0,7$, para os demais casos adota-se $A = 1$.

O fator F_{pi}^0 de cada componente é dado por:

$$F_{pi}^0 = 1 \quad 0 \leq m_{dpi}^r \leq 0,022 \quad (56)$$

$$F_{pi}^0 = 1 + 30,55(0,292 - Z_{ci})^{1,72} \quad 0,022 \leq m_{dpi}^r \leq 0,075 \quad (57)$$

$$F_{pi}^0 = 1 + 30,55(0,292 - Z_{ci})^{1,72} |0,96 + 0,1(T_{ri} - 0,7)| m_{dpi}^r \geq 0,075 \quad (58)$$

$$m_{dpi}^r = 52,46 \frac{m_{dpi}^2 P_c}{T_c^2} \quad (59)$$

sendo m_{dpi}^r o momento de dipolo reduzido de cada componente e m_{dpi} o momento de dipolo do componente puro.

O fator F_{Qi}^0 é aplicado apenas para gases quânticos, neste caso para o H_2 .

$$F_{QH_2}^0 = 1,22 Q_{H_2}^{0,15} \left(1 + 0,00385 \left((T_{r_{H_2}} - 12)^2 \right)^{\frac{1}{M_{H_2}}} |T_{r_{H_2}} - 12| \right) \quad (60)$$

sendo $Q_{H_2} = 0,76$. A partir disso, é possível calcular a viscosidade inversa reduzida (ξ) e por fim a viscosidade dinâmica da mistura (μ) em [Pa. s].

$$\xi = 0,176 \left(\frac{T_c}{M_M^3 P_c^4} \right)^{1/6} \quad (61)$$

$$\mu = 10^{-7} (0,807 T_r^{0,618} - 0,357 \exp(-0,449 T_r) + 0,340 \exp(-4,058 T_r) + 0,018) F_P^0 F_Q^0 / \xi \quad (62)$$

2.6.3 Condutividade Térmica

Assim como a viscosidade, a condutividade térmica é calculada a partir de propriedades dos componentes puros, a partir da equação de Wassiljewa (Poling et al., 2004).

$$\lambda_g = \sum_i \frac{y_i \lambda_i}{\sum_j y_j A_{ij}} \quad (63)$$

sendo λ_g e λ_i a condutividade térmica da mistura gasosa e dos componentes puros, y_i e y_j as frações molares dos componentes i e j e o fator A_{ij} dado pela modificação de Mason e Saxena obtida em (Poling et al., 2004).

$$A_{ij} = \frac{\zeta \left(1 + \left(\frac{\lambda_{tr_i}}{\lambda_{tr_j}} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_i}{M_j} \right)^{\frac{1}{4}} \right)^2}{\left(8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right)^{1/2}} \quad (64)$$

sendo $\zeta = 1$, M_i e M_j pesos moleculares e λ_{tr_i} e λ_{tr_j} valores monoatômicos de condutividade térmica e a razão entre eles dada por:

$$\frac{\lambda_{tr_i}}{\lambda_{tr_j}} = \frac{\Gamma_j (\exp(0,0464T_{r_i}) - \exp(-0,2412T_{r_i}))}{\Gamma_i (\exp(0,0464T_{r_j}) - \exp(-0,2412T_{r_j}))} \quad (65)$$

sendo T_{r_i} e T_{r_j} temperaturas reduzidas e Γ_i e Γ_j a condutividade térmica inversa reduzida em $[(m K)/W]$, dada por:

$$\Gamma_i = 210 \left(\frac{T_{ci} M_i^3}{P_{ci}^4} \right)^{1/6} \quad (66)$$

sendo T_{ci} a temperatura crítica, M_i amassa molar e P_{ci} a pressão crítica. As condutividades térmicas dos componentes puros λ_i , aplicadas na equação (63), são dadas por:

$$\lambda_i = 1,163(C_0 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3) \quad (67)$$

sendo as constantes C_0 , C_1 , C_2 e C_3 tabeladas e mostradas a seguir.

Tabela 6: Condutividades térmicas dos componentes puros.

Componentes	C_0	C_1	C_2	C_3
CH_4	$32,4699 \times 10^{-5}$	$29,9243 \times 10^{-5}$	$-32,3017 \times 10^{-8}$	$25,8011 \times 10^{-11}$
H_2O	$99,8229 \times 10^{-4}$	$10,0049 \times 10^{-5}$	$-29,6743 \times 10^{-9}$	$23,0937 \times 10^{-12}$
H_2	$13,9584 \times 10^{-2}$	$38,5097 \times 10^{-5}$	$-12,5689 \times 10^{-8}$	$47,7818 \times 10^{-12}$
CO	$14,0460 \times 10^{-3}$	$98,2287 \times 10^{-6}$	$-89,1313 \times 10^{-9}$	$48,5768 \times 10^{-12}$
CO_2	$13,8695 \times 10^{-3}$	$60,4059 \times 10^{-6}$	$91,4853 \times 10^{-10}$	$-12,7413 \times 10^{-12}$
N_2	$21,5963 \times 10^{-3}$	$53,8378 \times 10^{-6}$	$-17,7821 \times 10^{-9}$	$63,7069 \times 10^{-13}$

Fonte: Elnashaie & Elshishini (1993).

2.6.4 Coeficiente de difusividade

A difusividade efetiva de cada componente na mistura gasosa pode ser obtida por (Cremasco, 2002):

$$\frac{1}{D_{effi}} = \frac{1}{D_{ki}^e} + \frac{1}{D_{mi}^e} \quad (68)$$

Sendo D_{ki}^e a difusividade efetiva de Knudsen para o componente i , D_{mi}^e a difusividade efetiva molecular do componente i .

A difusividade efetiva de Knudsen é dada pela equação:

$$D_{ki}^e = 0,97 r_s \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (69)$$

onde r_s é o raio do poro do catalisador e M_i é a massa molar do componente i .

A difusividade efetiva molecular pode ser calculada a partir da equação abaixo:

$$D_{mi}^e = \frac{\varepsilon_p}{\tau} D_{mi} \quad (70)$$

onde ε_p é a porosidade do catalisador, τ é a tortuosidade e D_{mi} é a difusividade do componente i na mistura, calculado a partir das difusividades binárias (Elnashaie & Elshishini, 1993):

$$D_{mi} = \frac{1}{1 - y_i} \sum_{j \neq i} \frac{y_j}{D_{ij}} \quad (71)$$

Os coeficientes de difusividade binária foram calculados pela equação de Fuller et al (1969 apud Poling et al., 2004).

$$D_{ij} = \frac{0,00143 T^{1,75}}{PM_{ij}^{\frac{1}{2}} \left[(\sum v)_i^{\frac{1}{3}} + (\sum v)_j^{\frac{1}{3}} \right]} \quad (72)$$

onde $M_{ij} = 2 \left[\left(\frac{1}{M_i} \right) + \left(\frac{1}{M_j} \right) \right]^{-1}$ e $(\sum v)_i$ são volumes moleculares de difusão tabelados.

2.6.5 Capacidade Calorífica

A capacidade calorífica foi considerada função da temperatura dada por (Smith et al., 2005):

$$\frac{C_{p,i}}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (73)$$

Tabela 7: Parâmetros para o cálculo da capacidade calorífica.

Componente	A	$10^3 B$	$10^6 C$	$10^{-5} D$
<i>CO</i>	3.376	0.557	0	-0.031
<i>CO₂</i>	5.457	1.045	0	-1.157
<i>H₂</i>	3.249	0.422	0	0.083
<i>H₂O</i>	3.470	1.450	0	0.121
<i>CH₄</i>	1.702	9.081	-2.164	0
<i>N₂</i>	3.28	0.593	0	0.04

Fonte: (Smith et al., 2005)

2.7 Transferência de Massa

Os coeficientes de transferência de massa (k''_{TM_i}), podem ser determinados através do número de Sherwood:

$$k''_{TM_i} = \frac{Sh_i D_{mi}}{D_{eq}} \quad (74)$$

Para o número de Sherwood é usada a correlação de Wakao e Funazkri (1978, apud Rout & Jakobsen, 2015):

$$Sh_i = 2 + 1,1 Sc_i^{1/3} Re_p^{0,6} \quad \text{para } 3 < Re_p < 10000 \quad (75)$$

sendo Sc o número de Schmidt, dado por:

$$Sc_i = \frac{\mu_g}{\rho_g D_{mi}} \quad (76)$$

2.8 Transferência de Calor

2.8.1 Coeficiente de transferência de calor (k''_{TC})

O coeficiente de transferência de calor entre o gás e as partículas de catalisador é calculado a partir da analogia entre os fenômenos de transferência de massa e de calor, substituindo os números de Sherwood (Sh) e Schmidt (Sc) da equação (75) por Nusselt (Nu) e Prandtl (Pr), respectivamente:

$$Nu = 2 + 1,1 Pr^{1/3} Re_p^{0,6} \quad (77)$$

Calcula-se então o coeficiente k''_{TC} por:

$$k''_{TC} = \frac{\lambda_g Nu}{D_{eq}} \quad (78)$$

2.8.2 Coeficiente Global de Transferência de Calor

Há diversas correlações na literatura para o cálculo do coeficiente de transferência de calor entre parede e fluido em leitos empacotados. Couper, Penney, Fair, & Walas (2012) fazem uma revisão sobre as correlações disponíveis e recomendam algumas para sistemas como o estudado, dentre as quais a correlação de Gnielinski-Martin:

$$U = Nu \lambda_g / D_{eq} \quad (79)$$

$$Nu = 0,8 \left(2 + F \left(\frac{Re_p}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}} \right) \quad (80)$$

$$F = 0,664 \left(1 + \left(\frac{0,0577 \left(\frac{Re_p}{\varepsilon} \right)^{0,3} Pr^{0,67}}{1 + 2,44 \left(Pr^{\frac{2}{3}} - 1 \right) \left(\frac{Re_p}{\varepsilon} \right)^{-0,1}} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (81)$$

sendo Re_p o número de Reynolds (calculado a partir do diâmetro equivalente - D_{eq}), Pr o número de Prandtl, ε a porosidade do leito e λ_g a condutividade térmica do gás.

2.8.3 Temperatura da parede

A temperatura da parede interna dos tubos do reformador, presente no balanço de energia (comum a todos os modelos) pode ser determinada por diferentes abordagens, como foi discutido e apresentado na Tabela 2. As abordagens adotadas aqui neste estudo variam de acordo com o exemplo que se deseja estudar e explorar. A primeira abordagem se baseia em assumir uma temperatura constante e conhecida ao longo de todo o comprimento do reator. A segunda na imposição de um perfil de temperatura, no qual para um determinado comprimento do reator a temperatura de parede é conhecida. A terceira envolve a modelagem mais detalhada do forno. Todas as abordagens podem ser aplicadas aos diferentes modelos propostos.

2.8.4 Modelagem do forno

Para a terceira abordagem mencionada no item anterior, a modelagem do forno é necessária. Com este fim, é utilizado o modelo de zonas de Singh & Saraf (1979), que foi

adaptado por Rajesh et al. (2000) para tornar o cálculo do perfil de temperatura da parede do tubo não iterativa com o modelo do reator.

Neste caso, a temperatura interna da parede T_{wi} é obtida através do balanço entre os fluxos térmicos de:

$$q_{rad} = q_{cond} \quad (82)$$

$$q_{cond} = q_{conv} \quad (83)$$

(i) Transferência radiativa (q_{rad}) entre os gases de fornalha e o exterior dos tubos do reformador:

$$q_{rad} = \frac{\sigma(A_{t,o} + A_{ref})\xi_g\xi_t}{(A_{t,o} + A_{ref})\xi_g + A_{t,o}(1 - \xi_g)\xi_t} (T_g^4 - T_{w,o}^4) + \frac{\sigma N_b A_f \xi_f \xi_t (1 - \xi_g)}{A_{t,o}} T_f^4 \quad (84)$$

onde: σ é a constante de Boltzmann; $A_{t,o}$ a área externa total dos tubos; A_{ref} a área do refratário; ξ_g , ξ_t e ξ_f as emissividades do gás da fornalha, dos tubos e das chamas; T_g^4 e $T_{w,o}$ as temperaturas da gás de fornalha e da parede externa dos tubos; N_b o número de queimadores; A_f a área de queima de um queimador; T_f a temperatura adiabática de chama.

(ii) Transferência condutiva (q_{cond}) através do tudo do reformador:

$$q_{cond} = \frac{2\lambda_t(T_{w,o} - T_{w,i})}{\ln\left(\frac{R_o}{R_i}\right)} \quad (85)$$

$$\lambda_t = 10,738 + 0,0242 \frac{T_{w,i} + T_{w,o}}{2} \quad (86)$$

onde: σ é λ_t a condutividade dos tubos e $T_{w,i}$ a temperatura interna dos tubos.

(iii) Transferência convectiva (q_{conv}) para a mistura de gás e o leito de catalisador a partir da superfície interna dos tubos:

$$q_{conv} = U(T_{w,i} - T) \quad (87)$$

onde: U é o coeficiente global de transferência de calor e T a temperatura do gás de processo em qualquer localização axial dos tubos do reformador.

2.9 Resolução dos modelos propostos

2.9.1 Resolução da transferência de massa intrapartícula (modelos M_2 e M_3)

Para resolução do problema de transferência de massa intrapartícula, empregou-se o método dos elementos finitos (MEF). Este método consiste de uma subdivisão do intervalo da variável independente em vários subintervalos, sendo feita uma aproximação polinomial da solução em cada subintervalo. De forma a garantir continuidade e suavidade da curva, funções adjacentes possuem valor da função e derivada primeira iguais no ponto de transição de uma função para a outra.

Aqui será ilustrada a ideia da aproximação polinomial para um intervalo único. Por exemplo, considere o seguinte problema de valor no contorno (similar ao problema de difusão intrapartícula), em que x é a variável independente e z a variável dependente.

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} = g[x, z], \quad x \in [0; 1], \quad CC: \begin{cases} z[0] = z_1 \\ \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{x=1} = 0 \end{cases} \quad (88)$$

Admitindo que z é uma polinomial em x de ordem $\mathcal{N} - 1$, então há \mathcal{N} coeficientes desconhecidos do polinômio. Definindo \mathcal{N} pontos nodais no domínio de x , i.e., $[x_1, x_2, \dots, x_{\mathcal{N}}]$ e escrevendo $z[x]$ em termos do polinômio de Lagrange:

$$z[x] = \sum_{k=1}^{\mathcal{N}} \ell_k[x] \cdot z_k \quad (89)$$

Sendo $\ell_k[x]$ na forma:

$$\ell_k[x] = \prod_{j=1, j \neq k}^{\mathcal{N}} \frac{x - x_j}{x_k - x_j} \quad (90)$$

Então os coeficientes desconhecidos se tornam os valores da variável independente nos pontos nodais, i.e., $[z_1, z_2, \dots, z_{\mathcal{N}}]$. É importante enfatizar que as funções $\ell_k[x]$'s são totalmente conhecidas uma vez que tenham sido definidos os pontos nodais $[x_1, x_2, \dots, x_{\mathcal{N}}]$. Então, derivadas de $\ell_k[x]$ em relação a x podem ser facilmente computadas.

Desta forma, a aproximação polinomial é feita exata em todos os pontos intermediários $(2, \mathcal{N} - 1)$, devendo-se incluir também para a primeira e última equação as condições de contorno. Com isto, o sistema de equações fica:

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_{k=1}^N \ell_k[x] \cdot z_k = z_1 \\ \frac{\partial^2 \sum_{k=1}^N \ell_k[x] \cdot z_k}{\partial x^2} \Big|_{x_k} = -g[x_k, z_k], \forall k \in (2, N-1) \\ \frac{\partial \sum_{k=1}^N \ell_k[x] \cdot z_k}{\partial x} \Big|_{x_N} = 0 \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{1}^\circ \text{ ponto,} \\ \text{condição de contorno} \\ \\ \text{pontos interno} \\ \\ \text{último ponto,} \\ \text{condição de contorno} \end{array}$$

Que leva a um Sistema não linear na forma:

$$\begin{bmatrix} \frac{1}{\partial x^2} \Big|_{x_1} & 0 & \dots & 0 \\ \frac{\partial^2 \ell_1[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_1} & \frac{\partial^2 \ell_2[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_1} & \dots & \frac{\partial^2 \ell_N[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_1} \\ \frac{\partial^2 \ell_1[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_2} & \frac{\partial^2 \ell_2[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_2} & \dots & \frac{\partial^2 \ell_N[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial^2 \ell_1[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_{N-1}} & \frac{\partial^2 \ell_2[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_{N-1}} & \dots & \frac{\partial^2 \ell_N[x]}{\partial x^2} \Big|_{x_{N-1}} \\ \frac{\partial \ell_1[x]}{\partial x} \Big|_{x_N} & \frac{\partial \ell_2[x]}{\partial x} \Big|_{x_N} & \dots & \frac{\partial \ell_N[x]}{\partial x} \Big|_{x_N} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \\ \dots \\ z_{N-1} \\ z_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} z_1 \\ g[x_2, z_2] \\ g[x_3, z_3] \\ \dots \\ g[x_{N-1}, z_{N-1}] \\ 0 \end{bmatrix}$$

Uma vez que a matriz de derivadas é conhecida, as únicas variáveis desconhecidas do sistema acima são os valores de $[z_1, z_2, \dots, z_N]$. O sistema acima pode ser resolvido por Newton-Raphson por exemplo.

Uma vez que um único polinômio pode não descrever todo o intervalo de forma adequada, foram considerados diversos intervalos, sendo que em cada intervalo foi admitida a aproximação polinomial. O sistema deve ser montado garantindo continuidade de função e derivadas primeiras nas transições entre os intervalos. O grande sistema de equações montado foi resolvido neste trabalho empregando o comando *fsolve* do Scilab.

2.9.2 Resolução do modelo do reator (todos os modelos)

O *software* utilizado para a simulação dos modelos propostos foi o *Scilab 5.5.2*. De acordo com as características de cada modelo, diferentes métodos matemáticos foram aplicados.

O modelo M_2 é o único que consiste em um sistema puramente diferencial. Para resolver o sistema, a função “ode” foi utilizada. O método de BDF (“*Backwards Differentiation Formula*”) foi escolhido devido à sua boa estabilidade e aplicabilidade para sistemas rígidos.

Os dois outros modelos (M_1 e M_3) constituem sistemas algébrico-diferenciais e a função “ode” não seria capaz de resolvê-los diretamente, de modo que o método envolve a resolução de um sistema não linear a cada passo da discretização da função “ode”.

Há ainda, também para cada passo da discretização, o método dos elementos finitos aplicado aos dois modelos que consideram a limitação a transferência interna (M_1 e M_3) para o cálculo da efetividade.

Três esquemas ilustrativos do procedimento envolvido para a resolução de cada modelo são mostrados na Figura 16 a Figura 18.

Figura 16: Esquema ilustrativo da resolução do modelo M₁.

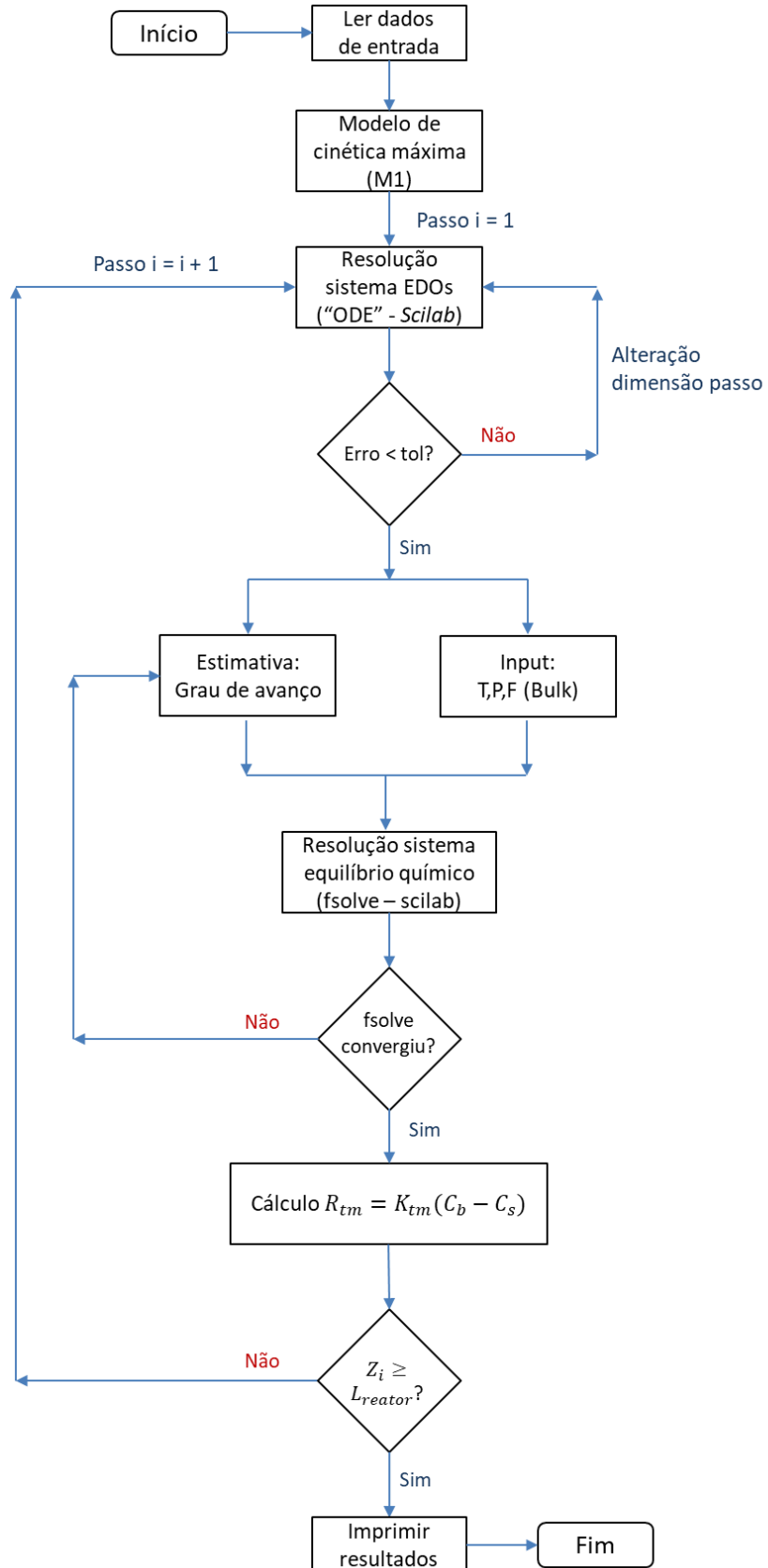
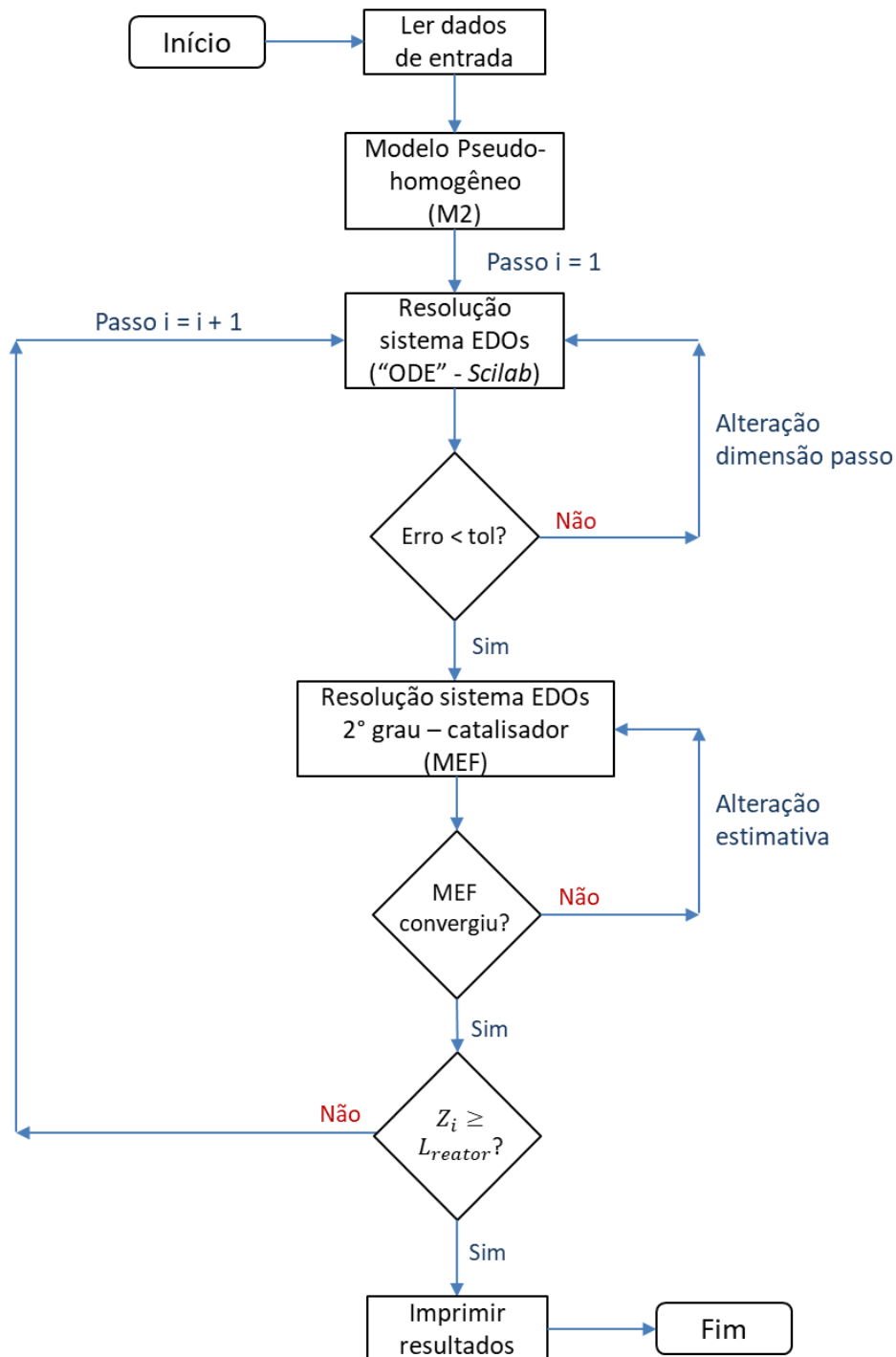
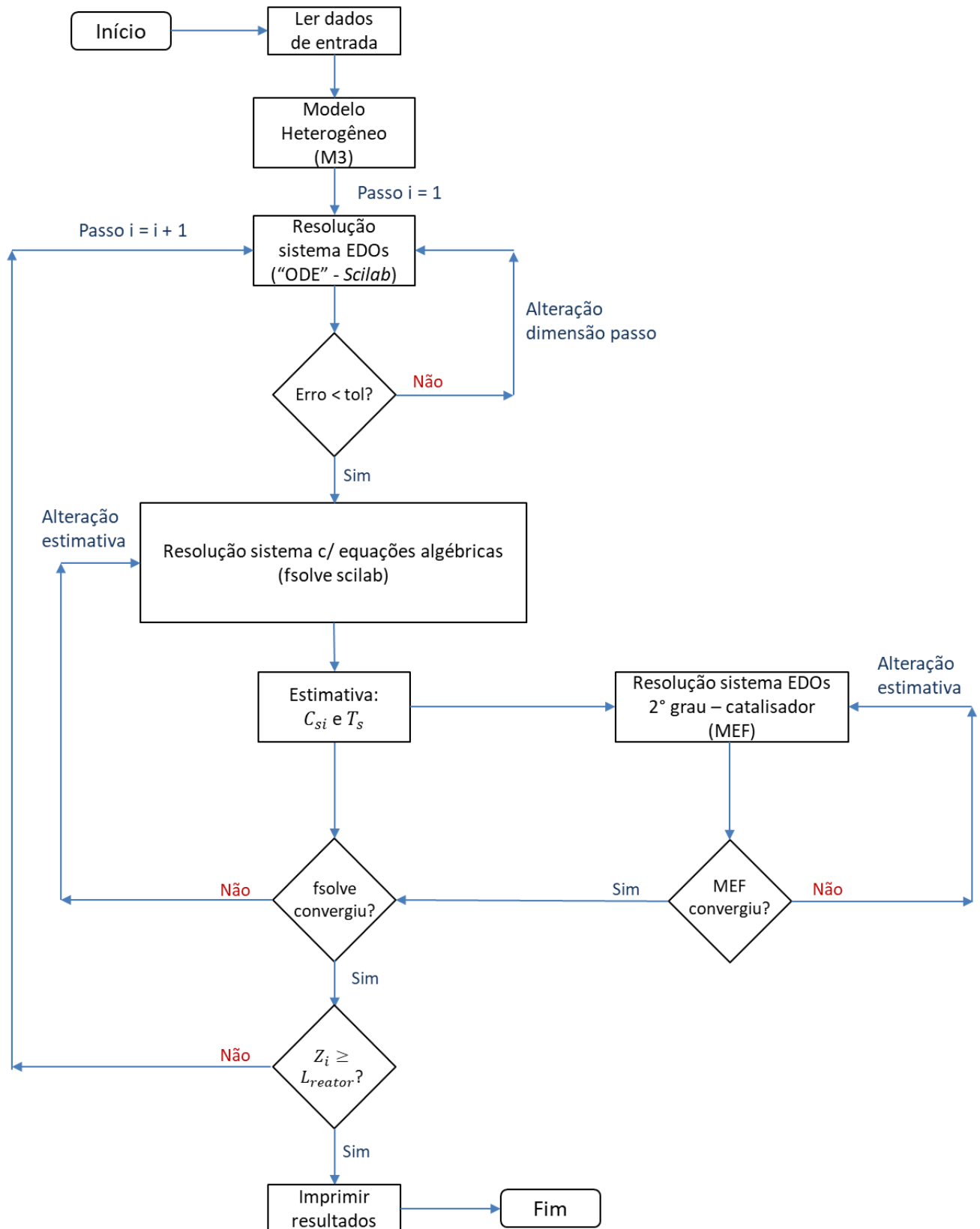


Figura 17: Esquema ilustrativo da resolução do modelo M₂.



Fonte: O autor, 2018.

Figura 18: Esquema ilustrativo da resolução do modelo M_3 .



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo contém os resultados e discussões gerados a partir dos três modelos propostos, organizados em sete seções: (i) aspectos numéricos; (ii) validação; (iii) comparação entre os modelos propostos; (iv) variação da razão de vapor/metano; (v) influência do perfil de temperatura da parede; (vi) Influência do aumento da efetividade; (vii) intensificação do processo.

3.1 Aspectos numéricos

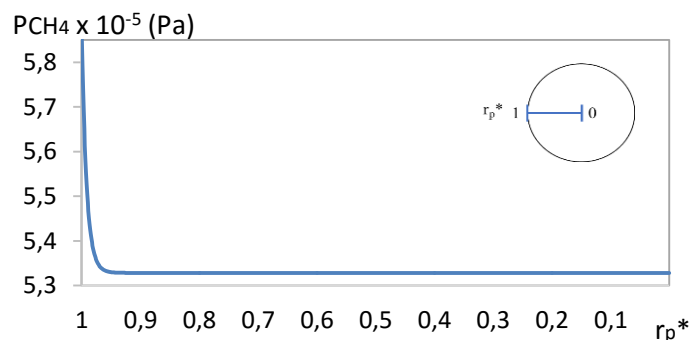
Esta subseção discute alguns aspectos numéricos encontrados ao longo do processo de geração da rotina e dos resultados, entre eles (i) convergência do MEF, (ii) comparação entre tempos de processamento e (iii) estimativas iniciais.

3.1.1 Convergência do Método dos Elementos Finitos

O método dos elementos finitos, aplicado ao cálculo das composições no interior da partícula de catalisador e das efetividades das reações, envolve a divisão do domínio em intervalos, nos quais são inseridos pontos de colocação. A escolha desses parâmetros afeta diretamente a precisão do resultado obtido e precisa ser realizada comatenção.

Considerando a variação das pressões parciais apenas na direção radial, um perfil típico da pressão parcial de metano no interior da partícula de catalisador pode ser observado na Figura 19.

Figura 19: Perfil típico de pressão parcial de metano no interior da partícula de catalisador ao longo do raio adimensional.

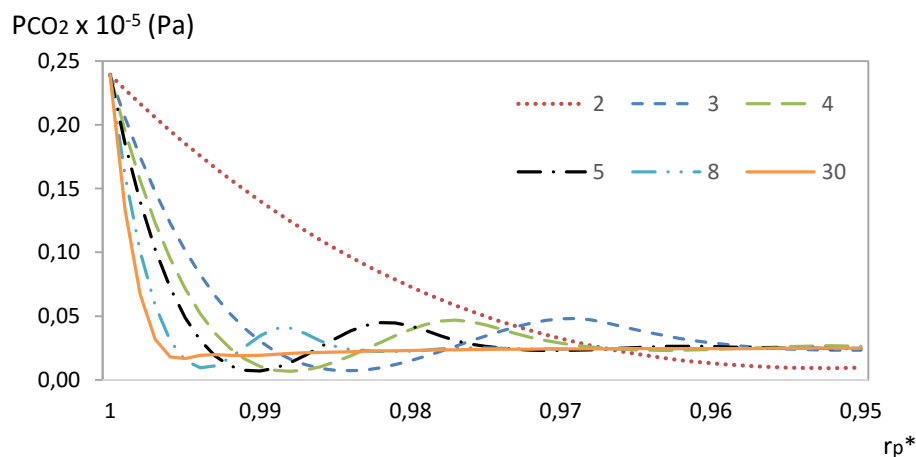


Os demais componentes do sistema também possuem variações em suas pressões parciais apenas neste trecho mais externo da partícula, de modo que a metodologia implementada envolveu a divisão do domínio em dois elementos finitos, o primeiro na camada mais externa da partícula (de 1 a 0,9), trecho no qual essa variação é detectada, eo segundo no trecho mais interno (0,9 a 0), no qual os perfis detectados possuem caráter constantes.

Diversos autores aplicaram este método em suas simulações e reportaram resultados similares, que mostram a variação das pressões parciais dos componentes em uma camada mais externa da partícula, com perfis constantes na seção interna (Rout & Jakobsen, 2015). Reportaram ainda que o número de pontos de colocação no trecho mais externo deve ser superior ao do trecho mais interno para uma maior precisão do resultado.

Para verificar tal comportamento diferentes números de pontos de colocação foram testados. Para o trecho mais interno da partícula, 5 pontos de colocação foram utilizados (testes com valores superiores foram realizados gerando resultados equivalentes). Para o trecho externo, a influência do número de pontos de colocação se mostrou maior, havendo variação significativa dos perfis obtidos, como mostra a Figura 20.

Figura 20: Perfis de pressão parcial de monóxido de carbono ao longo do trecho mais externo da partícula de catalisador para diferentes números de pontos de colocação.



Fonte: O autor, 2018.

É possível observar um caráter oscilatório dos perfis quando poucos pontos de colocação são aplicados, o que influencia nos valores de efetividade das reações calculados para cada caso.

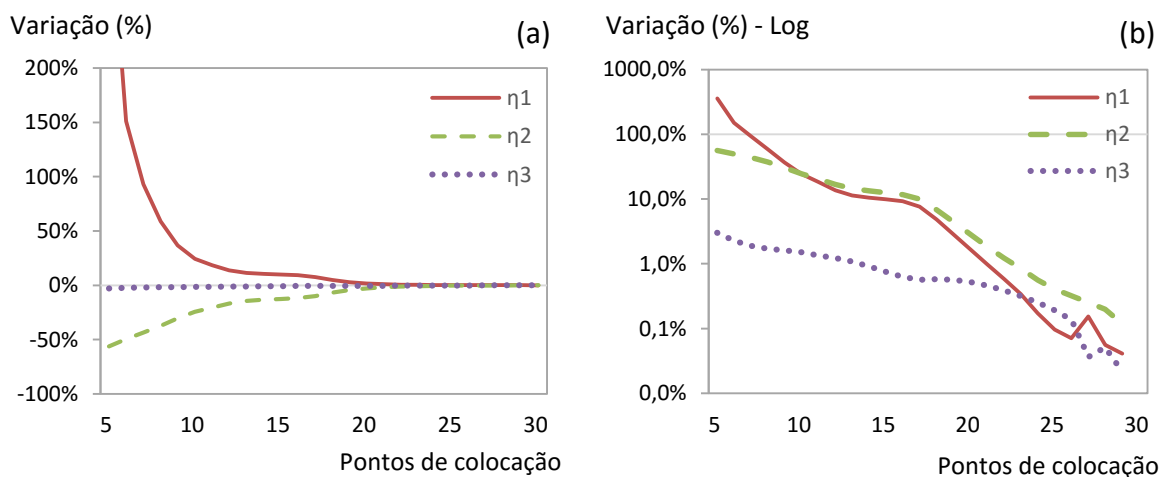
A variação percentual das efetividades obtidas após a convergência foi calculada para fins ilustrativos como:

$$Var_j(\%) = \frac{\eta_j^n}{\eta_j^{Ncf}} \quad (91)$$

onde η_j^n é a efetividade da reação j calculada a partir de n pontos de colocação e η_j^{Ncf} é a efetividade da reação j calculada com o número de pontos de colocação final convergido (Ncf).

O perfil de variações para condições iniciais típicas do reformador pode ser visualizado na Figura 21.

Figura 21: Variação percentual das efetividades das reações para diferentes quantidades de pontos de colocação do trecho externo da partícula de catalisador: (a) escala linear e (b) escala logarítmica.



Fonte: O autor, 2018.

A Figura 21 mostra uma clara convergência dos valores de efetividade com o aumento do número de pontos de colocação. A Figura 21 (b) possibilita ver as variações a partir de 20 pontos de colocação com mais clareza. A mesma análise foi realizada para condições típicas intermediárias e finais do reator, gerando resultados similares.

O método dos elementos finitos é aplicado a cada ponto do reator calculado pelo método integrador, afetando as condições estabelecidas ali. Desta forma, pode ocorrer uma propagação de erros ao longo do reator, mesmo que o erro pontual seja pequeno. Para evitar esse tipo de problema, 30 pontos de colocação foram implementados para este trecho mais externo da partícula, valor a partir do qual não houve alterações nos perfis finais do reator como um todo. Perfis obtidos para todos os componentes em diferentes pontos do reator estão disponibilizados na Figura A.1 do APÊNDICE A.

3.1.2 Comparação entre tempos de processamento

Os modelos propostos neste trabalho, detalhados no item 2.1, possuem diferentes complexidades e diferentes métodos de resolução (mostrados no 2.9), que por sua vez exigem esforços computacionais distintos.

Tempos de processamento médios para os três modelos nos exemplos estudados neste trabalho para um computador *Intel® Core™ i5-4210 CPU @1.70GHz*, são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8: Comparação entre tempos de processamento dos três modelos propostos.

	Modelo M ₁	Modelo M ₂	Modelo M ₃
Tempo (s)	8,6	1424,6	12305,1

Quanto maior a complexidade do modelo, maior o custo computacional associado a ele. O modelo M₃ chega a ter um tempo de processamento da ordem de grandeza de 10⁴, sendo 1430 vezes maior do que no modelo M₁. Ressalta-se, no entanto, que o modelo M₁ não é representativo de um reator industrial real, mas sim um cenário hipotético para fins de entendimento dos fenômenos envolvidos. Para fins onde a representatividade de um reator industrial seja requerida um tempo superior de processamento será necessário.

Entre os modelos M₂ e M₃, onde a diferença é a inclusão da limitação da transferência de massa e calor externa à partícula de catalisador, há um aumento de mais de 760% no tempo de processamento. Resta avaliar se a inclusão deste fator gera um ganho de precisão do modelo suficientemente grande para compensar um aumento tão significativo no custo computacional.

3.1.3 Estimativas iniciais

Como mostrado no item 2.9, diversos loops de convergência são necessários para a resolução dos modelos (solução dos sistemas algébricos não-lineares e do cálculo da efetividade). Para tais situações, estimativas são fornecidas, como por exemplo, para a solução do sistema não-linear gerado pela igualdade de taxas no modelo M_3 , são necessárias estimativas das condições de superfície (vazões e temperatura). Para o primeiro ponto da discretização a estimativa mais próxima possível são as próprias condições de entrada do reator. No entanto, é vantajoso se automatizar a programação para que atualize esses valores, a cada passo da discretização, para os valores finais de superfície calculados no ponto anterior, que serão uma estimativa muito mais próxima do que as condições do bulk.

Essas questões podem parecer negligenciáveis, mas para problemas com esforços computacionais elevados como os modelos M_2 e M_3 uma redução percentual pequena pode trazer ganhos absolutos significativos.

Por exemplo, o exemplo mostrado na Tabela 8 para o modelo M_2 , cujo tempo de processamento médio com estimativas otimizadas foi de 1424,6, sofreu um aumento de 12,3% no tempo de processamento ao se manter as estimativas fornecidas na entrada (para o método dos elementos finitos) para os demais pontos de discretização, passando a apresentar um tempo médio de processamento de 1599,8. Um aumento percentual equivalente para o modelo M_3 corresponderia a um aumento absoluto de 1513,5 segundos, tempo suficiente para se solucionar um problema com o modelo M_1 .

Além disso, outra vantagem da melhoria das estimativas é o aumento da facilidade de convergência do método. Após a aplicação dessa estratégia a rotina ganhou maior robustez, não havendo problemas de convergência na geração dos cenários estudados, previamente encontrados.

3.2 **Validação da Rotina**

Esta subseção apresenta a validação da modelagem proposta em duas etapas: (i) comparação das conversões e temperaturas obtidas com valores típicos de um reator industrial; (ii) comparação dos perfis obtidos com um modelo da literatura.

3.2.1 Comparação com um reator industrial

O reator industrial utilizado para a comparação é apresentado por Elnashaie & Elshishini (1993) e seus parâmetros construtivos e do catalisador utilizados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: Dados de um reator industrial (Elnashaie & Elshishini, 1993).

Parâmetro	Unidade	Valor
Comprimento aquecido dos tubos	m	11,95
Diâmetro interno dos tubos	m	0,0795
Diâmetro externo dos tubos	m	0,1020
Número de tubos	-	176
Número de queimadores	-	112
Tipo de catalisador	-	Anéis de Rasching
Dimensões do catalisador	m	0,016 x 0,006 x 0,016
Porosidade do catalisador	-	0,51963
Tortuosidade do catalisador		2,74
Massa específica do catalisador	kg/m ³	1362,0
Raio de poro médio	Å	80

Fonte: O autor, 2018.

As condições de entrada do gás de processo e sua composição são disponibilizados na Tabela 10.

Tabela 10: Dados do gás de processo nas condições de entrada do reator (Elnashaie & Elshishini, 1993).

Parâmetro	Unidade	Valor
Fluxo molar	mol/s	6,67
Temperatura	K	733
Pressão	kPa	2452,065
Razão de vapor/metano (S/M)	-	4,6
Composição de CH ₄	%	16,78
Composição de CO ₂	%	1,53
Composição de CO	%	0,00
Composição de H ₂ O	%	77,17
Composição de H ₂	%	4,19
Composição de N ₂	%	0,33

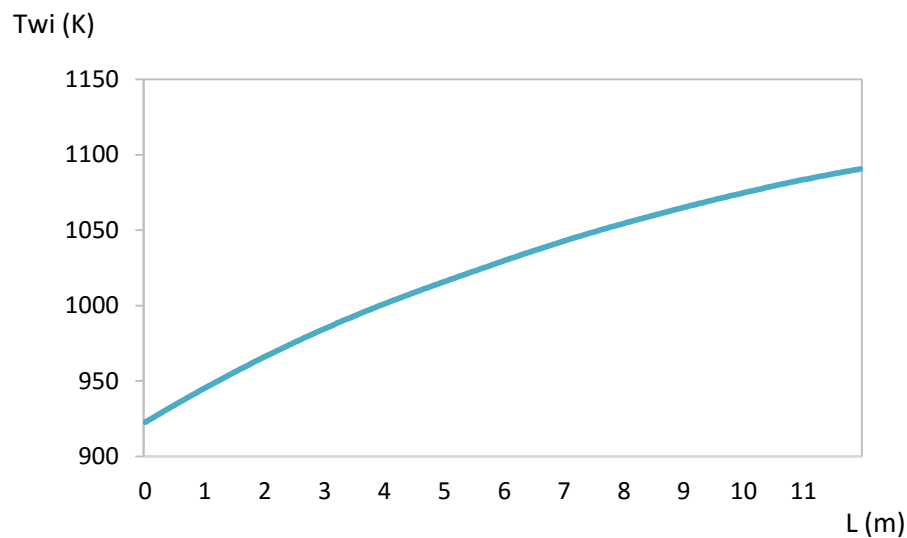
Fonte: O autor, 2018.

Os dados apresentados na Tabela 9 são os mesmos que serão utilizados para todos os problemas apresentados neste capítulo de resultados. As condições de entrada apresentadas na

Tabela 10 podem variar de acordo com o cenário a ser estudado, e serão detalhadas nestes casos, sendo que a composição de gás natural em base seca permanece a mesma em todas as situações que serão analisadas.

Para a comparação com um reator industrial o modelo M_3 será aplicado, uma vez que contempla as limitações de transferência externa e interna à partícula, se aproximando mais de condições reais. Não havendo disponibilidade de todos os dados necessários para parametrização do modelo do forno mencionado no item 2.8.4, com fins de viabilizar a validação, o perfil de temperatura da parede interna exibido por Elnashaie & Elshishini (1993) (Figura 22) para o exemplo em questão foi imposto ao modelo M_3 .

Figura 22: Perfil de temperatura de parede interna de Elnashaie & Elshishini (1993).



Fonte: O autor, 2018.

Os resultados obtidos estão dispostos na

Tabela 11.

Tabela 11: Comparação das condições de saída do reator obtidos pelo modelo M₃ com um reator industrial.

Variável	Unidade	Reator	Modelo M ₃	Erro (%)
Temperatura do gás de processo	K	981,1	1063,8	8,4
Conversão de CH ₄	-	0,572	0,566	-1,0
Conversão de CO ₂	-	0,379	0,344	-9,2
Composição de CH ₄	%	5,93	6,12	3,2
Composição de CO ₂	%	6,51	6,13	-5,8
Composição de CO	%	2,78	3,13	12,6
Composição de H ₂ O	%	52,13	52,03	-0,2
Composição de H ₂	%	32,35	32,31	-0,1
Composição de N ₂	%	0,30	0,30	0,0

Fonte: O autor, 2018.

Valores semelhantes de conversão de metano, reagente principal, foram obtidos. Para alguns componentes a composição encontrada mostrou um erro percentual mais elevado, chegando a 12,6% para o monóxido de carbono. A imposição do perfil de temperatura de parede é uma hipótese simplificadora que pode ter erros associados. Além das diferentes correlações implementadas para cálculo das propriedades físicas e dos coeficientes de transferência de calor.

3.2.2 Comparação com um modelo da literatura

Elnashaie & Elshishini (1993) propuseram um modelo unidimensionale o validaram com o mesmo reator industrial ilustrado no item anterior. Para estudar seu modelo aplicaram-no a um exemplo similar, com a mesma carga de gás natural em base seca, no entanto com uma razão de vapor carbono de $S/M = 5$, resultando nas vazões de entrada dispostas na Tabela 12.

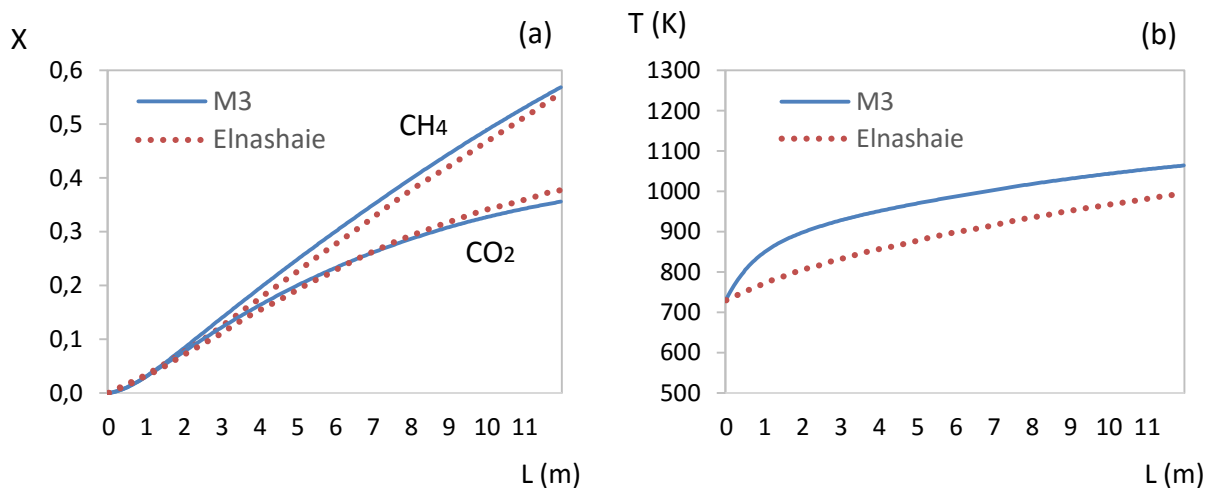
Tabela 12: Vazões de entrada utilizadas por Elnashaie & Elshishini (1993).

Componente	Vazão (mol/s)
CH ₄	1,1194
CO ₂	0,1021
CO	-
H ₂ O	5,5970
H ₂	0,2795
N ₂	0,0220

Fonte: O autor, 2018.

Os perfis de conversão de metano e dióxido de carbono (componentes chaves) obtidos pelo modelo M₃ e o modelo do Elnashaie são comparados na Figura 23.

Figura 23: Comparação entre resultados obtidos pelo modelo M₃ e por Elnashaie & Elshishini (1993): (a) conversões de metano e dióxido de carbono; (b) temperaturas.



Fonte: O autor, 2018.

É possível observar perfis similares de conversão dos componentes chave ao longo de todo o comprimento do reator, com a conversão de metano atingindo 56,87% para o modelo

M3 e 55,86% para o modelo do Elnashaie, enquanto as conversões de dióxido de carbono respectivas foram de 35,59% e 37,70%. Nota-se uma diferença de temperatura cerca de 69°C ao final do reator (1064,3°C para o modelo M3 e 995,5°C para Elnashaie), o que pode ser explicado pelas diferentes correlações para cálculo do coeficiente global de transferência de calor e propriedades físicas usadas em ambos os modelos.

3.3 Comparação entre modelos propostos

Após a validação dos modelos, uma comparação entre as três abordagens foi realizada e descrita nesta seção. O exemplo de aplicação para esta comparação envolve os mesmos parâmetros construtivos do forno e do catalisador mostrados na Tabela 9. O mesmo perfil de temperatura de parede foi considerado no sistema e as condições de entrada do gás de processo são apresentadas na Tabela 13.

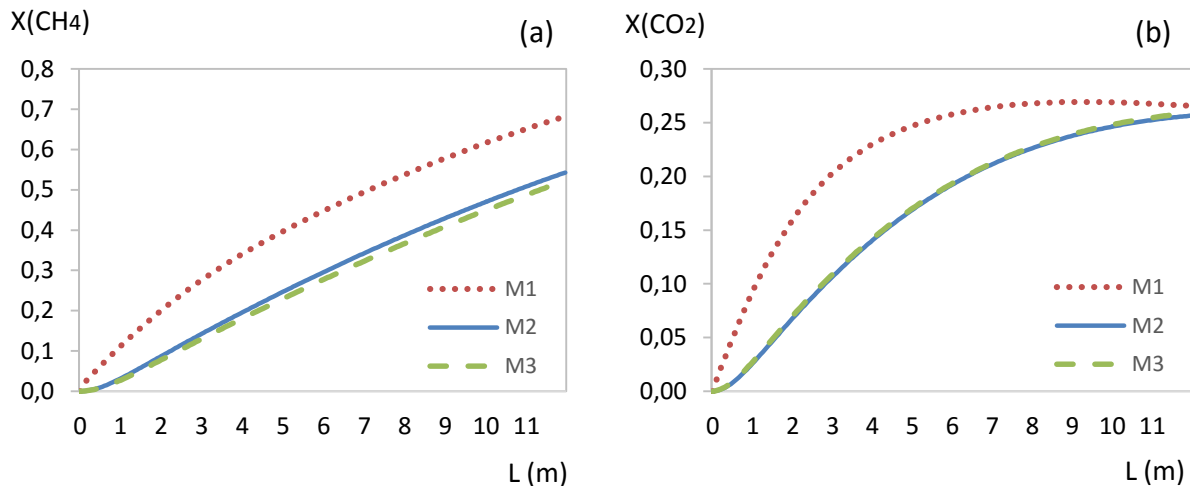
Tabela 13: Condições de entrada aplicadas para a comparação entre os modelos propostos.

Parâmetro	Unidade	Valor
Fluxo molar	mol/s	4,88
Temperatura	K	733
Pressão	kPa	2452,065
Razão de vapor/metano (S/M)	-	3
Composição de CH ₄	%	16,78
Composição de CO ₂	%	1,53
Composição de CO	%	0,00
Composição de H ₂ O	%	77,17
Composição de H ₂	%	4,19
Composição de N ₂	%	0,33

Fonte: O autor, 2018.

Os resultados obtidos para as conversões dos componentes chave para os três modelos propostos são mostrados na Figura 24.

Figura 24: Comparação entre resultados obtidos pelos diferentes modelos propostos: (a) conversões de metano; (b) conversões de dióxido de carbono.



Fonte: O autor, 2018.

O modelo M₁, conforme explicado no item 2.1, parte da hipótese de que todo o reagente que chega na superfície do catalisador reage imediatamente até atingir o equilíbrio químico, enquanto os modelos M₂ e M₃ assumem que há uma limitação de transferência de massa no interior da partícula de catalisador, dificultando a chegada dos reagentes aos sítios ativos do mesmo, onde ocorreriam as reações, regidas pelas taxas cinéticas descritas por Xu & Froment (1989a). Desta forma, era esperado que as conversões alcançadas pelo modelo M₁ (68,2% para CH₄ e 26,6% para CO₂) fossem superiores às demais, comportamento confirmado na Figura 24.

Os modelos M₂ e M₃ apresentaram resultados bastante similares, sendo a conversão de metano obtida para o modelo M₃ (52,2%) inferior à do modelo M₂ (54,3%). Essa redução na conversão pode ser explicada pela limitação às transferências de calor e massa externas à partícula, que no modelo M₂ são desprezadas. O modelo M₃, ao considerar tais limitações, faz a diferenciação das condições no seio do fluido (*bulk*) e da superfície do catalisador. A pequena diferença entre as conversões encontradas pelos dois modelos indica que a limitação externa é pequena, e de fato as condições de superfície e bulk encontradas são muito próximas (disponíveis na Figura A.2 do APÊNDICE A).

Um parâmetro de performance do leito é aqui introduzido e definido como, para uma dada conversão, a razão entre o comprimento do leito “ideal” (Modelo M₁) necessário para atingi-la e o comprimento real. De forma que, para os modelos M₂ e M₃, o parâmetro seria definido como:

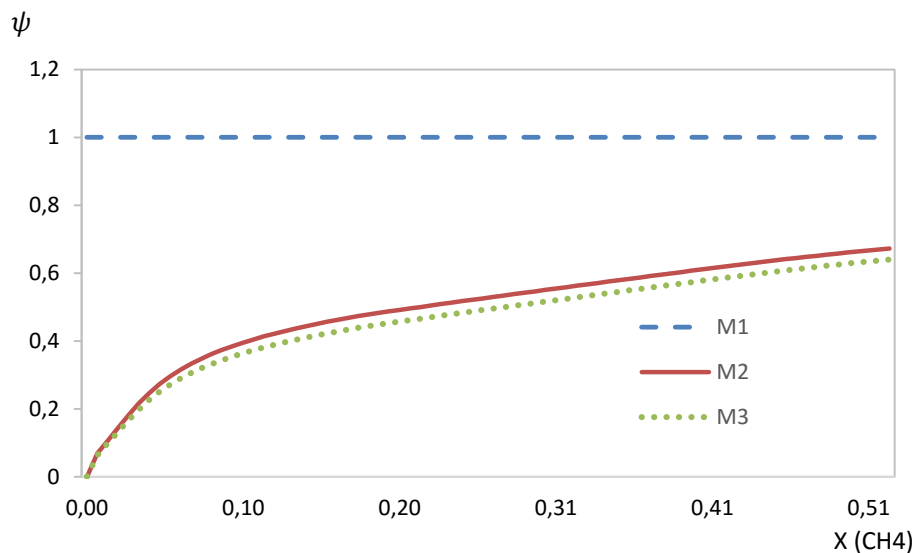
$$\psi_{M_k}(X_{CH_4}) = \frac{L_{M_1}(X_{CH_4})}{L_{M_k}(X_{CH_4})} \quad (92)$$

Uma vez que o comprimento necessário para atingir uma determinada conversão em um reator industrial seria maior do que no reator representado pelo modelo M₁, este parâmetro será sempre menor do que 1. Quanto menor seu valor, pior a performance do leito e maior o afastamento entre as condições reais e de cinética máxima.

Para o exemplo estudado nesta seção os parâmetros de performance dos reatores representados pelos modelos M₂ e M₃ são mostrados na

Figura 25.

Figura 25: Parâmetros de performance do reator ao longo do leito.



Fonte: O autor, 2018.

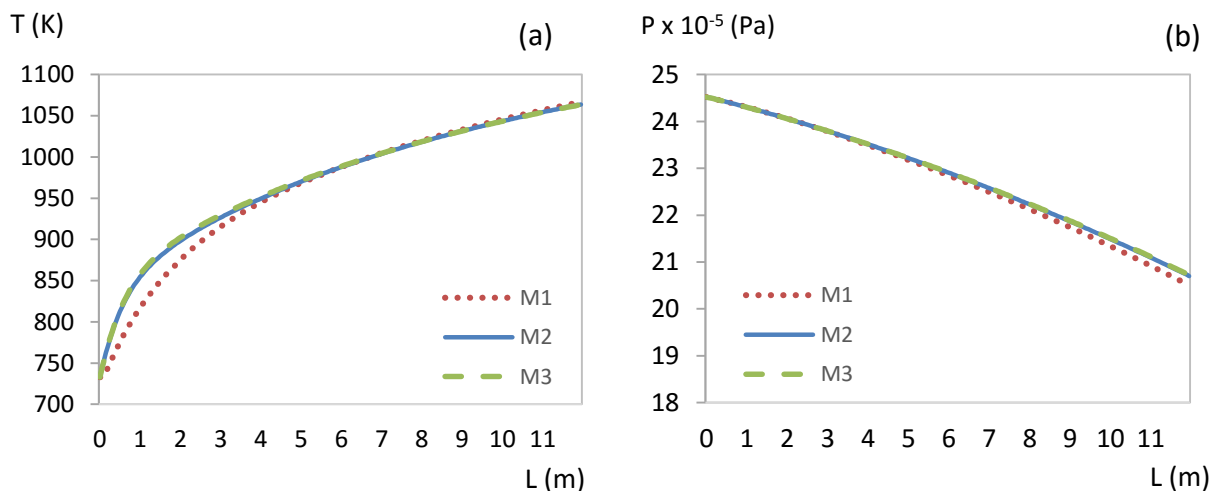
É possível concluir que um reator modelado por M₂ possui uma superestimação de sua performance, que na prática se aproximaria à performance prevista pelo modelo M₃, mais rigoroso. A pequena amplitude da diferença detectada, no entanto, indica, que a limitação às

transferências externas a partícula, considerada apenas no modelo M_3 , não é demasiadamente elevada.

A performance do leito em torno de 0,6, indicando que seria possível reduzir o comprimento dos reatores industriais em torno de 40% e se aproximar da cinética máxima através da redução das ineficiências do sistema associadas às limitações de transferência, mais especificamente as intraparticulares. Ou seja, há grande potencial de melhorias na performance do leito sem que seja necessário recorrer à intensificação de processos.

Os perfis de temperatura e pressão estabelecidos ao longo do leito catalítico para os mesmos casos são ilustrados na Figura 26.

Figura 26: Comparação entre resultados obtidos pelos diferentes modelos propostos: (a) perfis de temperatura; (b) perfis de pressão.



Fonte: O autor, 2018.

Como mostrado na Introdução, o consumo de metano possui um caráter endotérmico, de forma que no início do reator, quando o modelo M_1 possui uma conversão mais elevada de metano, há uma queda na temperatura do sistema quando comparado aos demais modelos (Figura 26). Há ainda, no sentido de consumo de metano e produção de dióxido de carbono, um aumento no número de mols do sistema (Eq. (37)), o que gera maiores vazões volumétricas, velocidade de escoamento e conseqüentemente perda de carga, o que explica a leve diferença entre as curvas da Figura 26 (b).

3.4 Estudo das respostas dos modelos - variação da razão vapor/carbono

Nesta subseção a razão de vapor/metano (S/M) da carga de entrada de gás de processo é manipulada para avaliar a influência deste fator. Os dados gerais do problema são os mesmos apresentados na Tabela 9. A temperatura, a pressão, a vazão e a composição do gás natural em base seca mostradas na

Tabela 10 também permanecem inalteradas. Apenas a quantidade de vapor inserida para a mistura do gás de processo foi variada (e conseqüentemente a vazão total), cujos valores estão contidos na Tabela 14:

Tabela 14: Vazões de entrada (em mol/s) aplicadas nos diferentes cenários.

	Cenário 1 (S/M = 1)	Cenário 2 (S/M = 3)	Cenário 3 (S/M = 6)
F_{H_2O}	1,1194	3,3582	6,7164
F_{total}	2,64	4,88	8,24

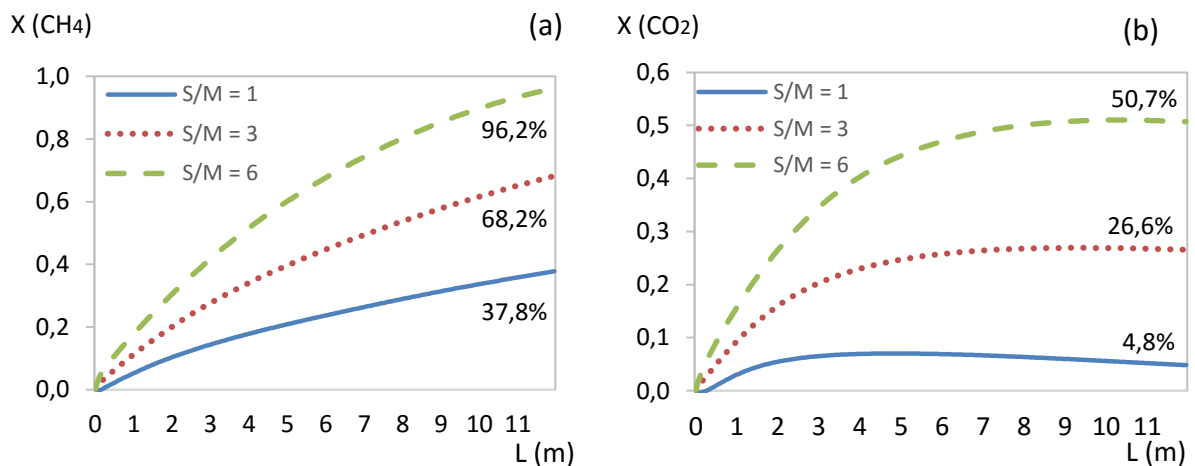
Fonte: O autor, 2018.

Os efeitos dessa variação foram estudados para o modelo de cinética máxima (M_1) e para o modelo mais rigoroso (M_3) e são mostrados nos subitens a seguir.

3.4.1 Modelo M_1

As conversões obtidas para os componentes chave para os diferentes cenários são ilustradas na Figura 27.

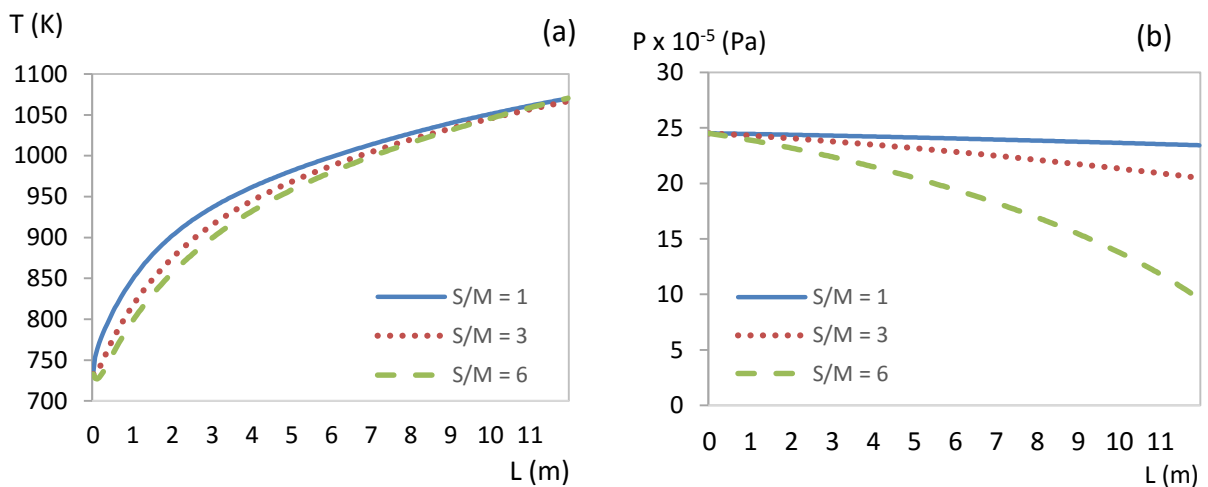
Figura 27: Comparação entre perfis de conversão obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M_1 : (a) Conversões de metano e (b) conversões de dióxido de carbono.



Fonte: O autor, 2018.

Há um comportamento claro de aumento das conversões com o aumento da razão vapor carbono. Com o aumento da conversão há um maior consumo de energia, dada a característica endotérmica do sistema reacional, o que gera a diferença nas temperaturas do gás de processo observada na Figura 28.

Figura 28: Comparação entre perfis de temperatura e pressão obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M_1 : (a) Perfis de temperatura e (b) Perfis de pressão.



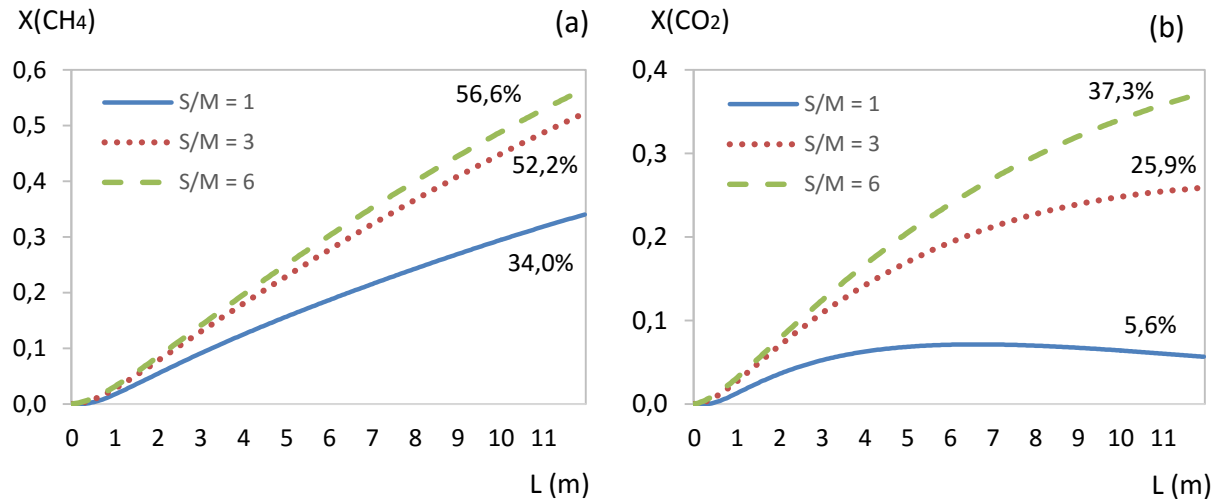
Fonte: O autor, 2018.

É possível observar ainda uma grande diferença na perda de carga, com uma queda de 14,95 kPa para o cenário de maior razão S/M comparado a apenas 1,08 kPa para o cenário com menor razão vapor carbono. Essa perda de carga tão acentuada no terceiro cenário está relacionada a um aumento na vazão de 2,64 mol/s para 8,24 mol/s do Cenário 1 para o Cenário 3.

3.4.2 Modelo M_3

Uma análise similar àquela realizada no subitem anterior foi aplicada ao modelo M_3 , que considera as limitações à transferência de massa e calor. Os perfis de conversão gerados para este caso são mostrados na Figura 29.

Figura 29: Comparação entre perfis de conversão obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M₃: (a) Conversões de metano e (b) conversões de dióxido de carbono.

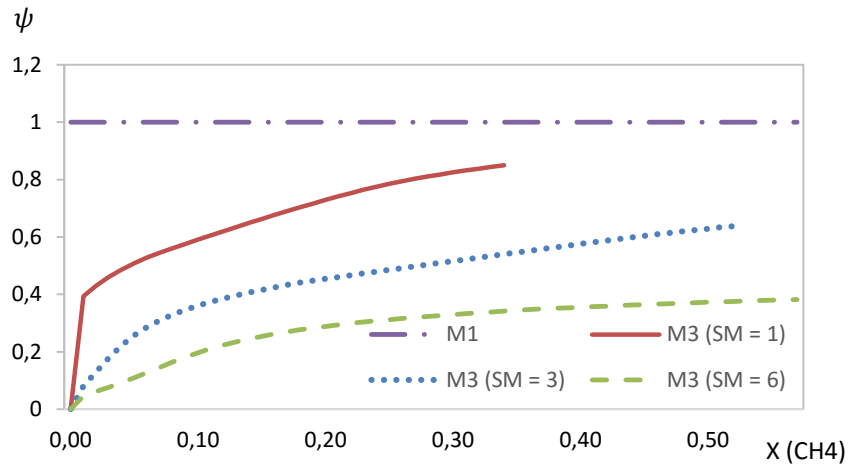


Fonte: O autor, 2018.

Assim como observado para o modelo M₁, há um aumento nas conversões obtidas com o aumento da razão de vapor/metano. Essa tendência, no entanto, mostra uma intensidade menor para o modelo M₃. Por exemplo, a conversão de metano do Cenário 1 (S/M = 1) para o Cenário 3 (S/M = 6) aumentou de 37,8% para 96,2% com o modelo M₁, enquanto aumentou de 34,0% para apenas 56,6% com o modelo M₃.

Esse comportamento indica que um aumento na razão de vapor/carbono geraria um afastamento das conversões mais realistas (modelo M₃) para as conversões ideais de cada cenário (modelo M₁), nos quais o equilíbrio químico seria atingido. Para verificar esse comportamento, o parâmetro de performance ψ_{M_k} , introduzido no item 3.3 (Eq. (92)) é aqui aplicado ao modelo M₃ para os diferentes cenários analisados (Figura 30).

Figura 30: Parâmetros de performance para o modelo M₃ para diferentes razões de vapor/metano.

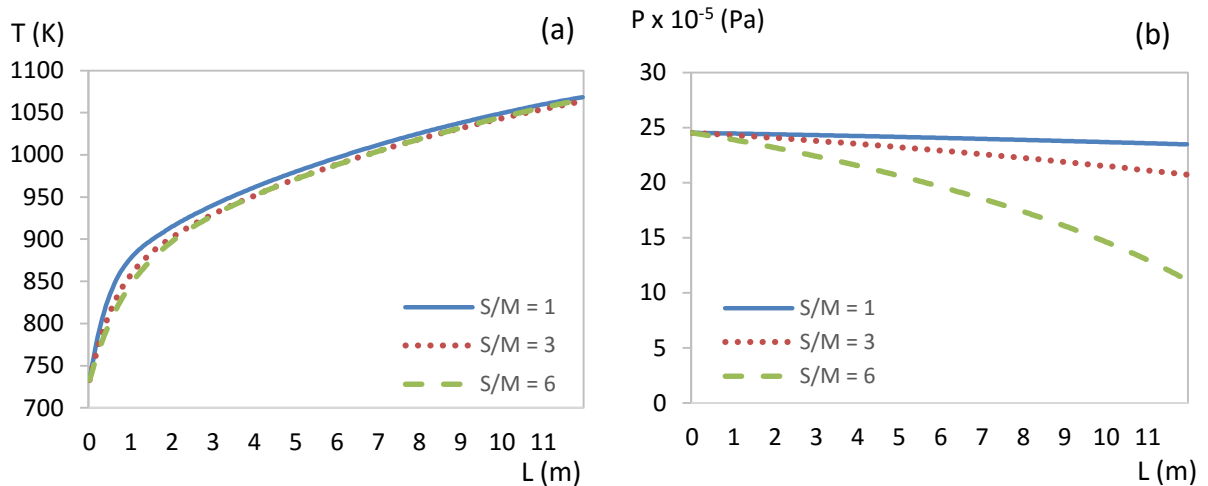


Fonte: O autor, 2018.

Há uma redução significativa na performance do leito com o aumento da razão de vapor/carbono. Ou seja, apesar de haver um aumento na conversão, observado na Figura 29, há um afastamento da condição de máxima cinética, de forma que o ganho potencial da melhora nas taxas de reações de catalisadores para redução do comprimento do leito tornar-se-ia mais pronunciado em altas razões vapor/carbono.

O aumento da razão de vapor/carbono está associado também a um aumento de vazão, que gera maiores perdas de carga e custos associados, que devem ser ponderados. Os perfis de temperatura e pressão obtidos para o modelo M₃ são mostrados na Figura 31.

Figura 31: Comparação entre perfis de temperatura e pressão obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M₃: (a) Perfis de temperatura e (b) Perfis de pressão.

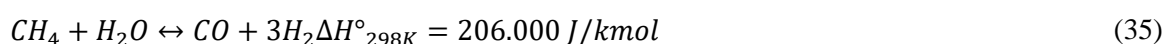


Fonte: O autor, 2018.

Como foi mostrado na Figura 29, as conversões dos diferentes cenários ($S/M = 1,3,6$) para o modelo M_3 mostraram uma diferença entre si inferior àquelas do modelo M_1 (Figura 27), havendo, conseqüentemente, uma convergência maior entre as temperaturas dos cenários (Figura 31). Em relação a pressão, conversões menores (encontradas pelo modelo M_3) indicariam uma menor perda de carga (para um mesmo cenário), uma vez que a reação resultante no sentido de consumo de metano gera um aumento no número de mols e conseqüentemente na vazão volumétrica e na velocidade de escoamento. Desta forma, para o Cenário 3 por exemplo ($S/M = 6$) a perda de carga observada com o modelo M_1 (14,95 kPa), associada a uma conversão de 96,2% é reduzida para 13,37 kPa no modelo M_3 , associada a uma conversão de 56,6%.

O modelo M_3 , por considerar a limitação à transferência de massa interna à partícula, possui ainda uma variável importante de se analisar que é a efetividade das reações, que funciona como uma correção da taxa de reação “ideal” (se todos os reagentes estivessem em contato com a superfície ativa do catalisador) para uma taxa de reação real e, conseqüentemente, inferior. Os valores típicos de efetividades para este sistema possuem ordem de grandeza de 10^{-2} (De Deken et al., 1982; Elnashaie & Elshishini, 1993), o que mostra a forte influência de limitações de transferência de massa no interior da partícula de catalisador, um dos fenômenos limitantes mais importantes do sistema reacional estudado.

Os valores de efetividade obtidos ao longo do leito para as reações de consumo de metano para produção de monóxido na reação 1 (Eq.(35)) e dióxido de carbono na reação 3 (Eq. (37)), representadas aqui, são mostrados na Figura 32.



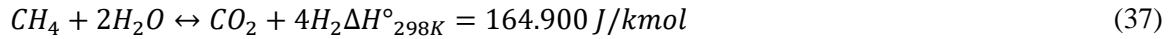
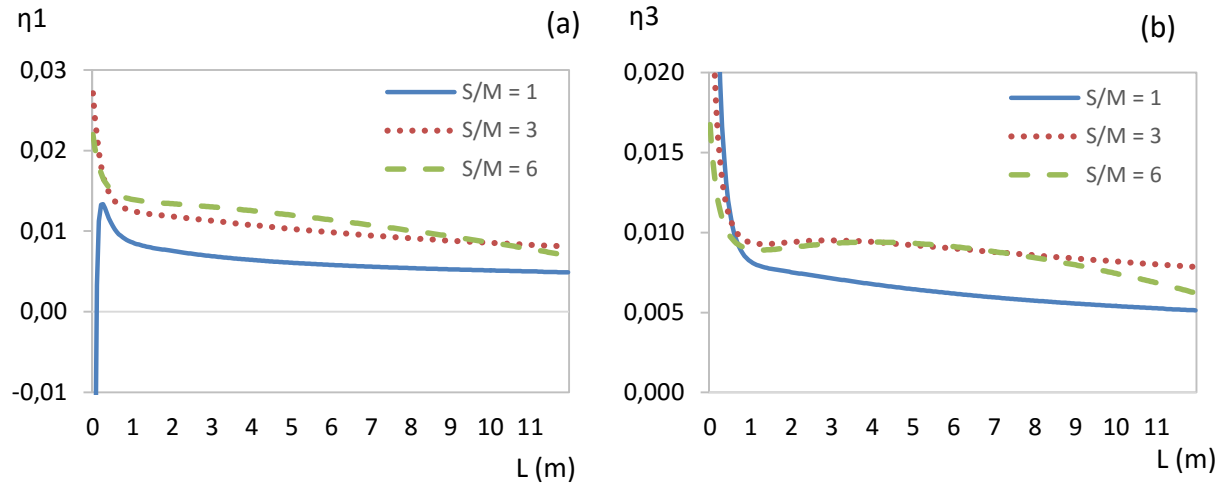


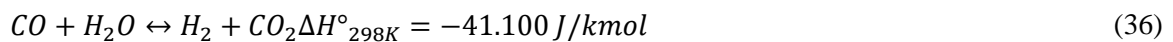
Figura 32: Comparação entre perfis de efetividade obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M₃: (a) Reação 1 e (b) Reação 3.



Fonte: O autor, 2018.

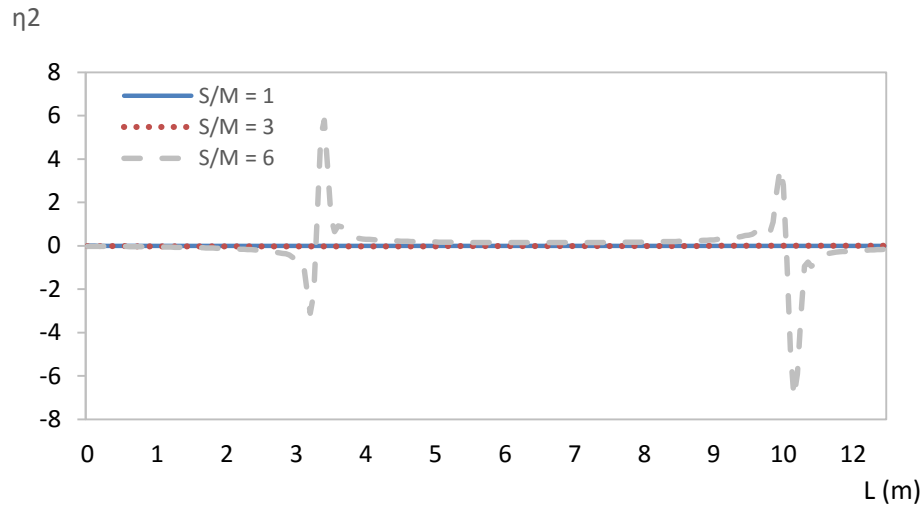
Os valores obtidos são similares àqueles apresentados na literatura, e nota-se que para o Cenário 1 (S/M = 1), situação na qual a menor conversão foi observada (Figura 29), valores inferiores de efetividade foram observados, indicando uma maior limitação à transferência de massa.

Para a efetividade da reação 2 (WGS), aqui reapresentada, comportamentos distintos já foram apresentados na literatura, que variam de acordo com a entrada de dados e com os parâmetros do sistema reacional.



Dentre esses comportamentos, é usual se observar em alguns casos uma ou mais descontinuidades no perfil estabelecido ao longo do leito catalítico. Para os cenários aqui estudados tais descontinuidades foram observadas apenas para a maior razão de vapor/carbono, conforme ilustrado na Figura 33.

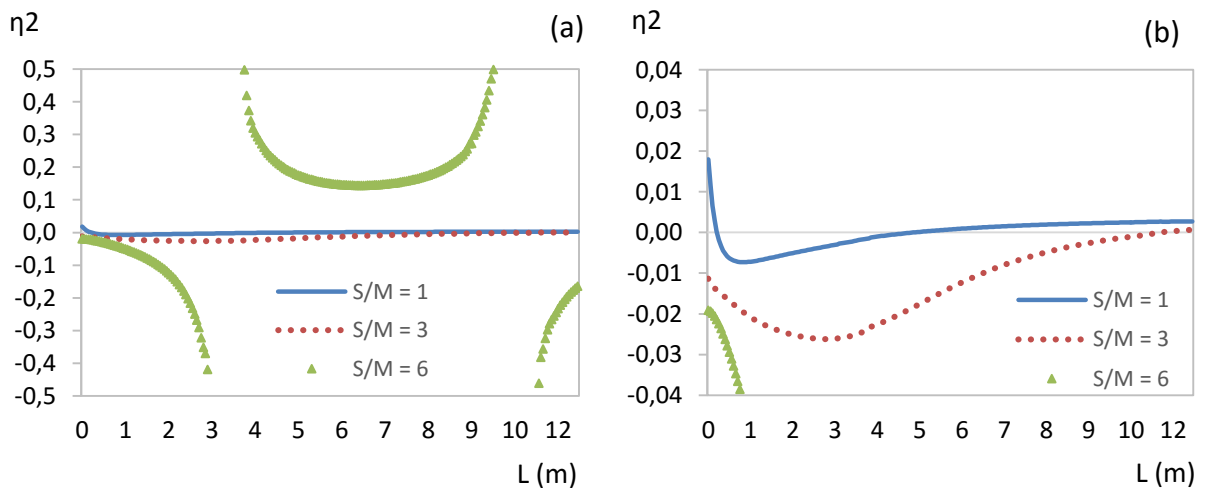
Figura 33: Comparação entre perfis de efetividade da reação 2 obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M_3 .



Fonte: O autor, 2018.

A primeira descontinuidade é detectada em torno de 3,4 m do reator, enquanto a segunda em torno de 10,3 m. Para melhor visualização dos perfis o mesmo resultado é mostrado na Figura 34, com ajustes de escala.

Figura 34: Comparação entre perfis de efetividade da reação 2 obtidos para diferentes razões de vapor / metano para o modelo M_3 .

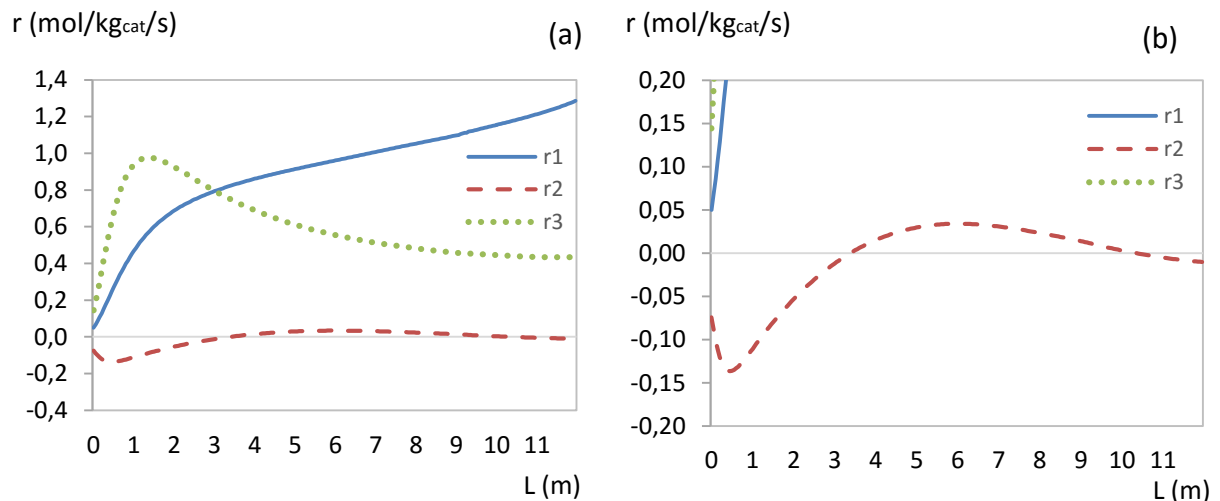


Fonte: O autor, 2018.

Na Figura 34 (b), nota-se uma acentuação da curva com o aumento da razão de vapor carbono, em que os valores iniciais da efetividade ficam mais negativos, surgindo as descontinuidades apenas para o último cenário.

Tais discontinuidades estão associadas à mudança na direção da reação WGS (Eq. (36)) (reação 2), cuja taxa de reação para o cenário 3 ($S/M = 6$) pode ser observada na Figura 35.

Figura 35: Taxas de reação na superfície do catalisador ao longo do leito observadas para o Cenário 3 ($S/M = 6$): (a) escala de -0,5 a 1,5 e (b) escala de -0,2 a 0,2.



Fonte: O autor, 2018.

A taxa da reação 2 na superfície do catalisador é inicialmente negativa (sentido de consumo de CO_2). No entanto, o comportamento no interior da partícula segue no sentido de formação de CO_2 , o que é corrigido pelos valores de efetividade, que ficam negativos quando os comportamentos observados na superfície e no interior da partícula são contrários. Em torno de 3,4 m do reator, a taxa na superfície passa a ser positiva, sendo o sentido de formação de CO_2 observado tanto na superfície quanto no interior da partícula catalítica, havendo a mudança de sinal observada na efetividade, que passa a ser positiva. Comportamento análogo é observado em torno de 10,3 m, quando a reação na superfície torna a mudar de direção.

3.5 Influência do perfil de temperatura de parede

Em todos os exemplos discutidos nos tópicos anteriores o perfil de temperatura de parede interna reportado por Elnashaie & Elshishini (1993) foi aplicado. Nesta secção, a influência de diferentes perfis é analisada. De forma geral, olhando apenas para o sistema reacional, temperaturas de parede elevadas são mais vantajosas, devido ao caráter endotérmico

do sistema no sentido de consumo de metano, principal reagente. No entanto, outros fatores operacionais devem ser levados em consideração.

O tipo do forno, seus parâmetros construtivos e condições de queima estabelecem perfis de temperatura característicos ao longo dos tubos do reformador. Como mencionado no item 1.3, fornos do tipo *top-fired* e *side-fired* são os mais utilizados para a reforma a vapor. Neste contexto, perfis típicos para fornos industriais dos dois tipos operando nas mesmas condições, retirados de Dybkjaer (1995), foram impostos à modelagem proposta.

Além destes perfis duas outras abordagens foram adotadas. Na primeira, a modelagem do forno detalhada no item 2.8.4 foi implementada, a partir da qual as temperaturas de parede são calculadas, com os parâmetros construtivos disponíveis na Tabela 15.

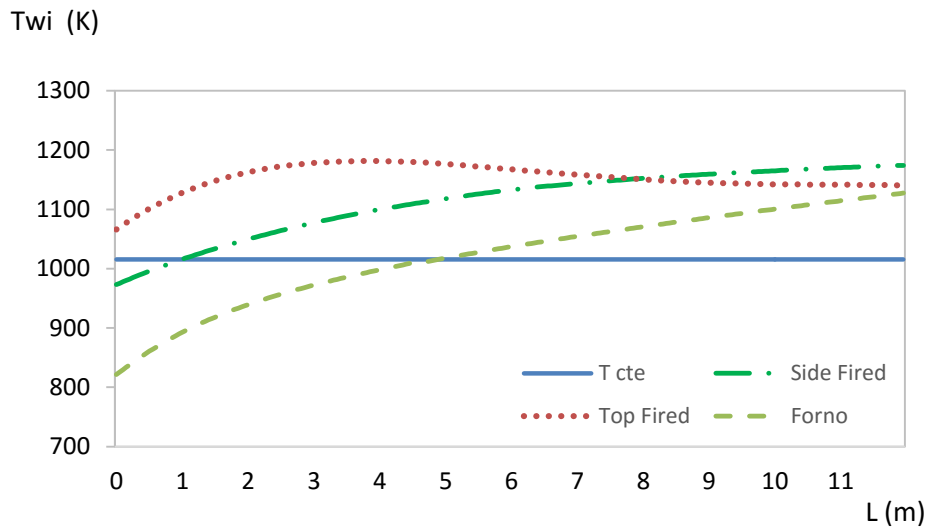
Tabela 15: Parâmetros construtivos do forno.

Parâmetro	Unidade	Valor
Comprimento aquecido dos tubos	m	11,95
Diâmetro interno dos tubos	m	0,0795
Diâmetro externo dos tubos	m	0,1020
Número de tubos	-	176
Número de queimadores	-	112
Emissividade dos tubos	-	0,95
Área de superfície de uma chama	m ²	0,01
Área de superfície do refratário	m ²	1164
Emissividade dos gases de combustão	-	0.16
Emissividade das chamas	-	0.16
Temperatura adiabática das chamas	K	2200
Temperatura dos gases de combustão	K	1575

Fonte: O autor, 2018.

Na segunda, uma temperatura constante (equivalente à média das temperaturas encontradas para o forno) foi imposta. Os quatro perfis são mostrados na Figura 36.

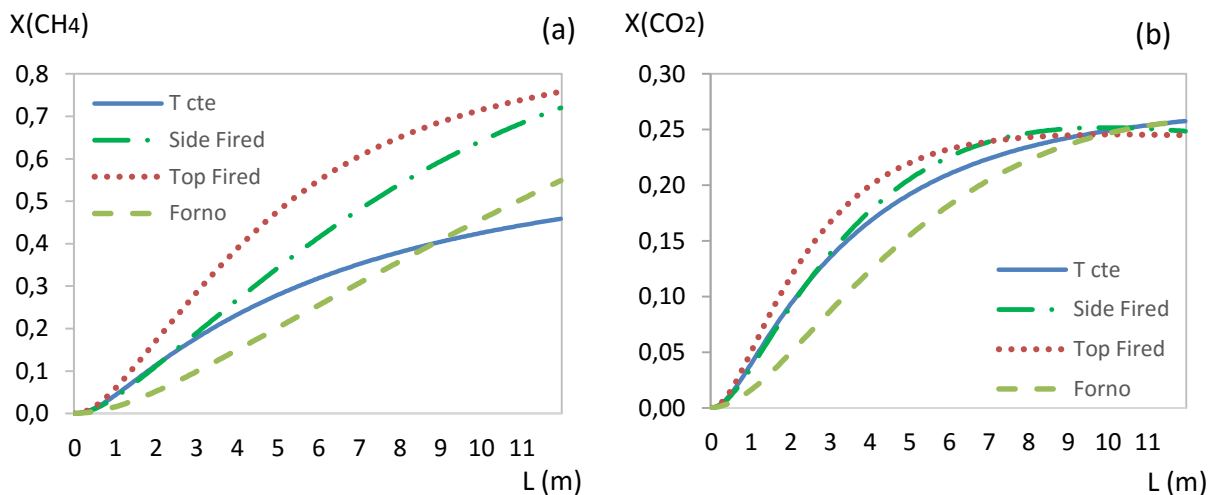
Figura 36: Diferentes perfis de temperatura (parede interna dos tubos) aplicados à modelagem do sistema.



Fonte: O autor, 2018.

O problema de aplicação do Cenário 2 ($S/M = 3$) mostrado na Tabela 14 foi utilizado e os perfis de conversão correspondentes a cada perfil de temperatura são mostrados na Figura 37.

Figura 37: Perfis de conversão obtidos para os diferentes perfis de temperatura de parede adotados: (a) Conversões de metano e (b) conversões de dióxido de carbono.



Fonte: O autor, 2018.

Ao se comparar os perfis obtidos com *top-fired* e *side-fired*, observa-se maiores conversões de metano para o primeiro caso (75,8% e 72,0% ao final do reator,

respectivamente), o que mostra uma vantagem deste tipo de abordagem. No entanto, como anteriormente mencionado, há outros fatores a serem analisados ao se selecionar o forno a ser utilizado. O perfil de temperatura do *top-fired* possui temperaturas mais elevadas no trecho inicial do reator, onde a temperatura do gás de processo é menor, havendo um maior fluxo de calor, além de se ter maior concentração de reagentes, gerando uma aceleração na conversão de metano. Em seguida, as temperaturas de parede e gás de processo se aproximam e o fluxo de calor é reduzido significativamente.

Já no *side-fired*, o valor máximo de fluxo térmico atingido é inferior ao primeiro caso, no entanto, é melhor distribuído ao longo do reator, além de possuir maiores valores médios (mais calor é fornecido pelo forno neste caso, gerando um custo mais elevado em termos de queima de combustível). Desta forma, apesar de proporcionar menores conversões, possibilita uma maior flexibilidade de controle do fluxo térmico ao longo dos tubos, o que pode ser vantajoso em situações onde se quer manter a conversão constante ao longo do tempo de campanha (Piña et al., 2001) ou ainda estender a vida útil do equipamento, por manter valores menores de temperatura de parede.

Ao se comparar o perfil de temperatura gerado pela modelagem do forno com o perfil constante adotado (Figura 36), nota-se que no início do reator a temperatura constante é superior, o que também acelera a reação comparado ao cenário do forno modelado, gerando uma maior conversão inicial de metano (Figura 37). No entanto, o cenário é invertido em torno de 8,5 m, a partir de onde a conversão de metano passa a ser maior no cenário do perfil gerado pelo forno, que atinge uma conversão final de 54,9%, comparado à uma conversão de 45,9% para o cenário de temperatura constante.

É possível observar ainda que o perfil gerado pela modelagem do forno proposta se aproxima do perfil adotado para o *side-fired* (Figura 36), no entanto, com temperaturas e, conseqüentemente, fluxos térmicos inferiores. Ambos foram gerados para parâmetros construtivos e condições operacionais distintas e não estão em bases de comparação.

3.6 Aumento da efetividade

Como discutido nos itens 3.3 e 3.4, os reatores industriais são limitados pelo mecanismo de transferência de massa e energia, não sendo capazes de atingirem conversões equivalentes com sistemas em equilíbrio químico.

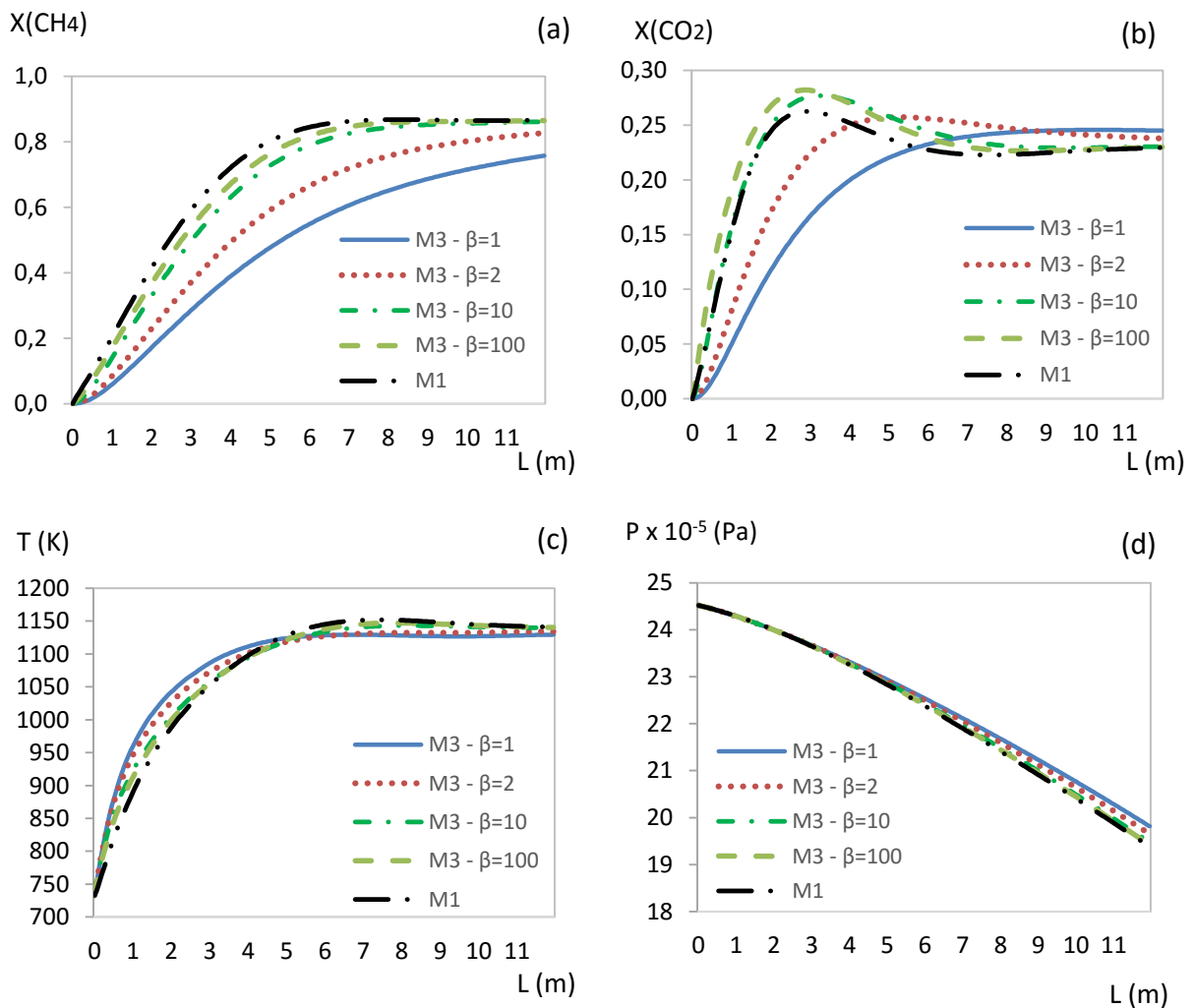
Neste item, o estudo realizado envolve a inclusão de um fator β que multiplicaria a efetividade calculada, conforme a Eq. (93).

$$\eta_j = \beta \frac{\int_0^{V_p} \frac{r_j(p_{s,i}) dV_p}{V}}{r_j(p_{s,i}^s)} \quad (93)$$

Desta forma, quanto maior esse fator, maior a taxa de reação observada no interior da partícula.

Essa modificação foi realizada para o modelo mais rigoroso (M₃) para diferentes valores de β e os resultados foram comparados com o reator ideal gerado pelo modelo M₁. O Cenário 2 (S/M = 3) mostrado na Tabela 14 foi utilizado, com o perfil de temperatura de um forno *top-fired*, mostrado na Figura 36. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 38.

Figura 38: Comparação dos resultados obtidos para diferentes fatores β no modelo M₃ com o modelo M₁: (a) Conversões de metano; (b) conversões de dióxido de carbono; (c) perfis de temperatura e (d) perfis de pressão.



Os perfis obtidos para o modelo M_3 , com o fator $\beta = 1$, mostraram a limitação dos reatores industriais, comparado ao modelo M_1 . Com o aumentado fator β , os perfis gradualmente se aproximam dos valores obtidos com a abordagem do equilíbrio químico, mostrando que ao se reduzir as limitações de transferência de massa intraparticulares seria possível se aproximar da cinética ideal.

3.7 Intensificação do processo

Nesta seção será discutido como as condições de entrada como vazão total, temperatura e pressão do gás de processo podem afetar o sistema reacional, com o intuito de maximizar a conversão obtida ou, para uma mesma conversão, reduzir o comprimento requerido dos tubos.

Para possibilitar essa discussão duas abordagens foram aplicadas, ambas com os dados gerais do Cenário 2 ($S/M = 3$) apresentado na Tabela 14. A primeira abordagem envolveu a aplicação do perfil de temperatura do *top-fired*, mostrado na Figura 36. A segunda abordagem considera o modelo do forno explicado no item 2.8.4 com os parâmetros construtivos mostrados na Tabela 15.

Avazão e a temperatura de entrada foram variadas nas faixas mostradas na Tabela 16 ($\pm 40\%$ do cenário base) em pontos igualmente espaçados.

Tabela 16: Faixas de vazão e temperatura aplicadas ao estudo.

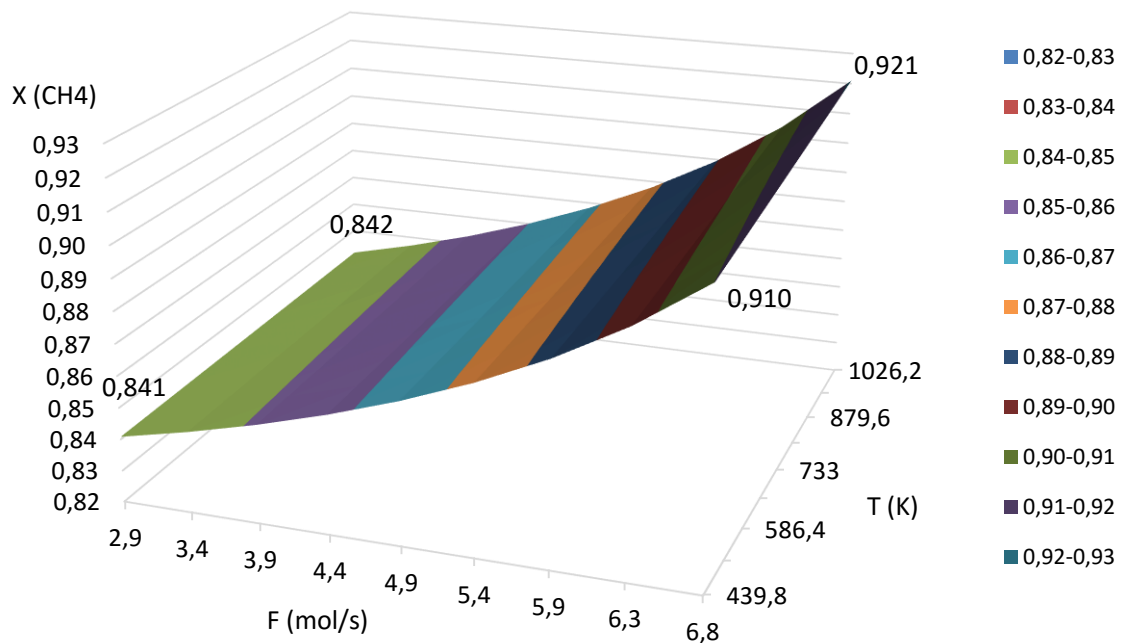
Variável	Unidade	Valor mínimo	Valor máximo
Vazão	mol/s	2,93	6,83
Temperatura	K	439,8	1062,2

Fonte: O autor, 2018.

As combinações foram simuladas para três pressões diferentes (1961,6kPa; 2452,06kPa; 2942,5kPa) e respostas de superfície foram geradas para cada caso.

Na primeira abordagem, na qual um perfil de temperatura de parede pré-determinado é imposto, é possível avaliar com clareza o efeito do aumento/redução da vazão no sistema. A superfície de resposta para a conversão de metano para esta abordagem com pressão de entrada intermediária (2452,06kPa) para o modelo M_1 é mostrada na Figura 39.

Figura 39: Superfície de resposta de conversão de metano para a abordagem do perfil de temperatura de um *top-fired* com pressão de entrada de 2452,06kPa para o modelo M₁.

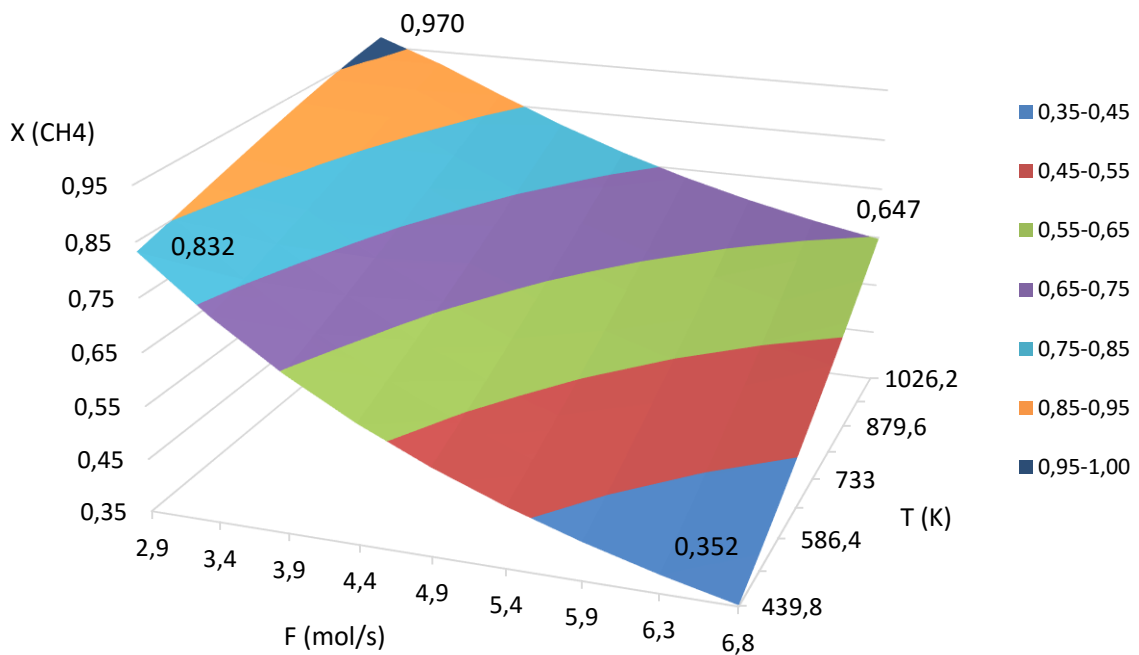


Fonte: O autor, 2018.

Ao longo da faixa de vazão estudada é possível observar uma variação significativa das conversões. O aumento da vazão de entrada está atrelado a um aumento nas conversões de equilíbrio. Nota-se ainda uma inclinação maior em vazões e temperaturas mais altas, faixa de maior sensibilidade. Já o efeito da variação de temperatura do gás de processo é reduzido, pois há uma compensação pela imposição de um mesmo perfil fixo de temperatura de parede para todos os cenários, uma vez que para manter este mesmo perfil mais ou menos calor seria fornecido pela queima de combustível no forno.

Na segunda abordagem, na qual o modelo do forno é utilizado, o cenário se inverte. É possível analisar o efeito da variação de temperatura com facilidade, no entanto o efeito da variação da vazão é comprometido. A temperatura do gás de queima é mantida constante, de forma que o aumento da vazão está associado a um menor resfriamento do sistema, fazendo com que a conversão caia, como pode ser observado na Figura 40.

Figura 40: Superfície de resposta de conversão de metano para a abordagem da modelagem do forno com pressão de entrada de 2452,06kPa para o modelo M_1 .



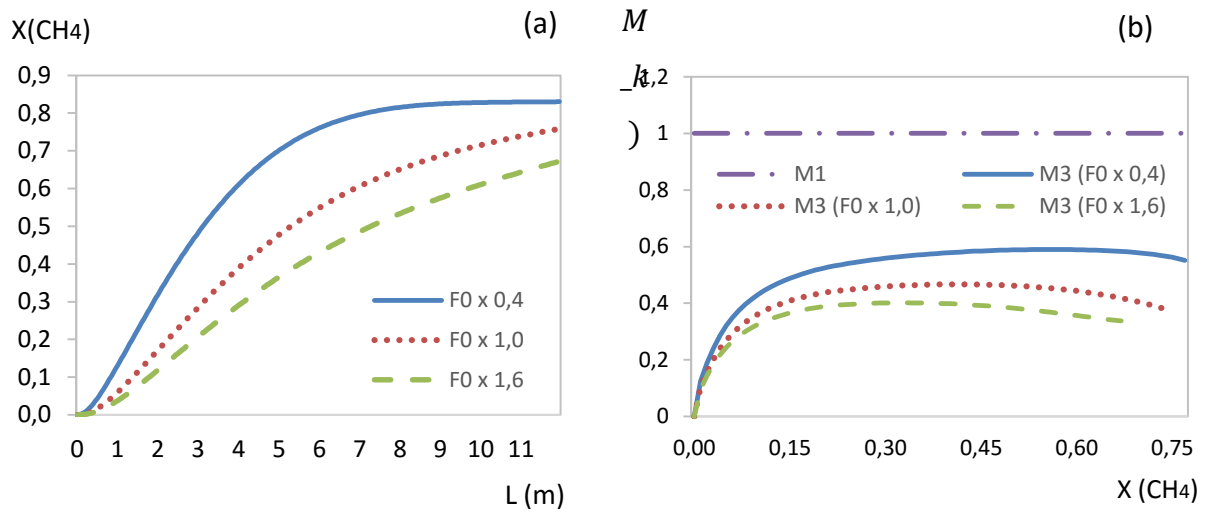
Fonte: O autor, 2018.

Para uma dada vazão, a relação do aumento da temperatura de entrada com o aumento da conversão pode ser visualizada, chegando a variar de 0,352 a 0,647 para vazões mais altas.

Os perfis gerados com o modelo M_1 para as pressões de 1961,6kPa e 2942,5kPa (disponíveis na Figura A.3 e na Figura A.4 do APÊNDICE A, respectivamente) mostraram comportamento muito semelhante, havendo uma elevação da superfície para a pressão mais baixa e uma redução nas conversões da superfície para pressões mais elevadas, indicando que maiores conversões podem ser obtidas para pressões menores. No entanto, reformadores industriais são equipamentos de grande porte e a redução na pressão está associada ao aumento na dimensão e custo de investimento do mesmo.

As superfícies de resposta mostradas foram geradas com o modelo M_1 , e os efeitos avaliados se aplicam ao equilíbrio estabelecido no sistema reacional hipotético. No entanto, é necessário cautela ao se implementar tais modificações, pois esses resultados não significam que a conversão real sofreria o mesmo efeito. Para verificar este comportamento, alguns cenários foram gerados com o modelo M_3 variando-se a vazão de entrada. O cenário base de vazão (4,88 mol/s) sofreu uma variação de $\pm 60\%$ e os resultados obtidos para conversão de metano e performance do leito são mostrados na Figura 41.

Figura 41: Efeitos da variação da vazão de entrada para o modelo M_3 : (a) conversões de metano e (b) fator de performance do leito.



Fonte: O autor, 2018.

O resultado observado é contrário ao observado para o modelo M_1 , um aumento na vazão gera uma redução na conversão obtida no reator real, mesmo que a condição de equilíbrio estabelecida tenha aumentado, o que significa uma redução no parâmetro de performance do leito, um afastamento das condições de cinética máxima. Esse resultado não significa que o aumento da vazão seja desvantajoso, afinal com uma quantidade de reagente maior a produção absoluta pode ser superior mesmo com uma redução na conversão, como mostra a Tabela 17.

Tabela 17: Comparação do consumo de metano nos diferentes cenários.

Cenário	Vazão inicial de metano (mol/s)	Conversão final de metano (%)	Vazão de metano consumido (mol/s)
$F_0 \times 0,4$	0,45	83,38	0,37
$F_0 \times 1,0$	1,12	77,74	0,87
$F_0 \times 1,6$	1,79	69,55	1,25

Fonte: O autor, 2018.

Ou seja, por mais que um aumento na vazão esteja associado a um aumento na produção absoluta, há uma queda na performance do leito, e um afastamento da condição de cinética máxima. Com vazões mais elevadas, apesar da possível redução nas limitações de

transferência, há a redução do tempo de residência do fluido no reator, o que pode influenciar para a redução global da conversão.

Ressalta-se ainda que, para os cenários analisados no item 3.4, no qual as razões de vapor/metano foram variadas, a quantidade de gás natural em base seca era mantida constante, de forma que os cenários com maiores razões também possuíam um aumento na vazão total. A mesma característica de queda na performance do leito (ψ) para maiores vazões foi observada (Figura 30). No entanto, houve um aumento nas conversões (Figura 29), indicando que o fator de influência para o aumento da conversão era unicamente o aumento da razão de vapor/metano e não a vazão.

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este capítulo mostra as conclusões obtidas através das discussões apresentadas e sugestões para melhorias em estudos futuros.

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo estudar o sistema de reforma a vapor, que possui grande importância para a indústria, visando avaliar a que distância a cinética observada nos reatores industriais está da cinética máxima.

Para isso, três diferentes modelos foram gerados. O modelo M_1 , com premissa de cinética máxima (equilíbrio químico), serviu como base de comparação para os modelos representativos de reatores reais (M_2 e M_3). O modelo M_2 considera apenas a limitação interna à partícula de catalisador, enquanto o modelo M_3 , mais rigoroso leva em consideração também as limitações externas.

Diferentes cenários foram avaliados, visando a comparação entre os modelos gerados, a avaliação da influência de variáveis de processo no sistema reacional e da distância da cinética máxima. As conclusões principais a seguir foram obtidas:

- O número de pontos de colocação utilizados no método dos elementos finitos é determinante para a precisão do cálculo da efetividade, fator de correção da taxa real observada devido a limitações intraparticulares;
- Os modelos apresentaram esforços computacionais necessários distintos. O aumento da representatividade de reatores industriais se mostrou atrelada ao aumento do tempo de processamento necessário para a resolução do problema. O modelo M_3 chegou a ter um aumento de 760% no esforço computacional quando comparado ao modelo M_2 ;
- Melhoria nas estimativas iniciais para os loops de convergência dos métodos de resolução mostraram redução significativa do tempo de processamento dos modelos e aumento da robustez, facilitando a convergência dos problemas;
- Os perfis obtidos pelos modelos propostos apresentaram boa concordância com modelos apresentados na literatura;
- Para conversões usualmente obtidas em reatores industriais, o fator de performance do leito (ψ) introduzido ficou em torno de 0,6 para condições típicas, indicando que seria possível reduzir o comprimento dos reatores industriais em torno de 40% ao se aproximar

da cinética máxima. Essa distância está atrelada às ineficiências do sistema associadas às limitações de transferência de massa. Esse estudo mostra que há potencial de melhorias na performance do leito sem que seja necessário recorrer à intensificação de processos. Este efeito é mais pronunciado em altas razões vapor/carbono.

- Os modelos M_2 e M_3 mostraram perfis similares, sendo as conversões obtidas para o caso mais rigoroso um pouco inferiores. Foi observado que as limitações externas à partícula, diferença entre os dois modelos, não possuem grande intensidade;
- Os valores de efetividade de reação observados são da ordem de 10^{-2} , comprovando a forte presença de limitações de transferência de massa no interior da partícula de catalisador;
- O tipo de forno e o perfil de temperatura de parede associado possuem grande influência na resposta e desempenho do reformador, sendo uma variável de grande importância para a melhoria da performance do leito;
- O aumento da temperatura de entrada do gás de processo está associado a um aumento nas conversões obtidas;
- O aumento da vazão, atrelado a composições de entrada constantes, gera uma redução nas conversões reais (M_2 e M_3), apesar de um aumento nas conversões de equilíbrio (M_1). Desta forma, há uma queda no parâmetro de performance do leito, dado o afastamento das condições de cinética máxima, devido à redução do tempo de residência do gás de processo no reator.

Sugestões

Para os estudos avaliados as hipóteses simplificadoras mostradas na Figura 13 foram aplicadas. Para estudos mais rigorosos, elas poderiam ser modificadas, por exemplo considerando gases não ideais e modelos bidimensionais, nos quais as dispersões fossem contabilizadas. Uma modelagem mais rigorosa para o mecanismo de transferência de calor no lado do forno também poderia ser acoplada ao modelo do reator.

Dada as oportunidades de melhorias observadas neste trabalho, estudos posteriores poderiam focar em mecanismos de redução das limitações de transferência intraparticulares, com objetivo de aproximar os reatores reais das condições de cinética máxima. Para isso, campos de estudo mais recentes, como a abordagem CFD poderiam ser excelentes ferramentas auxiliares para a compreensão do fenômeno de transferência no interior da partícula.

A expansão do estudo para outros sistemas de relevância industrial também poderia trazer ganhos para a comunidade científica.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. Z., DUPONT, V., & MAHMUD, T. Kinetics study and modelling of steam methane reforming process over a NiO/Al₂O₃ catalyst in an adiabatic packed bed reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1–15, 2016.
- AGNELLI, M. E., PONZI, E. N., & YERAMIAN, A. A. Catalytic Deactivation on Methane Steam Reforming E-. *Industrial Engineering Chemistry and Research*, 26(C), 1707–1713, 1987.
- AKERS, W., & CAMP, D. P. Kinetics of the Methane-steam Reaction. *AIChE Journal*, 1(4), 471–475, 1955.
- AL-DOURI, A., SENGUPTA, D., & EL-HALWAGI, M. M. Shale gas monetization – A review of downstream processing to chemicals and fuels. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 45, 436–455, 2017.
- AL-MEGEREN, H., & XIAO, T. Natural Gas Dual Reforming Catalyst and Process. (H. Al-Megren, Ed.), *Advances in Natural Gas Technology. InTech.*, 2012.
- ALLEN, D. W., GERHARD, E. R., & LIKINS, M. R. Kinetics of the methane-steam reaction. *AIChE Journal*, 1(4), 471–475, 1975.
- ALPER, J. The changing landscape of hydrocarbon feedstocks for chemical production: implications for catalysis: proceedings of a workshop. *Washington, DC: National Academies Press*, 2016.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/>> Acesso em: 5 jan. de 2018.
- APARICIO, P. F., RAMOS, I. R., & RUIZ, A. G. Methane interaction with silica and alumina supported metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 148(2), 343–356., 1997.
- ATMAKIDIS, T., & KENIG, E. Y. CFD-based analysis of the wall effect on the pressure drop in packed beds with moderate tube/particle diameter ratios in the laminar flow regime. *Chemical Engineering Journal*, 155(1–2), 404–410, 2009.
- ATMAKIDIS, T., & KENIG, E. Y. Numerical analysis of mass transfer in packed-bed reactors with irregular particle arrangements. *Chemical Engineering Science*, 81, 77–83, 2012.
- AUGIER, F., IDOUX, F., & DELENNE, J. Y. Numerical simulations of transfer and transport properties inside packed beds of spherical particles. *Chemical Engineering Science*, 65(3), 1055–1064, 2010.
- AVETISOV, A. K., ROSTRUP-NIELSEN, J. R., KUCHAEV, V. L., BAK HANSEN, J. H., ZYSKIN, A. G., & SHAPATINA, E. N. Steady-state kinetics and mechanism of methane

reforming with steam and carbon dioxide over Ni catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 315(2), 155–162, 2010.

BAI, H., THEUERKAUF, J., GILLIS, P. A., & WITT, P. M. Article A Coupled DEM and CFD Simulation of Flow Field and Pressure Drop in Fixed Bed Reactor with Randomly Packed Catalyst Particles A Coupled DEM and CFD Simulation of Flow Field and Pressure Drop in Fixed Bed Reactor with Randomly Packed Catalyst Parti, 4060–4074, 2009.

BAKER, M. J., & TABOR, G. R. Computational analysis of transitional air flow through packed columns of spheres using the finite volume technique. *Computers and Chemical Engineering*, 34(6), 878–885, 2010.

BARBERO, J., PEÑA, M. A., CAMPOS-MARTIN, J. M., FIERRO, J. L. G., & ARIAS, P. L. Support effect in supported Ni catalysts on their performance for methane partial oxidation. *Catalysis Letters*, 87(3–4), 211–218, 2003.

BEHNAM, M., DIXON, A. G., NIJEMEISLAND, M., & STITT, E. H. Catalyst deactivation in 3D CFD resolved particle simulations of propane dehydrogenation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 49(21), 10641–10650, 2010.

BEVY, L. P. (Ed.). *Progress in catalysis research*. New York: Nova Science Publishers, 2005.

BLAYLOCK, D. W., OGURA, T., GREEN, W. H., & BERAN, G. J. O. Computational Investigation of Thermochemistry and Kinetics of Steam Methane Reforming on Ni (111) under Realistic Conditions. P And T, (111), 4898–4908, 2009.

CHEN, J., YAN, L., SONG, W., & XU, D. Methane steam reforming thermally coupled with catalytic combustion in catalytic microreactors for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 664–680. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(1), 664–680, 2017.

CHORKENDORFF, I., & NIEMANTSVERDRIET, J. W. Concepts of modern catalysis and kinetics. Weinheim [Germany]: Wiley-VCH, 2003.

CORTÉS, J., VALENCIA, E., & ARAYA, P. Monte Carlo simulation studies of the catalytic combustion of methane. *Catalysis Letters*, 112(1–2), 121–128, 2006.

CORTÉS, J., VALENCIA, E., & ARAYA, P. Monte Carlo simulations in the preferential oxidation of carbon monoxide on a copper-ceria catalyst. *Chemical Physics Letters*, 612, 97–100, 2014.

COUPER, J. R., PENNEY, W. R., FAIR, J. R., & WALAS, S. M. *Chemical Process Equipment*. Chemical Process Equipment, 2012.

CREMASCO, M. A. *Fundamentos de transferência de massa*. Editora da Unicamp, 2002.

CROSS, J., JONES, G., & KENT, M. A. An introduction to pre-reforming catalysis, 341(June), 40 a 48, 2016.

DAVY, H. Some New Experiments and Observations on the Combustion of Gaseous Mixtures, with an Account of a Method of Preserving a Continued Light in Mixtures of Inflammable Gases and Air without Flame. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 107, 77–85, 1817.

DE DEKEN, J. C., DEVOS, E. F., & FROMENT, G. F. Steam reforming of natural gas. *Chem. Reaction Engng ACS Symp. Ser.* 196., 1–28, 1982.

DIXON, A. G. Local Transport and Reaction Rates in a Fixed Bed Reactor Tube: Endothermic Steam Methane Reforming. *Chemical Engineering Science*, (April), 2017.

DIXON, A. G., DIXON, A. G., NIJEMEISLAND, M., & STITT, H. CFD Simulation of Reaction and Heat Transfer Near the Wall of a Fixed Bed CFD Simulation of Reaction and Heat Transfer Near the Wall of a Fixed Bed, 1. *International Journal of Chem.*, 2003.

DIXON, A. G., TASKIN, M. E., NIJEMEISLAND, M., & STITT, E. H. CFD Method To Couple Three-Dimensional Transport and Reaction inside Catalyst Particles to the Fixed Bed Flow Field, 9012–9025, 2010.

DYBKJAER, I. Tubular reforming and autothermal reforming of natural gas - an overview of available processes. *Fuel Processing Technology*, 42(2–3), 85–107, 1995.

EBRAHIMI, H., MOHAMMADZADEH, J. S. S., ZAMANIYAN, A., & SHAYEGH, F. Effect of design parameters on performance of a top fired natural gas reformer. *Applied Thermal Engineering*, 28(17–18), 2203–2211, 2008.

ELNASHAIE, S. S. E. H., & ELSHISHINI, S. S. Modelling, simulation, and optimization of industrial fixed bed catalytic reactors. *Topics in Chemical Engineering*, Volume 7, 1993.

EPPINGER, T., SEIDLER, K., & KRAUME, M. DEM-CFD simulations of fixed bed reactors with small tube to particle diameter ratios. *Chemical Engineering Journal*, 166(1), 324–331, 2011.

EUROPEAN COMMISSION. Reference Document on Best Available Techniques (BAT) for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals – Ammonia, Acids and Fertilisers, I(August), 418, 2007.

FARHADI, F., BABAHEIDARI, M. B., & HASHEMI, M. M. Y. M. Radiative models for the furnace side of a bottom-fired reformer. *Applied Thermal Engineering*, 25(14–15), 2398–2411, 2005.

FERREIRA, R. M. Q., MARQUES, M. M., BABO, M. F., & RODRIGUES, A. E. Modelling of the Methane Steam Refoming Reactor with Large-pore Catalusts, 47(9), 2909–2914, 1992.

FIEDLER, E., GROSSMANN, G., KERSEBOHM, D. B., WEISS, G., WITTE, C., & GROSSMAN, G. Methanol. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 25–48, 2005.

FILLA, M. An improved Roesler-type flux method for radiative heat transfer in one-

dimensional furnaces. *Chemical Engineering Science*, 39(1), 159–161, 1984.

FINN, J., & APTE, S. V. Relative performance of body fitted and fictitious domain simulations of flow through fixed packed beds of spheres. *International Journal of Multiphase Flow*, 56, 54–71, 2013.

FOGLER, H. S. Elements of Chemical Reaction Engineering. *Chemical Engineering Science* (Vol. 42), 2006.

FROMENT, G. F., DE WILDE, J., & BISCHOFF, K. B. C. N.-T. . F. *Chemical reactor analysis and design*, 2011.

GHONEIM, S. A., EL-SALAMONY, R. A., & EL-TEMAMY, S. A. Review on Innovative Catalytic Reforming of Natural Gas to Syngas. *World Journal Of Engineering and Technology*, 4(February), 116–139, 2016.

GSTC. *Global Syngas Technologies Council*. Disponível em: <<https://www.gstcouncil.org/>>. Acesso em: 15 jan. 2018.

GUARDO, A., COUSSIRAT, M., RECASENS, F., LARRAYOZ, M. A., & ESCALER, X. CFD study on particle-to-fluid heat transfer in fixed bed reactors: Convective heat transfer at low and high pressure. *Chemical Engineering Science*, 61(13), 4341–4353, 2006.

HAGEN, J. Industrial catalysis: a practical approach (2nd, compl ed.). *Weinheim: Wiley-VCH*, 2006.

HOU, & HUGHES. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 82(1–3), 311–328, 2001.

JAFARI, A., ZAMANKHAN, P., MOUSAVI, S. M., & PIETARINEN, K. Modeling and CFD simulation of flow behavior and dispersivity through randomly packed bed reactors. *Chemical Engineering Journal*, 144(3), 476–482, 2008.

JAIWAR, V. K., KATHERIA, S., DEO, G., & KUNZRU, D. Effect of Pt doping on activity and stability of Ni/MgAl₂O₄ catalyst for steam reforming of methane at ambient and high pressure condition. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(30), 18968–18976, 2017.

KARST, F., MAESTRI, M., FREUND, H., & SUNDMACHER, K. Reduction of microkinetic reaction models for reactor optimization exemplified for hydrogen production from methane. *Chemical Engineering Journal*, 281, 981–994, 2015.

KECHAGIOPOULOS, P. N., ANGELI, S. D., & LEMONIDOU, A. A. Low temperature steam reforming of methane: A combined isotopic and microkinetic study. *Applied Catalysis B: Environmental*, 205, 238–253, 2017.

KUROKI, M., OOKAWARA, S., & OGAWA, K. A high-fidelity CFD model of methane steam reforming in a packed bed reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 42(SUPPL. 1), 73–78, 2009.

KUROKI, M., OOKAWARA, S., STREET, D., & OGAWA, K. High-fidelity CFD modeling of particle-to-fluid heat transfer in packed bed reactors. *European Congress of Chemical Engineering*, (September), 16–20, 2007.

LI, X., CAI, J., XIN, F., HUAI, X., & GUO, J. Lattice Boltzmann simulation of endothermal catalytic reaction in catalyst porous media. *Applied Thermal Engineering*, 50(1), 1194–1200, 2013.

MAESTRI, M., & CUOCI, A. Coupling CFD with detailed microkinetic modeling in heterogeneous catalysis. *Chemical Engineering Science*, 96, 106–117, 2013.

MAGNICO, P. Hydrodynamic and transport properties of packed beds in small tube-to-sphere diameter ratio: Pore scale simulation using an Eulerian and a Lagrangian approach. *Chemical Engineering Science*, 58(22), 5005–5024, 2003.

MCGREAVY C., & NEWMANN M. *Inst. Electrical Engineers Conference on the Industrial Applications of Dynamic Modeling*, 1969.

MEI, D., DU, J., & NEUROCK, M. First-Principles-Based Kinetic Monte Carlo Simulation of Nitric Oxide Reduction over Platinum Nanoparticles under Lean-Burn Conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49(100), 10364–10373, 2010.

METHANEX. Methanex Investor Presentation. Disponível em: <<https://www.methanex.com/sites/default/files/documents/MEOH>>. Acesso em 15 mai. 2017.

MOHAMMADZADEH, S., & ZAMANIYAN. Catalyst shape as a design parameter - Optimum shape for methane-steam reforming catalyst. *Chemical Engineering Research and Design*, 80(4 A), 383–390, 2002.

MOKHEIMER, E. M. A., IBRAR HUSSAIN, M., AHMED, S., HABIB, M. A., & AL-QUTUB, A. A. On the Modeling of Steam Methane Reforming. *Journal of Energy Resources Technology*, 137(1), 012001, 2015.

MOUSAZADEH, F., VAN DEN AKKER, H. E. A., & MUDDE, R. F. Direct numerical simulation of an exothermic gas-phase reaction in a packed bed with random particle distribution. *Chemical Engineering Science*, 100, 259–265, 2013.

MULLINGER, P., & JENKINS, B. *Industrial and Process Furnaces - Principles, Design and Operation*, 2008.

MÜNSTER, P., & GRABKE, H. J. Kinetics of the steam reforming of methane with iron, nickel, and iron-nickel alloys as catalysts. *Journal of Catalysis*, 72(2), 279–287, 1981.

MURTY, C. V. S., & MURTHY, M. V. K. Modeling and simulation of a top-fired reformer. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 27(10), 1832–1840, 1988.

NIJEMEISLAND, M., DIXON, A. G., & STITT, E. H. Catalyst design by CFD for heat transfer and reaction in steam reforming. *Chemical Engineering Science*, 59(22–23), 5185–

5191, 2004.

NIR, A., & PISMEN, L. M. Simultaneous Intraparticle Forced Convection, Diffusion and Reaction in a Porous Catalyst. *Chemical Engineering Science*, 32, 35–41, 1977.

OLIVEIRA, E. L. G., GRANDE, C. A., & RODRIGUES, A. E. Methane steam reforming in large pore catalyst. *Chemical Engineering Science*, 65(5), 1539–1550, 2010.

OLIVIERI, A., & VEGLIÒ, F. Process simulation of natural gas steam reforming: Fuel distribution optimisation in the furnace. *Fuel Processing Technology*, 89(6), 622–632, 2008.

OLIVOS-SUAREZ, A. I., SZÉCSÉNYI, À., HENSEN, E. J. M., RUIZ-MARTINEZ, J., PIDKO, E. A., & GASCON, J. Strategies for the Direct Catalytic Valorization of Methane Using Heterogeneous Catalysis: Challenges and Opportunities. *ACS Catalysis*, 6(5), 2965–2981, 2016.

OOKAWARA, S., KUROKI, M., STREET, D., & OGAWA, K. High-fidelity DEM-CFD modeling of packed bed reactors for process intensification. Proceedings of European Congress of Chemical Engineering (ECCE-6), (September), 16–20. Disponível em: <http://www.nt.ntnu.no/users/skoge/prost/proceedings/ecce6_sep07/upload/1105.pdf>. Acesso em 19 set. 2007.

PEDERNERA, M. N., PINA, J., BORIO, D. O., & BUCALÁ, V. Use of a heterogeneous two-dimensional model to improve the primary steam reformer performance. *Chemical Engineering Journal*, 94(1), 29–40, 2003.

PIÑA, J., SCHBIB, N. S., BUCALÁ, V., & BORIO, D. O. Influence of the Heat-Flux Profiles on the Operation of Primary Steam Reformers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(23), 5215–5221, 2001.

PINTO, J. C., & LARANJEIRA, P. *Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química*.

PLEHIERS, P. M., & FROMENT, G. F. Coupled Simulation of Heat Transfer and Reaction in a Steam Reforming Furnace, 12, 20–26, 1989.

POLING, B. E., PRAUSNITZ, J. M., & O'CONNELL, J. P. The Properties of Gases and Liquids. *Library (Fifth)*, 2004.

POTASHCORP. PotashCorp - Overview of PotashCorp and its Industry. Disponível em <<http://www.potashcorp.com/overview/nutrients/nitrogen/overview/ammonia-uses-and-top-world-producers>>. Acesso em 15 mai. 2017.

PRUKSAWAN, S., KITTYANAN, B., & ZIFF, R. M. Partial oxidation of methane on a nickel catalyst: Kinetic Monte-Carlo simulation study. *Chemical Engineering Science*, 147, 128–136, 2016.

RAJESH, J. K., GUPTA, S. K., RANGAIAH, G. P., & RAY, A. K. Multiobjective

Optimization of Steam Reformer Performance Using Genetic Algorithm. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(3), 706–717, 2000.

RICHTER, A., NIKRITYUK, P. A., & MEYER, B. Three-dimensional calculation of a chemically reacting porous particle moving in a hot O₂/CO₂ atmosphere. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 83, 244–258, 2015.

ROESLER, F. C. Theory of radiative heat transfer in co-current tube furnaces. *Chemical Engineering Science*, 22(10), 1325–1336, 1967.

ROMKES, S. J. ., DAUTZENBERG, F. ., VAN DEN BLEEK, C. ., & CALIS, H. P. CFD modelling and experimental validation of particle-to-fluid mass and heat transfer in a packed bed at very low channel to particle diameter ratio. *Chemical Engineering Journal*, 96(1–3), 3–13, 2003.

ROSS, J. R. H., & STEEL, M. C. F. Mechanism of the steam reforming of methane over a coprecipitated nickel-alumina catalyst. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 69, 10, 1973.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Catalytic Steam Reforming. *Catalysis Science and Technology*, 5, 1–117, 1984.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R. New aspects of syngas production and use. *Catalysis Today*, 63, 159–164, 2000.

ROUT, K. R., & JAKOBSEN, H. A. A numerical study of fixed bed reactor modelling for steam methane reforming process. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 93(7), 1222–1238, 2015.

SADOOGHI, P., & RAUCH, R. Pseudo heterogeneous modeling of catalytic methane steam reforming process in a fixed bed reactor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 11, 46–51, 2013.

SALCICCIOLI, M., STAMATAKIS, M., CARATZOULAS, S., & VLACHOS, D. G. A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior. *Chemical Engineering Science*, 66(19), 4319–4355, 2011.

SCHWAAB, M., ALBERTON, L., FONTES, C. E., BITTENCOURT, R. C., PINTO, C., & MU, L. Hybrid Modeling of Methane Reformers . *Modeling of the Industrial Reactors and Jose*, 9376–9382, 2009.

SINGH, C. P. P., & SARAF, D. N. Simulation of Side Fired Steam-Hydrocarbon Reformers. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18(1), 1–7, 1979.

SMITH, J. M. (JOSEPH M., VAN NESS, H. C. (HENDRICK C. ., & ABBOTT, M. M. Introduction to chemical engineering thermodynamics. McGraw-Hill, 2005.

SOLIMAN, M. ., ELNASHAIE, S. S. E. ., AL-UBAID, A. ., & ADRIS, A. Digital Simulation

of Industrial Steam Reformers for Natural Gas Using Heterogeneous Models. *Can. J. Chem. Eng.*, 70(11), 1992.

SOLIMAN, M. A., EL-NASHAIE, S. S. E. H., AL-UBAID, A. S., & ADRIS, A. Simulation of steam reformers for methane. *Chemical Engineering Science*, 43(8), 1801–1806, 1988.

STANKIEWICZ, A. I., & MOULIJN, J. A. Process intensification: transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, 96(1), 22–34, 2000.

STEPHANOPOULOS, G., & TSIVERIOTIS, K. The effect of intraparticle convection on nutrient transport in porous biological pellets. *Chemical Engineering Science*, 44(9), 2031–2039, 1989.

TASKIN, M. E., TROUPEL, A., DIXON, A. G., NIJEMEISLAND, M., & STITT, E. H. Strongly Endothermic Reactions. *Ind. Eng. Chem Res.*, 49, 9026–9037, 2010.

VOGT, E. T. C., & WECKHUYSSEN, B. M. Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7342–7370, 2015.

XIE, Z., LIAO, Q., LIU, M., YANG, Z., & ZHANG, L. Micro-kinetic modeling study of dry reforming of methane over the Ni-based catalyst. *Energy Conversion and Management*, 153(August), 526–537, 2017.

XU, J. G., & FROMENT, G. F. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift .1. Intrinsic Kinetics. *Aiche Journal*, 35(1), 88–96, 1989a.

XU, J. G., & FROMENT, G. F. Methane steam reforming: II. Diffusional limitations and reactor simulation. *AICHE Journal*, 35(1), 97–103, 1989b.

ZAMANIYAN, A., BEHROOZSARAND, A., & EBRAHIMI, H. Modeling and simulation of large scale hydrogen production. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2(6), 293–301, 2010.

ZAMANIYAN, A., EBRAHIMI, H., & MOHAMMADZADEH, J. S. S. A unified model for top fired methane steam reformers using three-dimensional zonal analysis. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(5), 946–956, 2008.

ZAMANIYAN, A., ZOGHI, A. T., & EBRAHIMI, H. Software development for design and simulation of terraced wall and top fired primary steam reformers. *Computers and Chemical Engineering*, 32(7), 1433–1446, 2008.

ZAVYALOVA, U., HOLENA, M., SCHLÖGL, R., & BAERNS, M. Statistical Analysis of Past Catalytic Data on Oxidative Methane Coupling for New Insights into the Composition of High-Performance Catalysts. *ChemCatChem*, 3(12), 1935–1947, 2011.

ZECCHINA, A., & CALIFANO, S. The development of catalysis: a history of key processes and personas in catalytic science and technology. *Hoboken, New Jersey: Wiley*, 2017.

ZEPPIERI, M., VILLA, P. L., VERDONE, N., SCARSELLA, M., & DE FILIPPIS, P. Kinetic of methane steam reforming reaction over nickel- and rhodium-based catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 387(1–2), 147–154, 2010.

ZHOU, X., DUAN, Y., HUAI, X., & LI, X. 3D CFD modeling of acetone hydrogenation in fixed bed reactor with spherical particles. *Particuology*, 11(6), 715–722, 2013.

ZHU, T., VAN GROOTEL, P. W., FILOT, I. A. W., SUN, S. G., VAN SANTEN, R. A., & HENSEN, E. J. M. Microkinetics of steam methane reforming on platinum and rhodium metal surfaces. *Journal of Catalysis*, 297, 227–235, 2013.

ZUO, Z.-J., GAO, X.-Y., HAN, P.-D., LIU, S.-Z., & HUANG, W. Density Functional Theory (DFT) and Kinetic Monte Carlo (KMC) Study of the Reaction Mechanism of Hydrogen Production from Methanol on ZnCu(111). *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(48), 27500–27508, 2016.

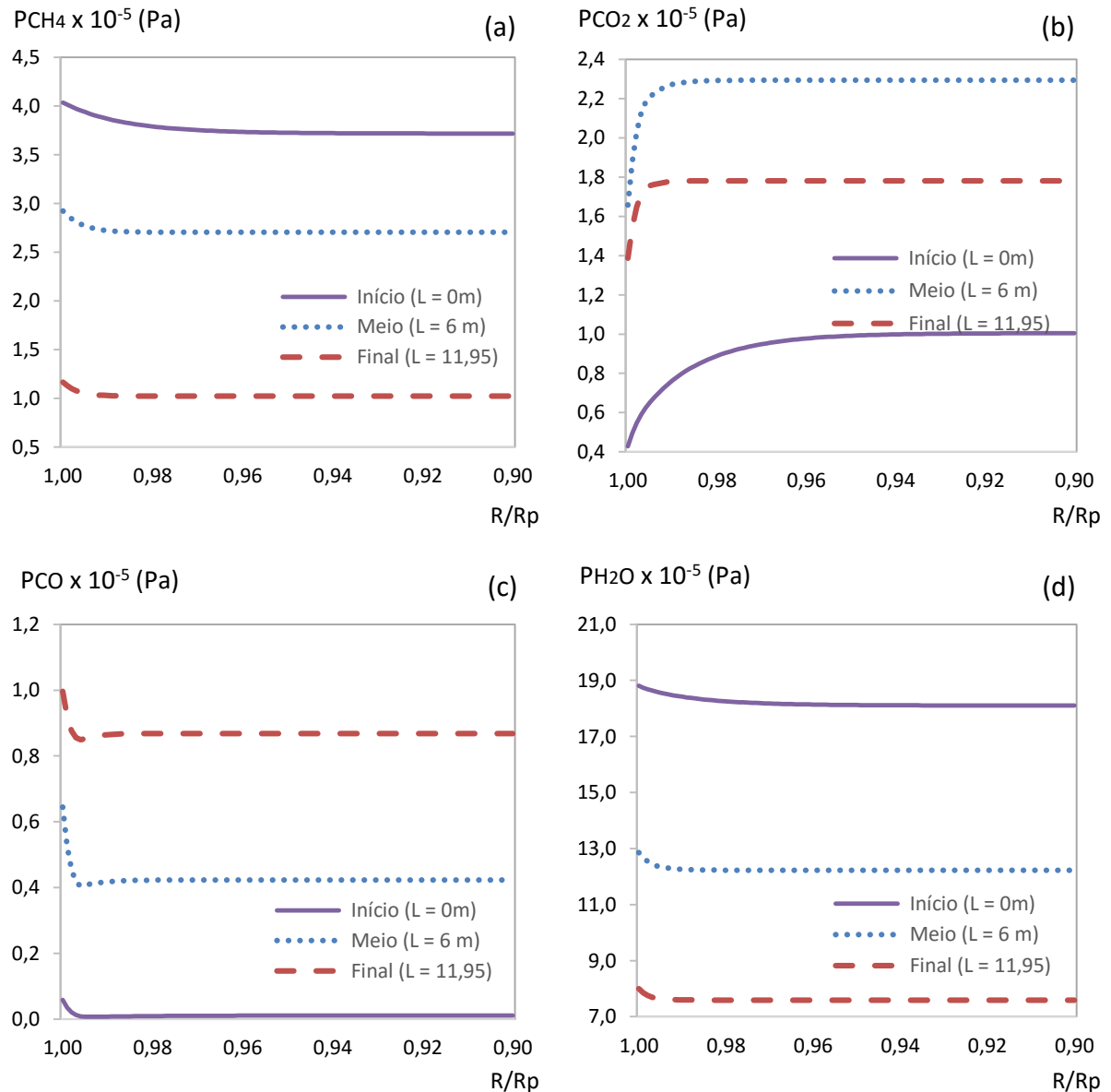
APÊNDICE A

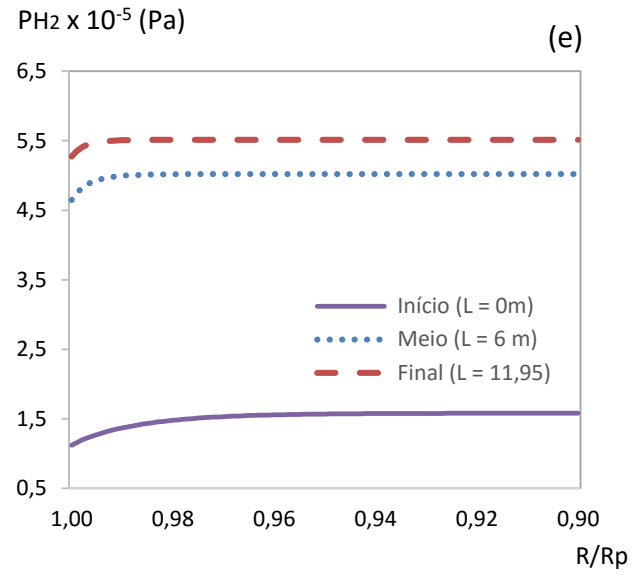
Esta seção de Apêndices apresenta gráficos adicionais aos estudos feitos neste trabalho.

A.1 Perfis Intraparticulares

Perfis intraparticulares de pressões parciais para todos os componentes reativos, obtidos com o modelo M_3 para o Cenário 2 da Tabela 14, são mostrados na Figura A.1.

Figura A.1: Pressões parciais no interior da partícula (trecho mais externo) para o Cenário 2 da Tabela 14: (a) CH_4 , (b) CO_2 , (c) CO , (d) H_2O e (e) H_2 .

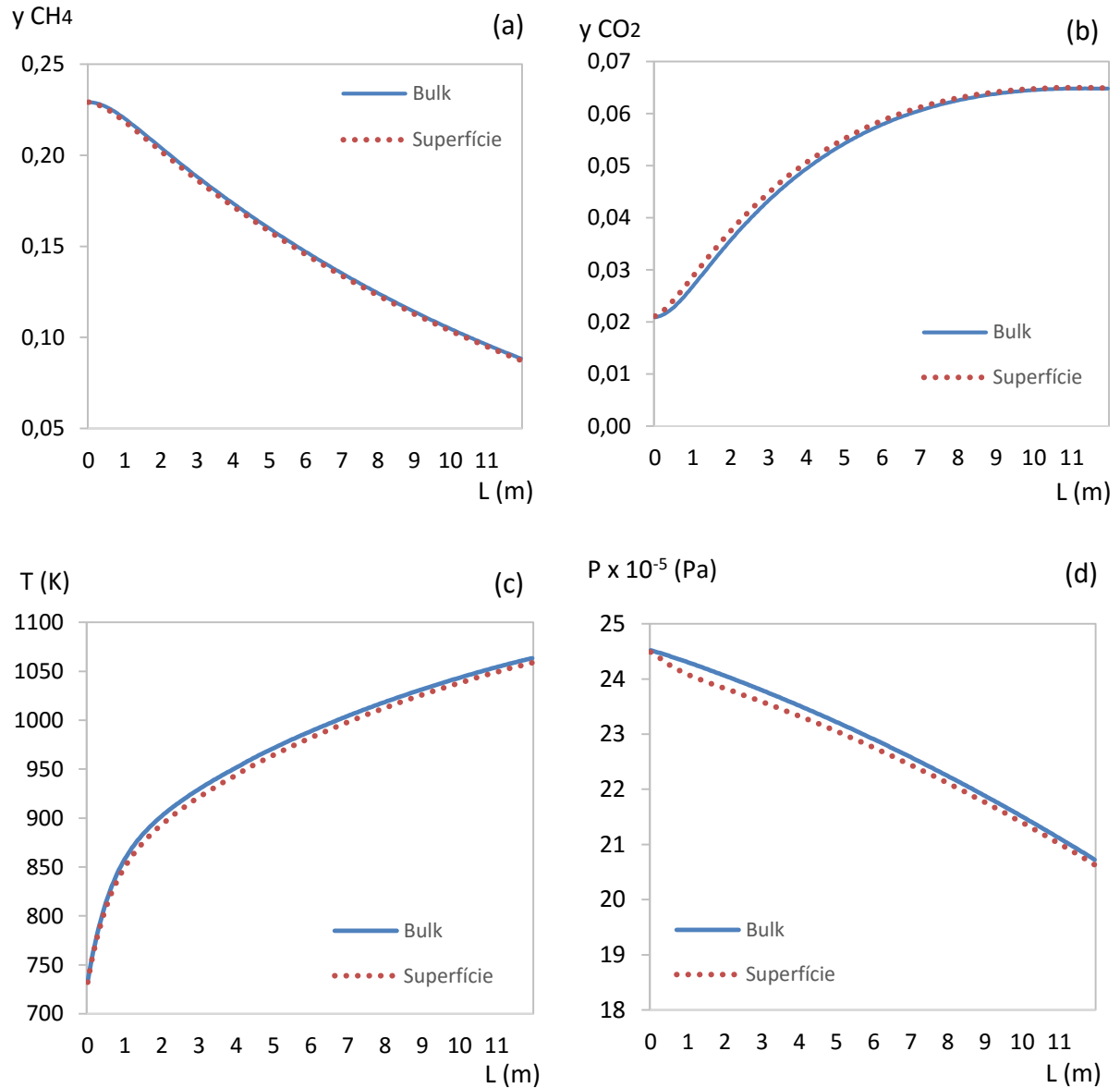




A.2 Distância entre bulk e superfície

Os perfis de frações molares, temperatura e pressão no bulk e na superfície para o problema estudado no item 3.3 (Tabela 13) são apresentados na Figura A.2.

Figura A.2: Perfis de bulk e superfície para o modelo M₃: (a) fração molar de CH₄, (b) fração molar de CO₂, (c) temperatura e (d) pressão.



A.3 Superfícies de resposta

Superfícies de resposta para o exemplo estudado no item 3.7 são apresentadas na Figura A.3 e na Figura A.4.

Figura A.3: Superfícies de resposta para pressão de 1961,6kPa com o modelo M₁ para as duas abordagens: (a) *Top-fired* e (b) Forno.

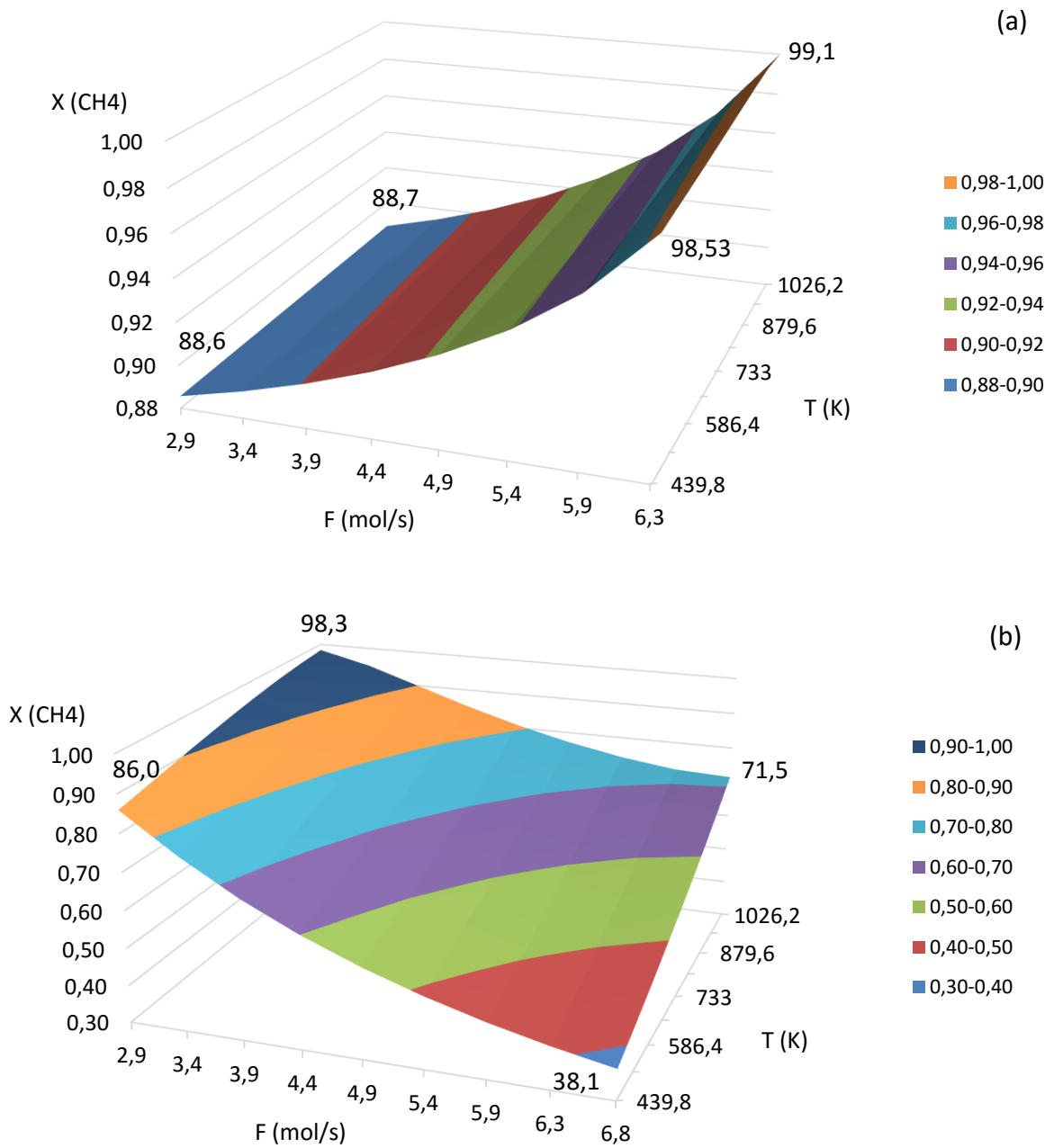


Figura A.4: Superfícies de resposta para pressão de 2942,5kPa com o modelo M_1 para as duas abordagens: (a) *Top-fired* e (b) Forno.

