



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DANILO EMÍDIO DE SOUZA CAVALCANTI

**SIMULAÇÃO EM CFD DE UM REATOR DE MEMBRANA PARA A PRODUÇÃO
DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE PROCESSO COMBINADO DE
DESIDROAROMATIZAÇÃO/REFORMA SECA DO METANO**

Recife

2018

DANILO EMÍDIO DE SOUZA CAVALCANTI

**SIMULAÇÃO EM CFD DE UM REATOR DE MEMBRANA PARA A PRODUÇÃO
DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE PROCESSO COMBINADO DE
DESIDROAROMATIZAÇÃO/REFORMA SECA DO METANO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Área de Concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos

Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.

Coorientador: Prof. Dr. Leonardo José Lins Maciel.

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- C376s Cavalcanti, Danilo Emídio de Souza.
Simulação em CFD de um reator de membrana para a produção de hidrogênio a partir de processo combinado de desidroaromatização/reforma seca do metano/Danilo Emídio de Souza Cavalcanti. - 2018.
104 folhas, il., tabs. e sigl.
- Orientador: Prof. Dr. Mohand Benachour.
Coorientador: Prof. Dr. Leonardo José Lins Maciel
- Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2018.
Inclui Referências e Apêndices
1. Engenharia Química. 2. CFD. 3. Hidrogênio. 4. Metano. 5. Reator de Membrana.
6. Validação. I. Benachour, Mohand (Orientador). II. Maciel, Leonardo José Lins (Coorientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-98

DANILO EMÍDIO DE SOUZA CAVALCANTI

**SIMULAÇÃO EM CFD DE UM REATOR DE MEMBRANA PARA A PRODUÇÃO
DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE PROCESSO COMBINADO DE
DESIDROAROMATIZAÇÃO/REFORMA SECA DO METANO**

Tese submetida ao curso de Pós-Graduação em
Engenharia Química da Universidade Federal
de Pernambuco, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Química.

Aprovada em: 22/08/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Mohand Benachour (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Leonardo José Lins Maciel (Coorientador)
Faculdade Boa Viagem – DE

Prof^o. Dr. Carlos Costa Dantas (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco – DEN

Prof^o. Dr. César Augusto Moraes de Abreu (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco - DEQ

Prof^o. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco – DEQ

Prof^o. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco – DEQ

Prof^o. Dr. Valdemir Alexandre dos Santos (Examinador Externo)
Universidade Católica de Pernambuco – DEQ

À Marcia Cristina de Souza
(*In memorian*), minha mãe,
Por tudo que fez por mim.
Eternamente presente!

AGRADECIMENTOS

À Deus primeiramente por ter me concedido sabedoria.

À minha mãe e minha avó, que são as responsáveis diretas por qualquer conquista. Onde estiverem, espero que estejam me guiando.

Aos meus familiares, principalmente a minha tia Ana e meus primos, que sempre estiveram presentes, nos melhores e piores momentos.

Ao meu orientador, Prof. Mohand Benachour, que durante boa parte da minha vida acadêmica esteve presente, e principalmente, sempre confiou na realização dos trabalhos sobre sua orientação, mesmo quando tudo parecia ir no caminho errado.

Ao meu coorientador, Leonardo Maciel, que guiou boa parte do processo do laboratório durante o doutorado, e sempre mostrou disposição para ajudar.

Ao Departamento de Engenharia Química da UFPE, em especial aos professores: Cesar, Luiz, Nelson, José Marcos, Silvana, Eleonora; técnicos: Marcos e Carlos; e funcionários: Flávio, Priscila, Socorro e Fatinha que me ajudam desde a graduação até o presente momento.

Ao PRH-28, pelo financiamento do projeto. Em especial, a coordenadora Prof. Celmy Bezerra, que sempre foi um exemplo de liderança e coordenação, e sempre demonstrou um cuidado especial com todos os alunos.

A Jean e Wilckma, e a todos os alunos e colaboradores que fizeram parte do PRH-28 enquanto estive no programa.

Aos meus amigos de universidade: Helder, Rodrigo, Bruno, Kamylla, Deyvid, Dafne, Marília, Iury, Gabriela, Josivan e tantos outros que fizeram parte da minha vida acadêmica, e agora são amigos na vida.

Aos meus amigos de Olinda, em especial os moradores do residencial J.I.V., que estão quase que diariamente comigo.

Ao departamento de Engenharia Mecânica e Engenharia Nuclear, pelo acolhimento nos 2 anos em que fui professor substituto na UFPE.

E a todas as pessoas que contribuíram de alguma forma, acadêmica ou pessoal, meu eterno agradecimento.

RESUMO

Combustíveis fósseis correspondem a principal matriz energética do planeta, porém sua futura escassez e problemas ambientais e geopolíticos, devem acelerar o processo de mudança para novas matrizes energéticas. Um dos grandes candidatos a substituto é o Hidrogênio, pois apresenta inúmeras vantagens frente aos combustíveis fósseis, como queima limpa e alta capacidade energética. Porém, a produção de hidrogênio sofre com uma grande quantidade de fatores limitantes. Assim, melhorias e novas formas de produção desse combustível estão sendo pesquisadas, visando eliminar restrições. Aliada a produção, aparece a intensificação dos processos, onde ao mesmo tempo que se produz, ocorrem etapas como a destilação, purificação e extração. Assim, os reatores com membrana aparecem como alternativa para desenvolvimento e melhoria do processo de produção de hidrogênio. Dessa forma, o uso de ferramentas que possam facilitar o processo de modelagem torna-se essencial para esse tipo de processo. A fluidodinâmica computacional (CFD) é a parte da engenharia destinada ao desenvolvimento de soluções numéricas de problemas de fenômenos de transporte. A abordagem CFD tem mostrado importantes resultados, oferecendo grande aplicabilidade, e quase não tendo restrições a geometrias e processos complexos, sendo cada vez mais impulsionada pelo avanço de computadores e softwares. O presente trabalho aborda a simulação via CFD de um reator de membrana na reação combinada de Desidroaromatização/Reforma Seca do Metano visando elucidar o comportamento do processo combinado e comparar com os processos individuais. Inicialmente os processos foram simulados de forma individual, a reforma seca do metano que foi validada com os dados experimentais de Silva (2009). Depois a desidroaromatização do metano, que foi validada com estimativas de Larachi *et al.* (2002), Iliuda *et al.* (2003) e Cavalcanti Filho (2004). Com as condições de simulação numérica que melhor se adequaram aos resultados, foi realizada a simulação do processo combinado em reator de membrana, onde foi possível determinar concentrações dos principais componentes (H_2 , CO , C_6H_6 e C) em função do tempo. A simulação mostrou que no processo combinado podem ser obtidos concentrações de efluentes de H_2 e CO , maiores que obtidas nos processos individuais. Com relação a produção de C_6H_6 , houve equivalência com relação ao processo individual. E para as condições analisadas do processo combinado, foram observadas diminuição da concentração de carbono nos efluentes, demonstrando a capacidade do processo combinado reduzir a deposição sobre o catalisador, umas das principais limitações da produção de hidrogênio e outros co-produtos.

Palavras-chave: CFD. Hidrogênio. Metano. Reator de membrana. Validação.

ABSTRACT

Fossil fuels are the planet's main energy matrix, but its future shortage and environmental and geopolitical problems must accelerate the process of change to new energy matrices. One of the great candidates for substitute is Hydrogen, because it has many advantages over fossil fuels, such as clean burning and high-energy capacity. However, hydrogen production suffers from a large number of limiting factors. Thus, improvements and new ways of producing this fuel are being researched, aiming at eliminating restrictions. Allied to production, the intensification of processes appears, where at the same time that it takes place, steps of separation, purification, and extraction. Thus, membrane reactors appear as an alternative to the development and improvement of the hydrogen production process. In this way, the use of tools that can facilitate the modeling process becomes essential for this type of process. Computational Fluid Dynamics (CFD) is the part of engineering designed to develop numerical solutions to problems of transport phenomena. The CFD approach has shown important results, offering great applicability, and almost no restrictions on complex geometries and processes, being increasingly driven by the advancement of computers and software. The present work deals with CFD simulation of a membrane reactor in the combined reaction of Dehydroaromatization / Dry Methane Reforming in order to elucidate the behavior of the combined process and to compare with the individual processes. Initially the processes were simulated individually, the dry reform of the methane that was validated with the experimental data of SILVA (2009). After the dehydroaromatization of methane, which did Larachi et al. (2002), Iliuda et al. (2003) and Cavalcanti Filho (2004) validate with estimates. With the numerical simulation conditions that best fit the results, the combined process simulation was performed in membrane reactor, where it was possible to determine concentrations of the main components (H_2 , CO , C_6H_6 and C) as a function of time. The simulation showed that in the combined process higher concentrations of H_2 and CO effluents can be obtained than obtained in the individual processes. Regarding the production of C_6H_6 , there was an equivalence with respect to the individual process. And for the analyzed conditions of the combined process, a decrease in the carbon concentration in the effluents was observed, demonstrating the ability of the combined process to reduce the deposition on the catalyst, one of the main limitations of the production of hydrogen and other co-products.

Keywords: CFD. Hydrogen. Methane. Membrane Reactor. Validation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Conversão de equilíbrio para a reação de desidroaromatização do metano.....	27
Figura 2 -	Diagrama do funcionamento de uma membrana seletiva.....	28
Figura 3 -	Célula em torno de um ponto.....	31
Figura 4 -	Malha estruturada(A), não estruturada(B) e híbrida(C).....	34
Figura 5 -	Esquema de um reator com estrutura interna de remoção do permeado.....	42
Figura 6 -	Esquema de um reator para a reforma a vapor não convencional.....	43
Figura 7 -	Esquema de um reator de placas para oxidação parcial.....	43
Figura 8 -	Esquema de um reator para reforma não convencional.....	44
Figura 9 -	Esquema de reatores para produção de gás de síntese: (A) Reforma a vapor em leito fluidizado. (B) Microcanais.....	44
Figura 10 -	Esquema do reator de membrana.....	46
Figura 11 -	Vista externa do reator com membrana.....	47
Figura 12 -	Vista interna do reator com membrana.....	47
Figura 13 -	Computador utilizado na simulação numérica.....	48
Figura 14 -	Representação geométrica da modelagem do reator de membrana.....	49
Figura 15 -	Representação da malha numérica 1.....	55
Figura 16 -	Representação da malha numérica 2.....	56
Figura 17 -	Representação da malha numérica 3.....	57
Figura 18 -	Teste de malha.....	58
Figura 19 -	Concentração CH ₄ em função do tempo no processo de reforma seca do metano para T = 773 K.....	59
Figura 20 -	Concentração CO ₂ em função do tempo no processo de reforma seca do metano para T = 773 K.....	60
Figura 21 -	Concentração H ₂ em função do tempo no processo de reforma seca	

	do metano para $T = 773\text{ K}$	60
Figura 22 -	Concentração CO em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773\text{ K}$	61
Figura 23 -	Concentração H_2O em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773\text{ K}$	61
Figura 24 -	Concentração C em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773\text{ K}$	62
Figura 25 -	Erro relativo das concentrações na simulação da reforma seca do metano com $T = 773\text{ K}$	63
Figura 26 -	Concentração CH_4 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 823\text{ K}$	64
Figura 27 -	Concentração CO_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 823\text{ K}$	64
Figura 28 -	Concentração H_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 823\text{ K}$	65
Figura 29 -	Concentração CO em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 823\text{ K}$	65
Figura 30 -	Concentração H_2O em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 823\text{ K}$	66
Figura 31 -	Concentração C em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 823\text{ K}$	66
Figura 32 -	Erro relativo das concentrações na simulação da reforma seca do metano para $T = 823\text{ K}$	67
Figura 33 -	Concentração CH_4 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873\text{ K}$	68
Figura 34 -	Concentração CO_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873\text{ K}$	69
Figura 35 -	Concentração H_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873\text{ K}$	69
Figura 36 -	Concentração CO em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873\text{ K}$	70
Figura 37 -	Concentração H_2O em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873\text{ K}$	70

Figura 38 -	Concentração C em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873\text{ K}$	71
Figura 39 -	Concentração CH_4 em função do tempo no processo de desidroaromatização do metano.....	72
Figura 40 -	Concentração C_6H_6 em função do tempo no processo de desidroaromatização do metano.....	73
Figura 41 -	Concentração H_2 em função do tempo no processo de desidroaromatização do metano.....	73
Figura 42 -	Concentração CH_4 em função do tempo no processo de desidroaromatização do metano.....	74
Figura 43 -	Concentração C_6H_6 em função do tempo no processo de desidroaromatização do metano.....	75
Figura 44 -	Concentração H_2 em função do tempo no processo de desidroaromatização do metano.....	75
Figura 45 -	Concentração CH_4 em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.....	76
Figura 46 -	Concentração CO_2 em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.....	77
Figura 47 -	Concentração H_2 em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.....	78
Figura 48 -	Concentração C_6H_6 em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.....	78
Figura 49 -	Concentração CO em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.....	79
Figura 50 -	Concentração C em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.....	79
Figura 51 -	Conversão de CH_4 em função do tempo no processo de reforma seca do metano.....	81

Figura 52 -	Conversão de CH_4 em função do tempo no processo de desidroaromatização do metano.....	82
Figura 53 -	Conversão de CH_4 em função do tempo no processo combinado desidroaromatização/reforma seca do metano.....	82
Figura 54 -	Rendimento de H_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano.....	83
Figura 55 -	Rendimento de H_2 em função do tempo no processo combinado de desidroaromatização/reforma seca do metano.....	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Propriedades físicas do metano.....	23
Tabela 2 -	Resumo dos processos de reforma para a produção de hidrogênio....	25
Tabela 3 -	Fontes de produção e aplicação do gás de síntese.....	25
Tabela 4 -	Terminologia dos diâmetros dos poros de acordo com a IUPAC e os tipos de filtração de acordo com esses tamanhos de poro.....	28
Tabela 5 -	Valores das constantes empíricas do modelo κ - ϵ padrão.....	38
Tabela 6 -	Parâmetros para criação da malha_1 do reator com membrana.....	50
Tabela 7 -	Parâmetros para criação da malha_2 do reator com membrana.....	50
Tabela 8 -	Parâmetros para criação da malha_3 do reator com membrana.....	51
Tabela 9 -	Parâmetros empregados na reforma seca do metano.....	52
Tabela 10 -	Parâmetros empregados na desidroaromatização do metano.....	53
Tabela 11 -	Parâmetros empregados no processo combinado desidroaromatização/reforma seca do metano.....	54
Tabela 12 -	Parâmetros da malha numérica.....	57

LISTA DE SIGLAS

RSM	Reforma Seca do Metano;
DAM	Desidroaromatização do Metano;
CFD	Computational Fluid Dynamics;
SST	Shear Stress Transfer;
RNG	Renormalization Group Theory;
WGS	Water Gas Shift.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO BILIOGRÁFICA.....	21
2.1	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
2.1.1	Hidrogênio.....	21
2.1.2	Processos de Produção de Hidrogênio a partir do Metano.....	23
2.1.2.1	Gás Natural.....	23
2.1.2.2	Reforma do Gás Natural.....	23
2.1.2.3	Desidroaromatização do Gás Natural.....	26
2.1.3	Membranas e Reatores com Membranas.....	27
2.1.4	Fluidodinâmica Computacional (CFD).....	29
2.1.5	Métodos Numéricos.....	30
2.1.6	Processo de Modelagem.....	32
2.1.6.1	Geração da Geometria.....	33
2.1.6.2	Geração da Malha.....	33
2.1.6.3	Pré-Processamento.....	34
2.1.6.4	Solução Numérica (Solver).....	35
2.1.6.5	Pós-Processamento.....	35
2.1.7	Modelagem Matemática.....	35
2.1.8	Modelos de Turbulência.....	37
2.1.8.1	Modelo κ - ϵ	37
2.1.8.2	Modelo SST.....	38
2.1.8.3	Modelo RNG κ - ϵ	39
2.2	ESTADO DA ARTE.....	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
3.1	APARATO EXPERIMENTAL DO REATOR DE MEMBRANA.....	46

3.2	MODELAGEM NUMÉRICA VIA CFD.....	48
3.2.1	Geometria.....	49
3.2.2	Malha Numérica.....	49
3.2.3	Processamento.....	51
3.2.3.1	Reforma Seca do Metano.....	51
3.2.3.2	Desidroaromatização do Metano.....	52
3.2.3.3	Processo Combinado de Desidroaromatização/Reforma Seca do Metano.....	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.1	MALHA NUMÉRICA.....	55
4.2	REFORMA SECA DO METANO.....	59
4.2.1	Resultados Obtidos na Temperatura de 773 K.....	59
4.2.2	Resultados Obtidos na Temperatura de 823 K.....	63
4.2.3	Resultados Obtidos na Temperatura de 873 K.....	68
4.3	DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO.....	72
4.3.1	Resultados Obtidos na Temperatura de 873 K.....	72
4.3.2	Resultados Obtidos na Temperatura de 973 K.....	74
4.4	PROCESSO COMBINADO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO/REFORMA SECA DO METANO.....	76
4.5	EVOLUÇÕES DAS CONVERSÕES DO METANO NOS PROCESSOS DE RSM, DAM E PROCESSO COMBINADO DAM + RSM.....	81
4.6	EVOLUÇÕES DOS RENDIMENTOS DE HIDROGÊNIO NOS PROCESSOS DE RSM, DAM E PROCESSO COMBINADO DAM + RSM.....	83
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	85
5.1	CONCLUSÕES.....	85
5.2	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	86
	REFERÊNCIAS.....	87

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO PARA T = 773 K.....	91
APÊNDICE B – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO PARA T = 823 K.....	94
APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO PARA T = 873 K.....	96
APÊNDICE D – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO PARA T = 873 K.....	98
APÊNDICE E – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO PARA T = 973 K.....	100
APÊNDICE F - CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO/REFORMA SECA DO METANO PARA T = 823 K.....	102

1 INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial é baseada principalmente no uso de combustíveis fósseis, porém a escassez a longo prazo, problemas ambientais, conflitos geopolíticos e militares, tendem a causar uma maior diversificação dessa matriz energética. Dessa forma, torna-se necessário o surgimento de alternativas tecnológicas, que possam permitir uma transição suave para uma economia material e energeticamente sustentável. Como alternativa, aparece o hidrogênio. O elemento mais comum do universo, tem a seu favor que além de possuir um alto valor energético, sua queima é considerada limpa, já que só ocorre liberação de energia e água, sendo apontado como o combustível do futuro (BERNARDES, 2013).

De acordo com o relatório “World Energy Outlook 2011”, que a IEA (Agência Internacional de Energia) distribui de forma reservada, a participação das fontes renováveis vai subir dos 13% na matriz energética mundial em 2011 para quase 18% em 2035. O gás natural também ganha destaque: subirá de 21,3% para 23,69%. No mesmo período, a fatia do petróleo vai cair dos atuais 31% para 27%, o que lhe garante ainda a liderança isolada. Porém, vale salientar que no mundo, a maior parte do hidrogênio produzido é de origem de derivados fósseis, principalmente petróleo. A maior parte de sua produção é aplicada para fins não energéticos, como síntese da amônia ou do metanol, produção de ferro e aço, tratamento de óleos e gorduras e aplicado também na indústria do vidro e de componentes eletrônicos. Pode ser usado, de forma indireta, em processos de dessulfurização de combustível. Apenas 5% do hidrogênio produzido é utilizado diretamente como meio energético, principalmente para células a combustíveis (PACIONI, 2017).

A maior produção de hidrogênio se dá pela reação endotérmica de reforma a vapor do metano, para produzir H_2 e CO. Como exemplo, nos Estados Unidos, 95% da produção do H_2 provém do metano (BERNARDES, 2013). O Brasil sempre apresentou um reconhecimento quanto ao seu uso de fontes de energia renováveis, porém o petróleo ainda continua sendo uma das suas principais fontes energéticas. Contudo, as previsões de escassez, bem como, a avaliação de danos causados por essa matriz energética, criaram um maior interesse na pesquisa de combustíveis alternativos, que apresentem disponibilidade de matéria-prima, e sejam mais limpos que fontes energéticas anteriores. Permitindo assim, o surgimento de uma nova era, onde tecnologias mais limpas e renováveis substituirão a chamada era dos combustíveis fósseis. Nesse processo de transição, a produção de hidrogênio e hidrocarbonetos a partir da conversão do gás natural (GN) exercerá um papel importante, pois

a utilização do mesmo apresenta disponibilidade crescente e se mostra ambientalmente correta, devido à ausência de enxofre, nitrogênio e possíveis compostos aromáticos (COSTA, 2010).

Nessa linha de utilização de processos limpos e compatíveis com as exigências e restrições de caráter ambiental, o processo de reforma combinado do gás natural aparece como uma alternativa tecnicamente interessante para a produção de hidrogênio e gás de síntese (*syngas*), podendo ser utilizado em processos posteriores para produção de olefinas (GTO) e combustíveis líquidos (GTL). Pode-se também aplicar para a produção de hidrogênio de efluentes de unidades FCC de refinarias, de efluentes de termelétricas, ou em uma planta anexa a uma destilaria (TOPALIDIS *et al.*, 2007).

Outra alternativa, que vem recebido atenção por parte das indústrias é a reação de desidroaromatização do metano (DAM) em condições não-oxidativas, mostrando-se capaz de produzir hidrogênio de alta pureza e co-produção de aromáticos (principalmente benzeno) de grande aplicação nas áreas da química fina e em setores tradicionais da química. Além disso, existe a possibilidade da conversão direta do metano em produtos de maior valor agregado, eliminando uma etapa, processo de produção do gás de síntese, que pode representar cerca de 50% do custo de uma planta de produção de hidrocarbonetos líquidos a partir de gases (GTL) (PACIFICO, 2004).

Com o processo de produção do hidrogênio, em pleno crescimento, se faz necessário novos métodos de produção, apresentando novos processos ou melhoria dos anteriores. E nesse cenário, aparecem os reatores com membrana. A utilização de reatores com membranas apresenta como principais vantagens: o baixo consumo de energia, facilidade de *scale-up*, e principalmente, combinação com processos de separação. Porém, a modelagem do processo, não é algo tão trivial, já que propriedades importantes do processo sofrem alterações significativas durante sua realização (COSTA, 2010).

Outra ferramenta que se mostra promissora, é a fluidodinâmica computacional (CFD), que pode ser descrita de forma generalizada como a simulação numérica de todos aqueles processos físicos e/ou físico-químicos que apresentam escoamento. Utilizando as equações fundamentais dos fenômenos de transporte: balanço de massa, energia e quantidade de movimento, são criados modelos matemáticos, e a partir deles, são desenvolvidos modelos computacionais para a execução de simulações numéricas, obtendo-se assim projeções para a solução do problema. A fluidodinâmica computacional requer, relativamente, poucas

restrições, e dá uma completa descrição do campo de escoamento de todas as variáveis, quase não apresentando restrições a geometrias ou processos complexos (CAVALCANTI, 2013).

Buscando-se elevação de desempenho dos processos de reforma seca e desidroaromatização do gás natural, em um reator de leito fixo catalítico com um sistema de membrana permeável seletivamente ao hidrogênio, introduz-se a metodologia CFD, que abrange a simulação numérica de todos aqueles processos físicos e/ou físico-químicos que apresentam escoamento. Utilizando as equações fundamentais dos fenômenos de transporte: balanço de massa, energia e quantidade de movimento, são criados modelos matemáticos, e a partir deles, são desenvolvidos modelos computacionais para a execução de simulações numéricas, obtendo-se assim projeções para a solução do problema. Dentre as motivações para o uso da ferramenta CFD na indústria, pode-se destacar um trecho do relatório **Vision 2020 document for the U.S. Chemical Industry**, intitulado “Technology Roadmap for CFD” que relacionou os possíveis benefícios através do uso dessa metodologia:

- Diminuição do tempo entre pesquisa básica e projeto final de plantas industriais para 3-5 anos;
- Redução do consumo de energia e melhoria da eficiência em 20%;
- Aumento da facilidade de projeto, com a diminuição dos riscos devido à redução ou eliminação de erros de projeto;
- Promoção de projetos inovadores;
- Redução do consumo de combustível por unidade de produto;
- Otimização dos processos, com aumento dos rendimentos.

Dessa forma, o presente trabalho se mostra como uma importante ferramenta para o estudo e desenvolvimento de tecnologias na produção de hidrogênio e co-produtos, visando colaborar com a resolução de pontos pendentes na produção em larga escala desses constituintes.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo geral a simulação e modelagem do processo de reforma seca do metano, da desidroaromatização do metano e do processo combinado (reforma seca/desidroaromatização) em um reator de leito fixo catalítico com membrana seletiva de hidrogênio.

Sendo os objetivos específicos:

- Determinar perfis de concentração de reagentes e produtos no processo de reforma seca do metano em reator de membrana para diferentes temperaturas;
- Validar os resultados simulados com os dados fornecidos por Silva (2009);
- Determinar perfis de concentração de reagentes e produtos no processo de desidroaromatização do metano em reator de membrana para diferentes temperaturas;
- Validar os resultados simulados com os dados estimados por Larachi *et al* (2002), Iliuda *et al* (2003) e Cavalcanti Filho (2004);
- Simular o processo combinado de reforma seca/desidroaromatização do metano em reator de membrana na condição fluidodinâmica de melhor ajuste dos processos individuais;
- Comparar a produção de hidrogênio e outros coprodutos por processo combinado com a produção por processos individuais, através da determinação de conversão e rendimentos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nas próximas seções do Capítulo 2, encontra-se a fundamentação do presente trabalho de pesquisa. Inicialmente, é realizada uma fundamentação dos principais tópicos relativos a produção de hidrogênio, reatores com membranas e fluidodinâmica computacional. Em seguida, foi feita uma síntese das principais e efetivas contribuições acadêmicas nas respectivas áreas.

2.1 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Diversos conceitos consolidados foram levados em consideração nesta pesquisa, portanto, foi realizada uma fundamentação teórica sobre os principais tópicos abordados.

2.1.1 Hidrogênio

Do grego, a palavra hidrogênio significa “gerador de água”. É o elemento mais abundante do universo, correspondendo a 75% de matéria. No planeta terra, é o nono elemento em presença, correspondendo a 0,9% da massa do globo. Quando falamos da substância, é um gás incolor, inodoro, insípido e inflamável. Entre os combustíveis, é o que apresenta maior energia por unidade de massa, 120 kJ/g. Na natureza, é encontrado ligado a outros elementos formando várias substâncias, sendo o gás hidrogênio obtido por vários processos (BERNARDES, 2013).

A grande parcela do hidrogênio produzido no mundo, é usado como matéria-prima na fabricação de produtos como os fertilizantes, na conversão de óleo líquido em margarina, no processo de fabricação de plásticos e no arrefecimento de geradores e motores. Elevadas quantidades de hidrogênio são necessárias em indústrias químicas e petrolíferas. Aparece como uma grande alternativa para fabricantes de automóveis. Vários países como a China, a França, a Índia, o Reino Unido e Alemanha estão trabalhando com cronogramas para acabar com a venda de veículos de combustão interna. Como exemplo, o Japão elaborou um “mapa da sociedade do hidrogênio”, onde em 2017 existiam cerca de 2200 carros a célula combustível, e espera-se que até 2020 se tenham 24.000 veículos com esse perfil. (POSSANI, 2011).

Desde 2003, quando foi criada a Parceria Internacional para a Economia do Hidrogênio (IPHE), cujo os principais membros fundadores são: Alemanha, África do Sul, Austrália, Brasil, Canadá, China, Rússia, Estados Unidos, França, Índia, Islândia, Itália, Japão, Noruega, Nova Zelândia, Coreia do Sul e Reino Unido, busca-se organizar e efetivamente implementar a pesquisa internacional, o desenvolvimento, as atividades de utilização comercial e demonstração, relacionadas ao hidrogênio e a tecnologia das células a combustível. Visando conseguir esse objetivo, o grupo tem tomado as seguintes medidas:

- Atuação conjunta de entidades governamentais e empresas privadas para o desenvolvimento da economia do hidrogênio;
- Investimento público e privado contínuo nas diversas áreas (pesquisa básica, pesquisa aplicada e desenvolvimento, demonstração e mercado) e nas diversas tecnologias de hidrogênio;
- Execução de inúmeros projetos de demonstração das tecnologias de hidrogênio patrocinados pelos governos centrais com o intuito de se verificar a viabilidade técnica, ambiental e econômica, além de dar visibilidade pública às tecnologias e incentivar a demanda por produtos e pela criação da infraestrutura necessária;
- Criação de políticas e programas nacionais e internacionais para a introdução da economia do hidrogênio em escala global;
- Criação e harmonização de códigos, normas e padrões para as tecnologias e a infraestrutura de hidrogênio (CGEE,2010).

No Brasil, desde de 2005 foi criado um documento chamado de Roteiro para a Estruturação da Economia do Hidrogênio no Brasil, cujas as principais medidas para fomento de um modelo de desenvolvimento do mercado para o hidrogênio são:

- Diversificação da matriz energética brasileira com crescente participação dos combustíveis renováveis;
- Redução da dependência externa de combustíveis fósseis;
- Produção de hidrogênio a partir do gás natural, nos próximos dez anos;
- Produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis de energia, com ênfase na utilização do etanol;

- Desenvolvimento de base tecnológica para auferir confiabilidade aos consumidores, e
- Planejamento da participação da indústria nacional de bens e serviços no desenvolvimento da nova economia (CGEE,2010).

2.1.2 Processos de Produção de Hidrogênio a Partir do Metano

A seguir são apresentados os principais processos de produção de hidrogênio a partir do metano.

2.1.2.1 Gás Natural

Pode-se definir gás natural como uma mistura de hidrocarbonetos, possuindo majoritariamente metano em sua composição, chegando a 98% (em volume) em algumas jazidas. Entre os outros constituintes que formam essa mistura, têm-se principalmente: etano, propano, butano, porém em proporções menores. O metano é um gás inodoro e incolor, que apresenta molécula tetraédrica e apolar, sendo encontrado em jazidas de petróleo ou em bolsões de gás, mesmo em regiões não petrolíferas (SILVA, 2007). De forma geral, o gás natural comercializado é predominantemente metano, sendo essa aproximação satisfatória a nível de propriedades físicas e termodinâmicas. Na Tabela 1, é possível visualizar as principais propriedades físicas do metano.

Tabela 1 - Propriedades Físicas do Metano.

Fórmula	CH₄
Ponto de Vaporização à 1 atm	-162°C
Ponto de Solidificação à 1 atm	-183°C
Temperatura Crítica	-82,2°C
Densidade do Gás a 16°C e 1 atm	0,679 kg/m ³
Calor Específico (C_p) a 16°C e 1 atm	2,20 kJ/kg °C
Calor Específico (C_v) a 16°C e 1 atm	1,67 kJ/kg °C
Poder Calorífico Superior	40 MJ/m ³
Poder Calorífico Inferior	36 MJ/m ³

Fonte: GASNET (2008).

2.1.2.2 Reforma do Gás Natural

Na maioria dos casos, o gás natural é aplicado como combustível (geração de calor e eletricidade) ou na produção de gás de síntese, no qual o gás de síntese é produzido por reforma do metano. Os principais tipos de reforma do metano são:

- Reforma a Vapor

Corresponde ao processo responsável pela maior produção de hidrogênio e gás de síntese. Cerca de 48% do hidrogênio mundial é produzido por reforma a vapor. É uma reação endotérmica e catalítica.

- Reforma Autotérmica

A reforma auto térmica do metano resulta da combinação da oxidação parcial não catalítica com a reforma convencional do metano com vapor.

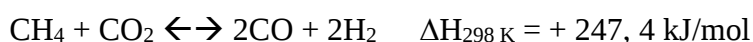
- Oxidação Parcial Catalítica

A oxidação parcial catalítica corresponde a uma reforma do gás natural, tendo como principais vantagens ser rápida e econômica.

- Reforma Seca

Um dos principais tipos de reforma, principalmente com relação as questões ambientais, já que consome gases causadores do efeito estufa, CH₄ e CO₂. Apresenta a vantagem de permitir uma relação entre H₂/CO em torno da unidade. Porém, requer grandes quantidades de energia. Segundo Pacifico (2004), podemos descrever o processo de reforma seca do metano de forma completa, a partir das seguintes reações:

- Reação Global de Reforma Seca



- Reação Reversa de Water Gás Shift



- Reação de Decomposição do Metano



- Reação Reversa de Bourdoudard



Na tabela 2, podemos visualizar as reações globais dos diferentes processos de reforma do metano.

Tabela 2 - Resumo dos Processos de Reforma para produção de Hidrogênio.

Processo	$\Delta H_{298\text{ K}}$ (kJ/mol)
Reforma a Vapor	
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206
Reforma Seca	
$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	+247
Reforma Autotérmica	
$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-520
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206
Oxidação Parcial Catalítica	
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	-38
Reforma Combinada	
$2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 + 1/2\text{O}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2$	+211

Fonte: Pacífico (2004).

De acordo com as necessidades da seleção dos produtos, o processo de produção do gás de síntese pode ser definido com a razão H_2/CO . Dessa forma, o processo se adequa a produção com relação aos parâmetros desejados, como: estabilidade térmica, maior vida útil, aumento a resistência a desativação por coque, etc. Na tabela 3, podemos visualizar algumas formas de produção ligada a aplicação.

Tabela 3 -Fontes de produção e aplicação do gás de síntese.

Razão H_2/CO	Reação	Aplicação
1	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$	Oxi-álcoois, Policarbonetos, Formaldeído
2	$\text{CH}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$	Síntese de metanol e Fischer-Tropsch
3	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	Produção de H_2 e amônia

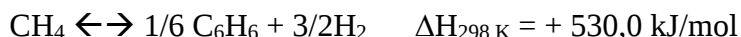
Fonte: Pacífico, 2008.

2.1.2.3 Desidroaromatização do Gás Natural

Corresponde a reação em que se obtêm hidrocarbonetos aromáticos e hidrogênio, a partir de reações parciais de desidrogenação e condensação, que respeita a seguinte estequiometria global:

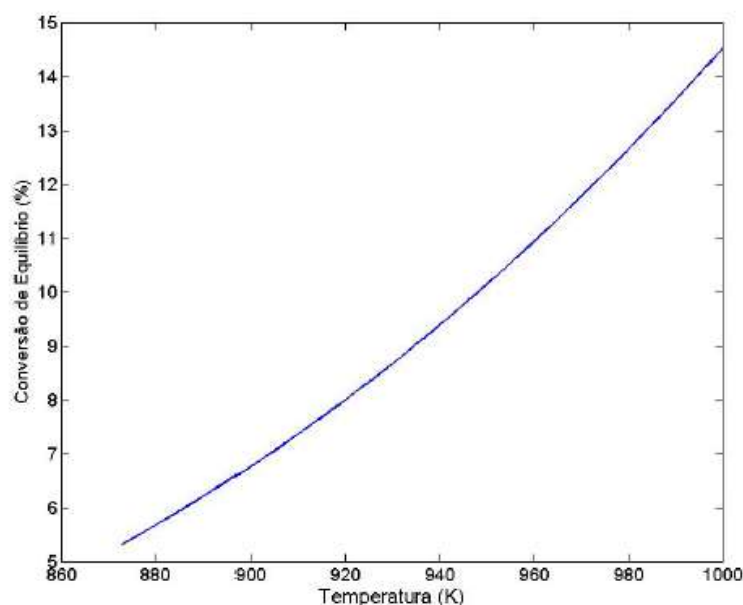


Sendo representada principalmente pela reação:



Surgiu como uma boa alternativa para produção de hidrogênio e aromáticos, porém o processo apresenta grandes limitações termodinâmicas. Como também, são raras as informações sobre os mecanismos da reação, sendo um dos grandes obstáculos para quem pesquisa nesse tipo de processo. Assim, parâmetros como seletividade, atividade, estabilidade dos catalisadores e até modelagem cinética, são restritos a poucos trabalhos. Sendo as principais contribuições ligadas ao desenvolvimento de novos catalisadores e a influência do método de preparação e de suas propriedades sobre o desempenho da desidroaromatização do metano (DAM), o efeito de diversas variáveis operacionais, os possíveis mecanismos da reação e a formação do coque durante a reação. O grau de limitação termodinâmica da desidroaromatização é tão alto, que só se consegue atingir uma conversão de equilíbrio próxima de 15% a partir de 1000 K (Figura 1). Porém, para trabalhar nessas altas temperaturas, além de um alto custo energético, têm-se diminuição da vida útil do catalisador.

Figura 1 - Conversão de equilíbrio em função da temperatura para a reação de desidroaromatização do metano.



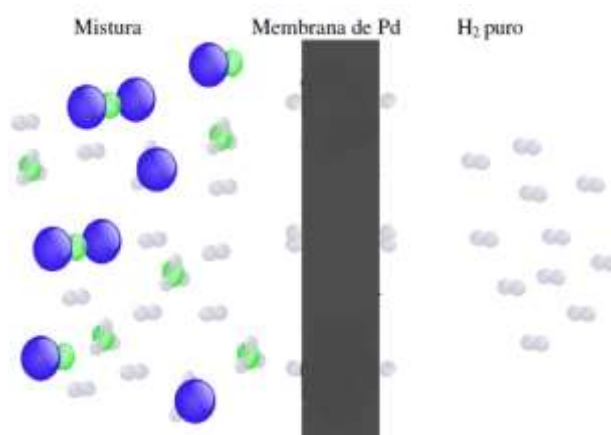
Fonte: Cavalcanti Filho (2007).

Dessa forma, a ideia do uso de reatores com membrana surge da possibilidade de aumento da conversão, através do deslocamento do equilíbrio com a remoção de hidrogênio (CAVALCANTI FILHO, 2007). Importantes trabalhos na área foram produzidos por Rival *et al.* (2001) e Iliuta *et al.* (2002b), onde houver aumento significativo das conversões através do uso de reatores com membrana, usando temperaturas mais baixas (873 K). Porém a retirada contínua de hidrogênio também tem uma peculiaridade, ela favorece a formação de espécies de carbono que depositam no catalisador, acelerando a sua desativação.

2.1.3 Membranas e Reatores com Membranas

Podemos definir membrana como uma barreira seletiva cuja função é restringir, total ou parcialmente, o caminho de um determinado componente presente em uma mistura. Isso acontece devido a existência de um gradiente de potencial químico, que pode ser enquadrado como: diferença de concentração, pressão, temperatura ou potencial elétrico (Figura 2).

Figura 2 – Diagrama do Funcionamento de uma Membrana Seletiva.



Fonte: Bernardes, 2013.

Uma das principais propriedades de uma membrana é a natureza da permeação. De forma geral, as membranas podem ser densas ou porosas. As densas (permseletivas) são governadas por mecanismos de solução-difusão, enquanto que as porosas (não-permseletivas) tem o transporte direcionado pela difusão de Knudsen. Na tabela 4, podemos analisar a configuração básica e aplicação de membranas densas e porosas.

Tabela 4- Terminologia dos diâmetros dos poros de acordo com a IUPAC e os tipos de filtração de acordo com esses tamanhos de poro.

Terminologia	Diâmetro do Poro da Membrana (nm)	Tipo de Filtração
Macroporos	$D_p > 50$	Microfiltração
Mesoporos	$2 < D_p < 50$	Ultrafiltração
Microporos	$D_p < 50$	Nanofiltração/Separação de Gases
Denso	$D_p = 0$	Solução/Difusão

Adaptado: Possani, 2011.

2.1.4 Fluidodinâmica Computacional (CFD)

A expressão, em inglês, “Computational Fluid Dynamics” ou CFD, pode ser traduzida como Fluidodinâmica Computacional, e trata da simulação numérica de todos aqueles processos físicos e/ou físico-químicos que apresentam escoamento. Aplicando princípios de conservação (Massa, Quantidade de Movimento e Energia), no domínio do espaço e do tempo, pode-se obter campos de concentração, velocidades, pressão, temperaturas, propriedades turbulentas e outras (DECKER, 2003). Porém, para aplicar a simulação numérica utilizando um processador computacional, deve ter domínio da parte de fenômenos de transporte, dessa forma os resultados obtidos serão condizentes com o problema físico real (DECKER, 2003).

O uso da simulação numérica de forma aleatória, pode acarretar em 2 tipos erros clássicos quando se compara os resultados simulados com os valores reais. O primeiro tipo são os erros numéricos, que ocorrem devido a uma má solução das equações diferenciais do modelo simulado. Para encontra-lo realiza-se uma validação numérica, que consiste na comparação do resultado com valores analíticos ou numéricos, analisando se a equação diferencial foi resolvida corretamente, assim, trata-se de uma avaliação da qualidade do método numérico. O outro tipo de erro comum está associado a escolha incorreta das equações que representam o fenômeno físico. Dessa forma, para que não se cometa esse tipo de erro deve-se ter um modelo matemático que represente com fidelidade o modelo físico (MALISKA, 2004).

O uso da fluidodinâmica computacional é aplicado, muitas vezes, paralelamente com a parte experimental inserindo dessa forma os dados experimentais no modelo matemático. Comparando os resultados gerados na simulação numérica com os dados obtidos experimentalmente é possível validar ou não um modelo matemático para uma determinada situação (MIGUEZ, 2008).

Apesar de apresentar todos os benefícios acima citados, é importante salientar que o CFD não é uma metodologia livre de erros, e não é, nem tem o objetivo de acabar com a realização de experimentos em bancadas e unidades piloto. Ainda mais, a utilização de soluções numéricas acarreta a possibilidade de mudanças nas equações originais, assim como erros associados a aproximações, ou seja, um erro relacionado a forma de resolução do problema, que é conhecido como erro de truncamento (MIGUEZ, 2008).

2.1.5 Métodos Numéricos

Nas últimas três décadas, os métodos numéricos tiveram uma revolução, impulsionada pelo avanço na área da microeletrônica. Tornou-se possível a utilização de métodos para a solução de modelos complexos e com poucas simplificações, graças a produção de computadores com alto desempenho (TELEKEN, 2009).

Na atualidade, os desenvolvedores (engenheiros e projetistas) com a função de solucionar determinados problemas tem a seu dispor, fundamentalmente, três elementos de análise:

- Métodos Analíticos;
- Experimentação Numérica;
- Métodos Experimentais.

A 1ª opção, os métodos analíticos, sofrem com várias limitações, devido aos problemas serem desviados do fenômeno físico real com a utilização de hipóteses simplificadoras, como aproximação de geometria complexas para geometrias mais simples. A 2ª opção, métodos experimentais, retrata a configuração real de problemas, porém além de ser a opção mais problemática, financeiramente falando, em vários casos é altamente perigosa como experimentos em reatores nucleares (GONÇALVES, 2007).

Já a utilização de métodos numéricos, é a opção que apresenta menos restrições, solucionando problemas complexos, para vários tipos de geometrias, e principalmente, oferecendo resultados de forma mais rápida e econômica, quando comparado aos métodos experimentais. O que se tem observado é a sofisticação de laboratórios para que se possa atender a demanda de experimentos cada vez mais avançados. Porém esses resultados estão sendo utilizados na verdade para validar modelos matemáticos e numéricos, para o entendimento de fenômenos ainda não explicados, que precisam ser modelados matematicamente. Dessa forma, os métodos experimentais serão realizados com menor frequência, cabendo ao computador efetuar o trabalho repetitivo (GONÇALVES, 2007).

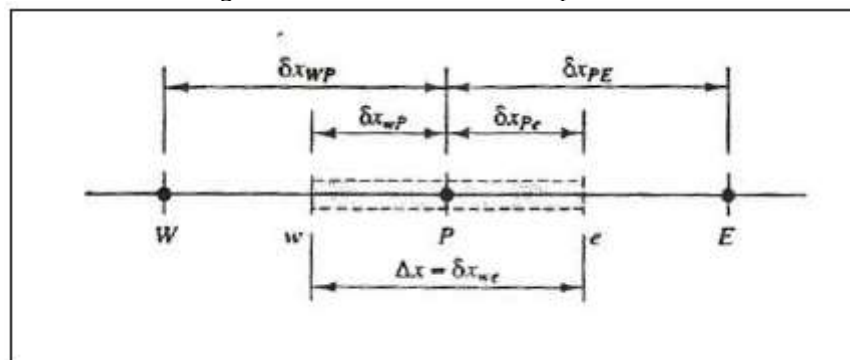
O processo de modelagem computacional de um fenômeno físico, tem como primeiro passo, identificação de fatores que influenciam o problema de forma significativa. Para a formulação de um modelo matemático consistente, constituído por um conjunto de equações diferenciais, se faz necessário uma escolha correta dos princípios físicos adotados, bem como,

adequada determinação de variáveis dependentes e independentes que possam descrever o problema. Para o segundo passo, se faz necessário obter uma solução do modelo matemático, para isso se dispõe de vários métodos numéricos, dentre os mais conhecidos: Método das Diferenças Finitas (MDF), Método dos Elementos Finitos (MEF) e Método dos Volumes Finitos (MVF) (GONÇALVES, 2007).

Um dos métodos, o método das diferenças finitas, foi criado com a intenção de resolver sistemas de equações diferenciais. Já o método dos elementos apareceu, basicamente, com a finalidade de aplicação na análise estrutural. Com o passar do tempo, o método dos elementos finitos passou a ser aplicado a problemas de mecânica dos fluidos e, desde então, vem consolidando-se como um método mais geral de solução de equações diferenciais parciais. Já o método dos volumes finitos (MVF), é um método originário de um princípio físico, onde um certo volume de controle, é dividido em vários pequenos volumes de controle, e nesses pequenos volumes as propriedades são conservadas (MALISKA, 2004).

Como primeiro passo, o MVF parte para a discretização do espaço, ou seja, divisão do domínio em volumes de controle, que pode ser chamado de geração do grid. Entre certo domínio são criados vários nós como os pontos W, E e P. A fronteira ou face de cada nó está no ponto médio da distância entre os nós adjacentes. Ou seja, cada nó está “cercado” por um pequeno volume de controle ou célula. E nesse volume de controle é garantido convergência nas equações de conservação de massa, energia e movimento (MIGUEZ, 2008).

Figura 3 - Célula em torno de um ponto.



Fonte: Maliska, 2004.

Comparando o método dos volumes finitos com o método das diferenças finitas, obtêm-se uma vantagem, que se trata da não exigência de utilização de malhas estruturadas, apenas, que são formadas por quadriláteros ou hexaedros não alinhadas aos eixos principais, como os que aparecem em grades esféricas ou curvilíneas. Sendo assim, é permitido o uso de malhas não-estruturadas, que possuem polígonos ou poliedros sem qualquer padrão explícito de conectividade, permitindo se trabalhar com geometrias mais complexas, tendo elas

pequenas saliências e/ou reentrâncias, sendo isso permitido devido ao cálculo das variáveis poder ser realizado nos nós localizados no meio dos elementos por interpolação (MALISKA, 2004).

Contudo, o método dos volumes finitos pode ser formulado tanto no método dos elementos finitos como nas diferenças finitas, isso graças à integração dos fluxos normais às superfícies, que garante conservação das propriedades ao longo do domínio geométrico (GAZONI, 2011).

Esse método providencia soluções discretas, utilizando malhas não estruturadas para geometrias complexas. O procedimento para a obtenção das soluções através do método dos volumes finitos pode ser dividido em 4 etapas básicas:

1. Divisão do domínio computacional em volumes de controle finitos;
2. Integração da equação diferencial parcial nos volumes de controle criados na etapa 1;
3. Discretização de termo da Equação diferencial para que a mesma possa ser escrita como um conjunto de equações algébricas; e
4. Solução do sistema de equações algébricas resultante, usando métodos diretos ou iterativos.

(GAZONI, 2011).

2.1.6 Processo de Modelagem

Como já mencionado, as técnicas de CFD são ferramentas computacionais para simular o comportamento de sistemas envolvendo processos físicos e químicos diversos como transferência de massa, calor e quantidade de movimento (VERSTEEG, MALALASEKERA, 1995). Para tanto, resolvem-se as equações próprias de cada modelo em uma determinada região de interesse onde condições de contorno são conhecidas. Basicamente, pode-se dividir o processo todo em 5 etapas:

- **Criação da Geometria:** nesta etapa é criada a geometria do domínio considerado, através de ferramentas CAD (*Computer Aided Design*);
- **Criação da Malha:** Depois é confeccionada uma malha sobre a geometria criada anteriormente, que corresponde à divisão do domínio em volumes de controle, nos quais é obtida a solução das equações propostas;
- **Pré-Processamento:** nesta etapa são escolhidos os modelos, as condições de contorno e os parâmetros para se obter a solução numérica;

- **Solução Numérica:** nesta etapa ocorre a solução numérica em si, sendo um processo não iterativo, salvo pela possibilidade das simulações em alterar alguns parâmetros simples e acompanhar pontos de monitoramento pré-definidos;
- **Pós-Processamento:** etapa onde os resultados são analisados através da criação de gráficos cartesianos, campo de variáveis, campos vetoriais, etc. (VERSTEEG, MALALASEKERA, 1995).

2.1.6.1 Geração da Geometria

A solução de problemas pela metodologia CFD deve partir da representação, em escala, do sistema a ser estudado, essa representação é conhecida como geração da geometria. A geometria deve englobar toda a região onde ocorrerá escoamento, determinando assim um volume de controle do sistema (MIGUEZ, 2008).

2.1.6.2 Geração de Malha

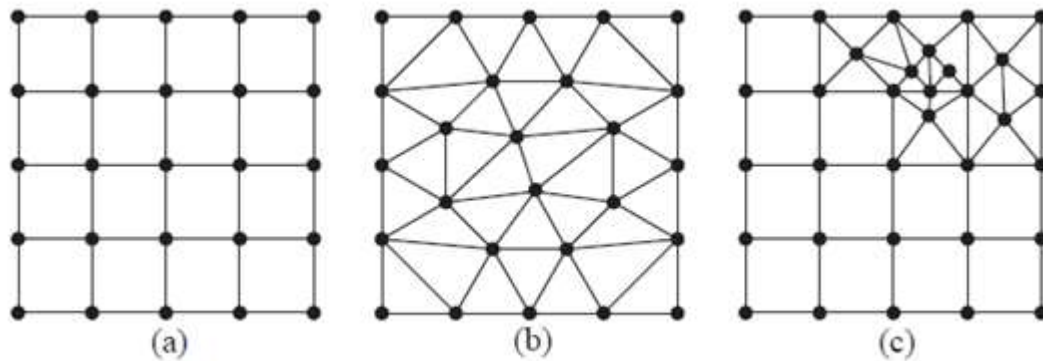
Para a resolução de um problema de CFD é necessário proceder à discretização da geometria (no caso, pelo método dos volumes finitos). Se a geometria puder ser considerada como o domínio do problema, pode-se encarar cada elemento da malha como uma espécie de subdomínio, onde todas as equações serão resolvidas. Dessa forma, o método dos volumes finitos permite a conversão de equações diferenciais parciais em sistemas de equações algébricas. Essa discretização se dá pela geração de malhas estruturadas uniformes ou não uniformes, não estruturadas e híbridas (MOURA, 2010).

Pode-se classificar malhas estruturadas como aquelas que possuem o mesmo número de vizinhos, sendo de A malha estruturada é formada por elementos de formatos hexaedros, sejam ortogonais ou não. Malhas desse tipo sempre possuem o mesmo número de vizinhos e apresentam uma maior facilidade de geração associada ao alto grau intuitivo dos algoritmos numéricos empregados na solução dos problemas (VIEIRA, 2010). A malha não estruturada, diferentemente das estruturadas, possui células com números diferentes de vizinhos e apresenta elementos de geometrias diversas como triângulos, tetraedros e prismas. Tal malha é mais aplicada em geometrias com maior complexidade, com presença de curvas e mudanças de direção devido à variedade de suas células. Já as malhas híbridas são uma mistura das malhas estruturadas e não estruturadas (VIEIRA, 2010).

As malhas tetraédricas (não-estruturadas) são caracterizadas por não exibirem uma regularidade na distribuição dos pontos. Este tipo de malha permite a construção de geometrias complexas de maneira mais fácil do que se obteria com malha estruturada. O emprego de domínios com volumes tetraédricos é útil quando se precisa de uma resposta

muito rápida para uma determinada variável, situação normalmente encontrada na indústria (JOAQUIM JUNIOR, 2008).

Figura 4 - Malha estruturada (a), não estruturada (b) e híbrida(c).



Fonte: Maliska, 2004.

A qualidade do resultado de um problema em CFD, é função da quantidade de elementos e como eles estão organizados. De forma geral, a precisão da solução melhora com o aumento do número de elementos da malha. Porém, isso acarreta em um maior custo computacional, que deve ser balanceado com o “hardware” que se encontra disponível (VERSTEEG, MALALASEKERA, 1995).

2.1.6.3 Pré-Processamento

Esta etapa do pré-processamento tem por finalidade criar as condições viáveis para o *solver* resolver o problema físico. Os modelos físicos que serão utilizados na simulação são selecionados, além das propriedades do fluido e condições de contorno (planos de simetria, paredes isotérmicas e adiabáticas, por exemplo). Também se devem definir regiões de entrada e saída, além de locais definidos para a transferência de calor ou que haja periodicidade, assim como valores iniciais necessários para a resolução do sistema de equações em cada domínio de controle. Neste estágio, devem-se inserir todas as considerações relativas ao escoamento, ou seja, colocar todas as informações corretas para que a simulação ocorra sem erros ou sem gerar resultados não esperados (MALISKA, 2004).

É possível criar expressões a serem utilizadas na definição de alguns parâmetros, como densidade, viscosidade dinâmica, condutividade térmica, e mesmo monitoradas pelo controle da simulação (MALISKA, 2004).

2.1.6.4 Solução Numérica (Solver)

É a parte principal de um pacote de CFD, pois ele implementa as técnicas numéricas de solução e seus parâmetros para resolver os problemas físicos de modo apropriado (CFD.online.com). Resumidamente, os métodos numéricos que formam a base do solver passam pelos seguintes passos:

- Aproximação das variáveis incógnitas do escoamento através de funções simples;
- Discretização, pela substituição das aproximações mencionadas acima nas equações de transporte que governam o escoamento, com manipulações matemáticas subsequentes;
- Linearização do sistema de equações algébricas resultantes;
- Definição da estratégia de solução do sistema de equações algébricas lineares;
- Solução dos sistemas de equações algébricas lineares.

(CFDonline.com).

2.1.6.5 Pós-Processamento

No pós-processamento é possível visualizar a geometria e volumes de controle, gerar vetores que indicam a direção e magnitude do escoamento, visualização da variação de variáveis escalares (variáveis as quais têm apenas magnitude, sem direção, como a temperatura e pressão) em todo o domínio e obter vídeos de casos transientes (MALISKA, 2004).

2.1.7 Modelagem Matemática

Pode-se definir como modelagem matemática a representação, na forma de equações, de um fenômeno real para um fenômeno ideal, tratando-se de uma abstração da realidade (BASTOS, 2005). Essa abstração tem por objetivo encontrar a solução do problema ideal, e depois transformá-la em solução para a situação real. A seguir, são apresentadas as 3 equações básicas para um problema CFD:

- **Conservação de Massa:**

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x}(\rho v_x) + \frac{\partial}{\partial y}(\rho v_y) + \frac{\partial}{\partial z}(\rho v_z) = 0 \quad (1)$$

A equação que representa a conservação de massa, também conhecida como equação da continuidade, pode ser obtida analisando a taxa mássica de escoamento que entra e sai de um determinado elemento infinitesimal de volume. Desta forma, o acréscimo ou decréscimo temporal da massa específica neste volume é controlado pelo transporte convectivo de massa sobre as fronteiras deste volume de controle (BASTOS, 2005).

- **Conservação de Movimento:**

$$\rho \left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} - \left[\frac{\partial}{\partial x} \tau_{xx} + \frac{\partial}{\partial x} \tau_{yx} + \frac{\partial}{\partial x} \tau_{zx} \right] + \rho g_x \quad (2)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_y}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} - \left[\frac{\partial}{\partial y} \tau_{xy} + \frac{\partial}{\partial y} \tau_{yy} + \frac{\partial}{\partial y} \tau_{zy} \right] + \rho g_y \quad (3)$$

$$\rho \left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) = -\frac{\partial p}{\partial z} - \left[\frac{\partial}{\partial z} \tau_{xz} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{yz} + \frac{\partial}{\partial z} \tau_{zz} \right] + \rho g_z \quad (4)$$

A equação representa a taxa de variação temporal de momento do fluido é igual à resultante das forças que atuam sobre o fluido. O 1º termo do lado esquerdo representa a variação em função do tempo, já o 2º termo representa a transferência de quantidade de movimento do fluido devido ao fluxo do fluido (transporte convectivo). O 1º termo do lado direito da equação representa o divergente de contribuição da pressão. O 2º termo diz respeito a transferência de quantidade de movimento de forma molecular (transporte difusivo). E o último termo representa um termo fonte, que inclui contribuição devido as forças do corpo somente (BINELI, 2009).

- **Conservação de Energia:**

$$\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{1}{\rho C_p} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + S \quad (5)$$

Essa equação informa que a taxa de variação temporal da energia é igual à soma do fluxo líquido, ou resultante, de calor para o fluido com o trabalho realizado sobre o fluido. O 1º termo do lado esquerdo da equação representa a taxa de mudança no tempo da densidade multiplicada pela entalpia. O 2º termo relaciona a taxa de mudança no tempo da pressão. O 3º termo descreve o fluxo de energia fora do elemento. O 2º termo do lado direito diz respeito ao trabalho devido as forças viscosas (trabalho da viscosidade). O 3º termo representa o trabalho devido a fonte de quantidade de movimento externa. E o último termo diz respeito a uma, possível, fonte de energia (BINELI, 2009).

Essas equações são discretizadas, e originam volumes infinitesimais, que tem as leis de conservação garantidas no seu domínio. Partindo de um volume infinitesimal, percebe-se que ele será função do tempo e do espaço, sofrendo alterações e mudando sua forma à medida que se desloca. Generalizando, pode-se creditar a convecção e a difusão, o domínio do movimento de um fluido em um escoamento. Denomina-se convecção ao processo de deslocamento e o processo de distorção difusão (NAVARRO, 2011).

2.1.8 Modelos de Turbulência

A seguir, são apresentados os principais conceitos dos modelos de turbulência utilizados nesse trabalho.

2.1.8.1 Modelo κ - ϵ

O modelo κ - ϵ é o modelo de duas equações mais utilizado entre os modelos de turbulência, pois consegue uma excelente representatividade dos fenômenos sem exigir um grande custo computacional. É baseado na modelagem da equação da energia cinética(κ) e na dissipação turbulenta da energia cinética(ϵ), interligados a viscosidade turbulenta(μ_t) e a viscosidade efetiva de turbilhões(μ_{eff}) através das equações:

$$\mu_t = C_\mu \rho_\alpha \left(\frac{k_\alpha^2}{\epsilon_\alpha} \right) \quad (6)$$

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_t \quad (7)$$

Onde C_μ , k e ε são constantes do modelo (ANSYS, 2014). A Tabela 5 apresenta os valores das constantes empíricas do modelo k- ε padrão.

Tabela 5: Valores das constantes empíricas do modelo k- ε padrão

Constante	$C_{\varepsilon 1}$	$C_{\varepsilon 2}$	C_μ	σ_k	σ_ε
Valor	0,09	1,44	1,92	1,00	1,30

Fonte: Ansys (2014).

2.1.8.2 Modelo SST

O modelo de turbulência SST (Shear-Stress Transport) é um modelo híbrido, onde sua principal vantagem é a capacidade de avaliação do efeito da distância da parede. Ele parte de uma combinação do modelo k- ω , que se mostra eficaz na descrição do escoamento na região da camada limite e do modelo k- ε na região fora da camada limite. Apresenta também, um limitante na tensão cisalhante da equação da quantidade de movimento (ANSYS, 2014). Esses princípios funcionam a partir da análise da distância da parede baseado nas seguintes equações:

$$F_1 = \tanh\left(\arg_1^4\right) \quad (8)$$

$$\arg_1 = \min\left(\max\left(\frac{\sqrt{k}}{\beta' \omega y}, \frac{500 \nu}{y^2 \omega}\right), \frac{4 \rho k}{CD_{kw} \sigma_{\omega 2} y^2}\right) \quad (9)$$

$$F_2 = \tanh\left(\arg_2^2\right) \quad (10)$$

$$\arg_2 = \max\left(\frac{2\sqrt{k}}{\beta' \omega y}, \frac{500 \nu}{y^2 \omega}\right) \quad (11)$$

2.1.8.3 Modelo RNG κ - ϵ

Conhecido como “teoria do grupo de renormalização” (Renormalization Group Theory-RNG), corresponde a uma reformulação do modelo κ - ϵ padrão, apresentando diferentes constantes e parâmetros adicionais. Porém, a forma final do modelo é bastante similar ao modelo tradicional. A viscosidade efetiva é obtida, pela teoria RNG, através de um processo de eliminação de escala resultando na seguinte equação diferencial para a viscosidade turbulenta (ANSYS, 2014).

$$d\left(\frac{\rho^2 \kappa}{\sqrt{\epsilon \mu}}\right) = 1,72 \frac{\hat{\nu}}{\sqrt{\hat{\nu}^3 - 1 + C_v}} d\hat{\nu} \quad (12)$$

Sendo

$$\hat{\nu} = \frac{\mu_{ef}}{\mu} \quad \text{e} \quad C_v \approx 100 \quad (13)$$

A integração dessa equação permite obter uma descrição mais precisa da variação do transporte turbulento com o número de Reynolds efetivo. Isto permite melhor descrever o escoamento de baixo número de Reynolds e escoamentos próximos às paredes (ANSYS, 2014).

2.2 ESTADO DA ARTE

No presente tópico, são citadas algumas das mais recentes contribuições com relação a simulação de reatores com membrana para produção de hidrogênio e coprodutos, onde os trabalhos apresentam um alto teor de inovação. É possível observar, que na literatura praticamente inexistente simulação de processos combinados, sendo esse o grande diferencial e originalidade do presente trabalho.

Como uma das primeiras contribuições, temos Takaba e Nakao (2005), que realizaram um estudo teórico-computacional, da remoção de H_2 , com membranas de vidro e sílica, em uma corrente de H_2/CO obtida por reforma a vapor. Foi analisada a permeabilidade do sistema, elucidando a baixa taxa de recuperação do H_2 para o mesmo.

Iulianelli *et al.* (2010) estudaram a reforma a vapor do metano em um reator com membrana de paládio/prata para a produção de hidrogênio puro entre 400-500°C, usando catalisador de Ni. Foi observado uma conversão de 50% do metano, e 70% do hidrogênio obtido, estava puro ou sem correntes de CO e CO_2 .

Smith, Muruganandam e Shekhar (2011) realizaram um estudo fluidodinâmico de um reator de leito fixo para a reação de WGS, onde foram analisados parâmetros como temperatura e conversão de CO.

Bedard, Do-Young Hong Aditya Bhan (2015) estudaram a desidroaromatização do metano em catalisador de Mo/ZSM-5, visando o estudo da reforma do metano associado a um processo pirólise.

Ghasemzadeh, Andalib e Basile (2015) realizaram uma modelagem 2D de um reator de membrana de Pd-Ag, onde foi comparado a reforma a vapor com a reforma autotérmica do metanol através da determinação de temperatura, pressão e concentrações.

Hla, Morpeth e Dolan (2015) realizaram a simulação de um reator usando fluidodinâmica computacional para o processo de Water Gas Shift visando produção de gás de síntese. A modelagem foi realizada por etapas onde foram analisados: carregamento de catalisador, taxa de permeação, temperatura de entrada, carga da pressão parcial do permeado, etc.

Julián, Herguido e Menéndez (2015), desenvolveram um trabalho para estudar o efeito da extração de gás no comportamento fluidodinâmico de um reator de membrana, onde

determinaram que uma retirada acima de 20% da alimentação, tem efeitos significativos na dinâmica do reator.

Said et al. (2015) produziram um estudo em CFD que foi abordado a reação de reforma a vapor em reator de membrana, onde foram analisados parâmetros como: temperatura, razão vapor/carbono, velocidade espacial, recuperação de hidrogênio e seletividade de CO. Constataram que a retirada contínua de H₂ diminui a concentração de CO, que a baixas temperaturas é a principal fonte de Carbono.

Wehinger, Eppinger e Kraume (2015) estudaram a reforma seca em um reator de leito fixo com catalisador de ródio, onde foi realizada uma modelagem térmica em função do número de Reynolds, analisando a interação entre cinética e transporte de movimento, calor e massa para sistemas heterogêneos usando mecanismos detalhados.

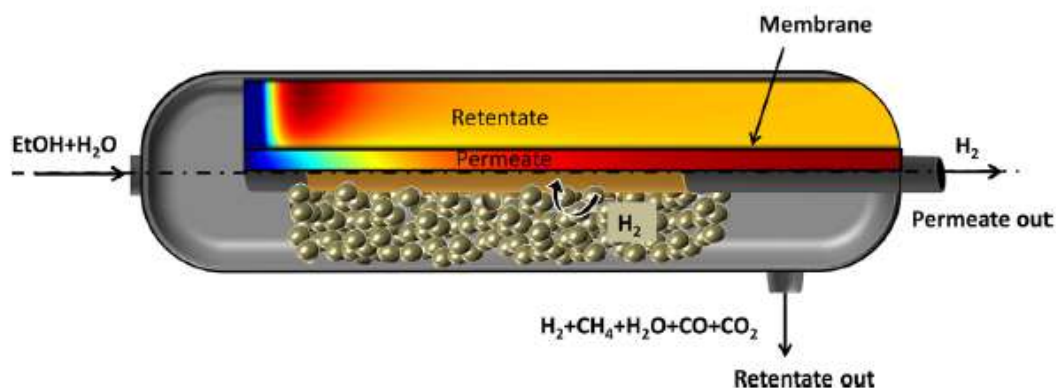
Chiuta et al. (2016) fizeram um estudo experimental-computacional da decomposição de amônia para produção de hidrogênio em reatores de microcanais. Foram produzidos dados fluidodinâmicos importantes para estudos desse tipo de reator.

Corredor, Chitta e Deo (2016) estudaram um reator de membrana através do software ASPEN Plus, utilizando uma rede de reações simplificadas, conseguiram manter a conversão do metano, a uma certa temperatura, porém com o aumento do fluxo de benzeno.

Farivar (2016) desenvolveu um estudo de um reator fotoeletroquímico para produção de H₂. Percebeu que a densidade de corrente é proporcional a taxa de produção do gás.

Ma et al. (2016) realizaram um estudo experimental-computacional de um reator com membrana seletiva para reforma a vapor do etanol. O reator apresentava região mais interna como a responsável pela remoção do permeado (Figura 5). Depois de um tempo de operação de 300h, obtiveram 100% de conversão do etanol, com hidrogênio de 99% de pureza.

Figura 5 – Esquema de um reator com estrutura interna de remoção do permeado.



Fonte: Ma *et al.*, 2016.

Tran *et al.* (2017) fizeram um estudo em CFD de um reformador a vapor de metano industrial, com fornos e túneis de gases de combustão acoplados, onde os resultados foram próximos aos apresentados pela planta industrial.

Di Carlo *et al.* (2017) estudaram a reforma a vapor do metano em reator de leito fixo utilizando um processo de absorção de CO_2 . Conseguiram constatar o aumento do rendimento e diminuição de CH_4 na saída do reator.

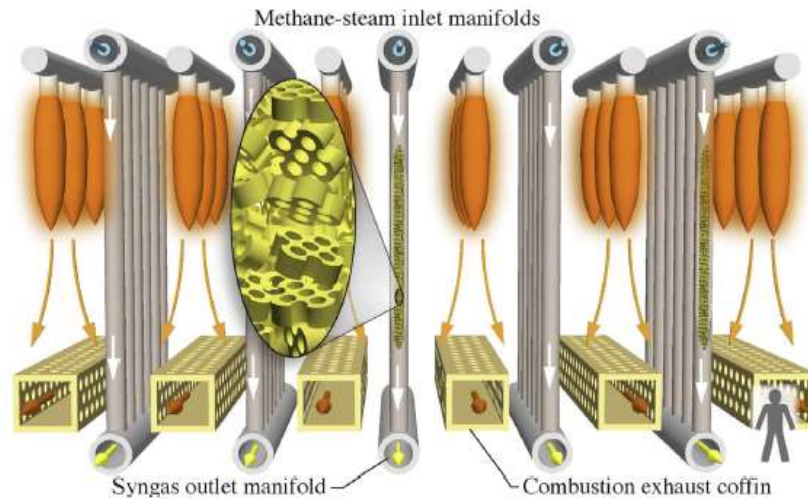
Herce, Cortés e Stendardo (2017) desenvolveram um modelo computacional em CFD, onde foi analisado o processo de reforma a vapor do metano com sorção de CO_2 . Resultados ficaram próximos aos fornecidos pela literatura. Determinaram uma temperatura ótima para realização do processo ($T=625^\circ\text{C}$), e comprovaram que a captura de CO_2 é um componente importante no modelo cinético.

Eppinger *et al.* (2016) desenvolveram um estudo numérico da reforma seca do metano em leito fixo, onde foi caracterizado a diminuição da desativação do catalisador através da redução da coqueificação, com razoável conversão de metano.

Abbas, Dupont e Mahmud (2017) estudaram um processo de reforma a vapor de metano com sorção em um reator de leito fixo. No processo proposto, em determinadas condições, conseguiram obter 65% de conversão de CH_4 e pureza de 85% do H_2 , enquanto que no processo tradicional estão faixa de 24% e 49%, respectivamente.

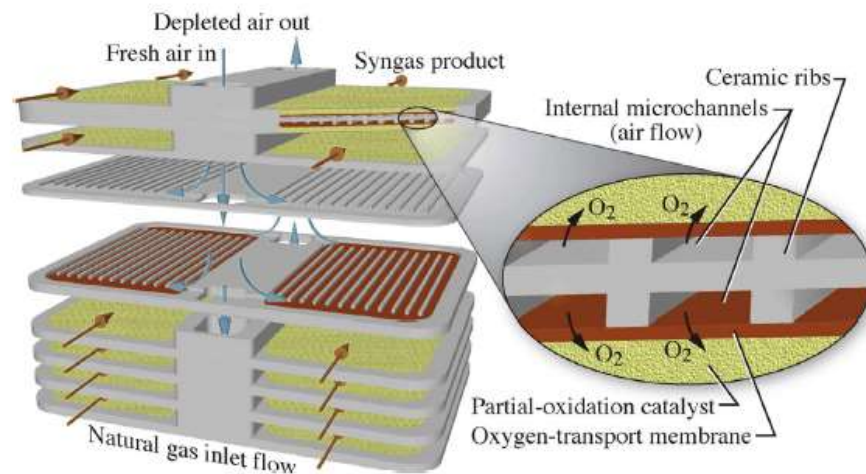
Kee, Karaya e Zhu (2017) estudaram tecnologias alternativas para a conversão do metano em produtos com maior valor agregado. Foram analisadas novas configurações de sistemas analisando parâmetros como: tamanho do reator, eficiência energética, taxas de conversão e seletividade do produto (Figuras 6, 7, 8 e 9).

Figura 6 – Esquema de um reator para reforma a vapor não convencional.



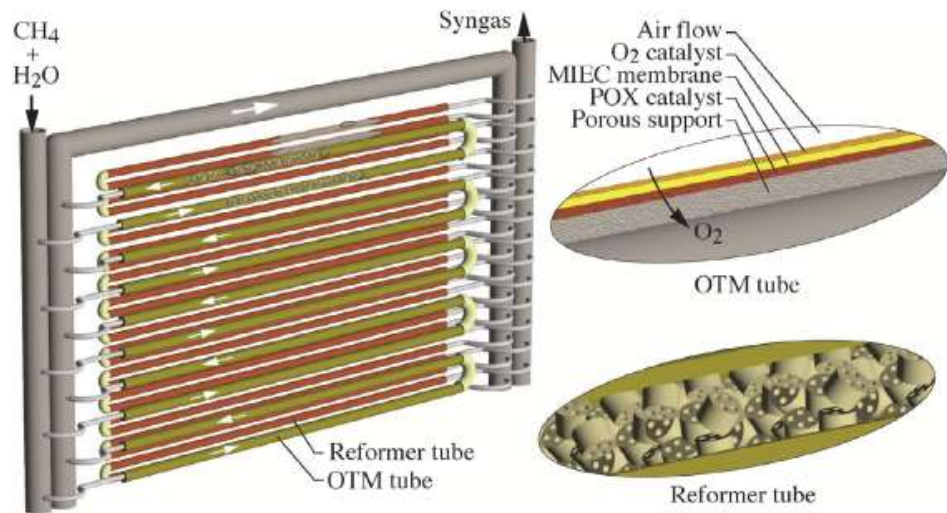
Fonte: Kee, Karaya e Zhu, 2017.

Figura 7 – Esquema de um reator de placas para oxidação parcial.



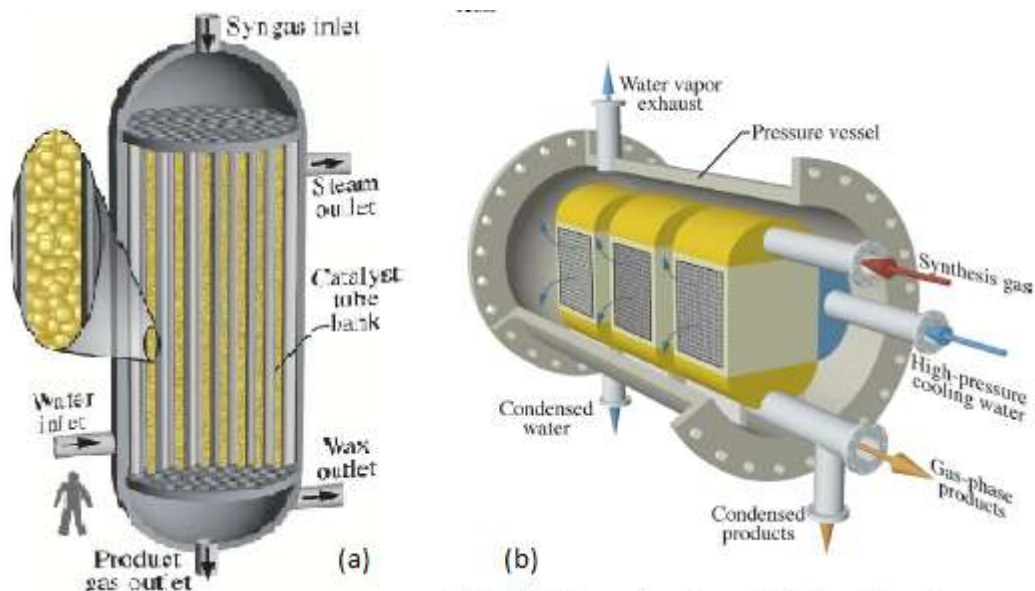
Fonte: Kee, Karaya e Zhu, 2017.

Figura 8 – Esquema de um reator para reforma não convencional.



Fonte: Kee, Karaya e Zhu, 2017.

Figura 9 – Esquema de reatores para produção de gás de síntese (a) Reforma a vapor em leito fluidizado. (b) Microcanais.



Fonte: Kee, Karaya e Zhu, 2017.

Ji, Zhao e Wang (2018) estudaram a simulação em CFD da reforma a vapor do metano, em dois processos: um reator de membrana seletiva de Pd-Ag e o mesmo reator com processo de adsorção química na superfície da membrana. Foi observado um aumento na

conversão de metano e rendimento de hidrogênio, como também minimização do envenenamento da membrana por CO, através da captura de CO₂.

Zhu *et al.* (2018) avaliaram o processo de desidroaromatização do metano em temperatura entre 948–1023 K, admitindo 3 etapas usando o software Chemikin. Foi possível observar a importância do uso de reatores de membrana na conversão de equilíbrio do metano.

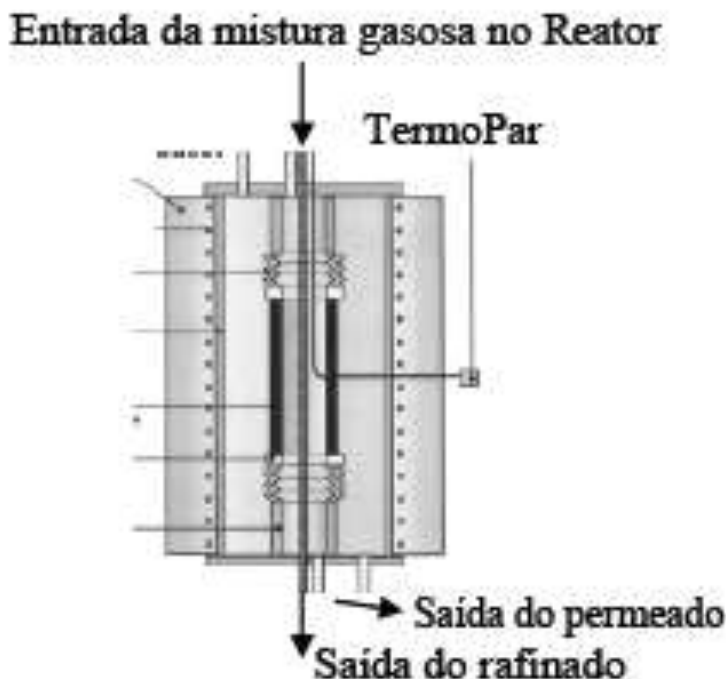
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Nas próximas seções do Capítulo 4, encontram-se apresentadas as principais características dos equipamentos, metodologias aplicadas, condições e parâmetros utilizados. Inicialmente, é apresentado o reator de membrana e suas características geométricas, em seguida, as configurações dos computadores utilizados no processo de simulação numérica. Logo após, os valores dos parâmetros utilizados no processo de modelagem associado as etapas de malha numérica e pré-processamento.

3.1 APARATO EXPERIMENTAL DO REATOR DE MEMBRANA

O reator de membrana em escala piloto é constituído de um tubo cilíndrico de 1 m de comprimento e 0,15 m de diâmetro interno, coaxial a um cilindro interno de 0,80 m de comprimento e 0,05 m de diâmetro externo. O cilindro anular compõe a membrana, sendo esta constituída de uma liga de paládio, e acoplado a uma bomba turbomolecular de alto vácuo (até $7 \cdot 10^{-7}$ mbar) para criação de um gradiente de pressão necessário para a permeação do hidrogênio. O tubo circundando o cilindro anular constitui o leito fixo.

Figura 10 – Esquema do Reator de Membrana.



Fonte: Silva, 2008.

Figura 11 – Vista Externa do Reator com Membrana.



Fonte: Autor (2018).

Figura 12 – Vista Interna do Reator com Membrana.



Fonte: Autor (2018).

3.2 MODELAGEM NUMÉRICA VIA CFD

A partir desse sistema, utilizando o software FLUENT(ANSYS®), foram realizadas simulações. Inicialmente, os processos foram simulados de forma independente, reforma seca, e depois desidroaromatização, seguido das reações acopladas. Foram feitas análises com relação aos modelos de turbulência e temperatura das reações, acompanhando as concentrações dos principais componentes.

A metodologia utilizada foi da Fluidodinâmica Computacional, baseada no Método dos Volumes Finitos (MVF), onde partindo do princípio físico que podemos dividir o sistema analisado em volumes de controle, nos quais a propriedade analisada é conservada, então discretiza-se as equações de conservação e as resolve iterativamente para cada volume de controle. O software utilizado foi o pacote CFD da ANSYS®. Para a geometria foi utilizado o SPACECLAIM, para a geração da malha o MESHING, e para as etapas de pré-processamento, solução numérica e pós-processamento foi utilizado o solver ANSYS FLUENT 17.0. Para a realização das simulações, foram utilizados 2 computadores com a seguinte configuração: Processador Core i7 3770k, 8Gb de memória RAM, HD 1Tb e Placa de vídeo GTX 560 TI.

Figura 13 - Computador utilizado na simulação numérica.

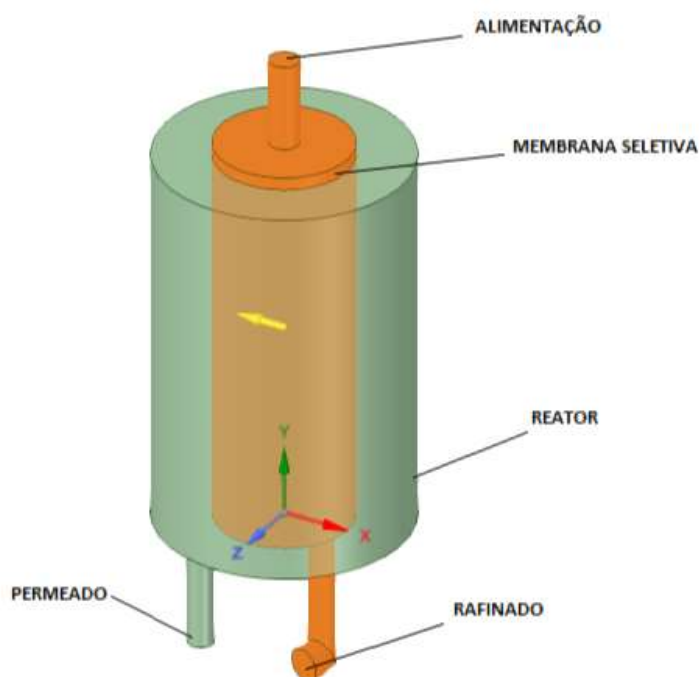


Fonte: Autor (2018).

3.2.1 Geometria

Visando o estudo fluidodinâmico de um processo combinado de reforma seca/desidroaromatização, foi utilizado uma geometria em 3D, que representa o reator. A Figura 14, ilustra o reator com membrana seletiva, que encontra-se disponível no Laboratório de Processos Catalíticos(LPC) da Universidade Federal de Pernambuco.

Figura 14 – Representação Geométrica da Modelagem do Reator de Membrana.



Fonte: Autor (2018).

3.2.2 Malha Numérica

A geometria do reator com membrana seletiva foi dividido em elementos, volumes de controle, onde são aplicadas as equações de transporte em cada um deles. É importante salientar a influência da malha numérica nos resultados, dado que a precisão da solução depende do refino da malha. Porém, o refino da malha aumenta o número de elementos, aumentando também o esforço computacional. Dessa forma, busca-se determinar uma malha que apresente uma certa qualidade dos resultados aliada a um baixo custo computacional.

Sendo assim, foram criadas 3 malhas computacionais: malha_1, malha_2 e malha_3, essas malhas foram testadas com relação a alguns parâmetros definidos por pesquisadores da metodologia CFD: *Skewness*, *Element Quality* e *Orthogonal Quality*, buscando garantir uma qualidade prévia das mesmas. Em seguida, foi realizado um teste de malha, onde foram analisadas as diferentes malhas, usando como parâmetro a concentração de CH₄ ao longo do reator, em uma reação de reforma seca em uma única etapa em regime estacionário.

Tabela 6 – Parâmetros para criação da Malha_1 do reator com Membrana.

Física preferencial	CFD
Solver preferencial	Fluent
Relevance	100
Element Midside Nodes	Dropped
Size Function	Proximity and Curvature
Relevance Center	Fine
Número de nós	257.015
Número de elementos	103.080
Refinamento	-----

Fonte: Autor (2018).

Tabela 7 – Parâmetros para criação da Malha_2 do reator com Membrana.

Física preferencial	CFD
Solver preferencial	Fluent
Relevance	100
Element Midside Nodes	Dropped
Size Function	Proximity and Curvature
Relevance Center	Fine
Número de nós	271.864
Número de elementos	143.192
Refinamento	Inflation

Fonte: Autor (2018).

Tabela 8 – Parâmetros para criação da Malha_3 do reator com Membrana.

Física preferencial	CFD
Solver preferencial	Fluent
Relevance	100
Element Midside Nodes	Dropped
Size Function	Proximity and Curvature
Relevance Center	Fine
Número de nós	303.085
Número de elementos	163.633
Refinamento	Inflation
	Sizing

Fonte: Autor (2018).

3.2.3 Processamento

Na etapa de processamento (PRÉ, SOLVER e PÓS), foram definidas as condições de operações no sistema, relativo aos parâmetros reacionais e numéricos utilizados.

3.2.3.1 Reforma Seca do Metano

Nesse tópico são abordados os parâmetros relativos a modelagem do processo de reforma seca. Inicialmente são apresentados as características do processo reacional, logo após os parâmetros numéricos. Para a reforma seca foram consideradas as seguintes reações:

- Reação Global de Reforma Seca

$$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$$
- Reação Reversa de Water Gás Shift

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$$
- Reação de Decomposição do Metano

$$\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$$

- Reação Reversa de Bourdouard



Os Parâmetros cinéticos (constantes cinéticas e de equilíbrio) foram as mesmos utilizadas por Silva (2009). As temperaturas usadas foram 873 K e 973 K. Com relação aos parâmetros numéricos, eles estão listados na tabela 9.

Tabela 9 - Parâmetros Numéricos Empregados na Reforma Seca do Metano.

Parâmetros	Método ou Valores
Regime	Transiente
Passo de Tempo	0,25 s
Nº de Iterações	20.000
Advection Scheme	High Resolution
Acoplamento Pressão-Velocidade	Second Order Upwind
Massa, Momentum e Energia	Second Order Upwind
Critério de Convergência	RMS 10^{-8}
Modelos de Turbulência	K-ε RNG SST

Fonte: Autor (2018).

3.2.3.2 Desidroaromatização do Metano

Nesse tópico são abordados os parâmetros relativos a modelagem do processo de desidroaromatização do metano. Inicialmente são apresentados as características do processo reacional, logo após os parâmetros numéricos. Para desidroaromatização do metano foram consideradas as seguintes reações:

- Reação Simplificada da Desidroaromatização do Metano



Os parâmetros cinéticos (constantes cinéticas e de equilíbrio) foram as mesmas utilizadas por Silva (2009). As temperaturas usadas foram 773 K, 823 K e 973 K. Com relação aos parâmetros numéricos, eles estão listados na tabela 10.

Tabela 10 - Parâmetros da Desidroaromatização do Metano.

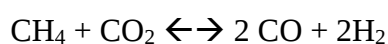
Parâmetros	Método ou Valores
Regime	Transiente
Passo de Tempo	0,2 s
Nº de Iterações	30.000
Advection Scheme	High Resolution
Acoplamento Pressão-Velocidade	Second Order Upwind
Massa, Momentum e Energia	Second Order Upwind
Critério de Convergência	RMS 10^{-8}
Modelos de Turbulência	K-ε RNG SST

Fonte: Autor (2018).

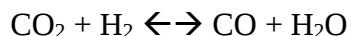
3.2.3.3 Processo Combinado de Desidroaromatização/Reforma Seca do Metano

Nesse tópico são abordados os parâmetros relativos a modelagem do processo combinado de desidroaromatização/reforma seca do metano. Inicialmente são apresentados as características do processo reacional, logo após os parâmetros numéricos. Para a reforma seca foram consideradas as seguintes reações:

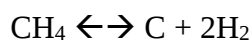
- Reação Global de Reforma Seca



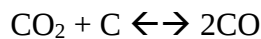
- Reação Reversa de Water Gás Shift



- Reação de Decomposição do Metano



- Reação Reversa de Bourdouard



- Reação Simplificada da Desidroaromatização do Metano



- Formação do Coque ligado ao processo de Desidroaromatização do Metano.

Os parâmetros cinéticos (constantes cinéticas e de equilíbrio) foram as mesmas utilizadas por Silva (2009). As temperaturas usadas foram 823 K e 973 K. Com relação aos parâmetros numéricos, eles estão listados na tabela 11.

Tabela 11 - Parâmetros do Processo combinado Desidroaromatização/Reforma Seca do Metano.

Parâmetros	Método ou Valores
Regime	Transiente
Passo de Tempo	0,2 s
Nº de Iterações	50.000
Advection Scheme	High Resolution
Acoplamento Pressão-Velocidade	Second Order Upwind
Massa, Momentum e Energia	Second Order Upwind
Critério de Convergência	RMS 10^{-8}
Modelos de Turbulência	K-ε RNG SST

Fonte: Autor (2018).

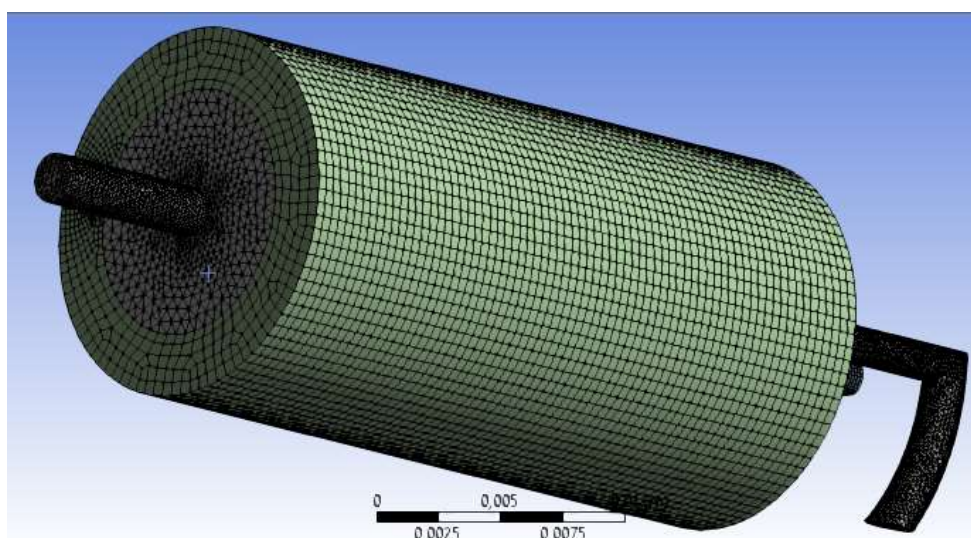
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

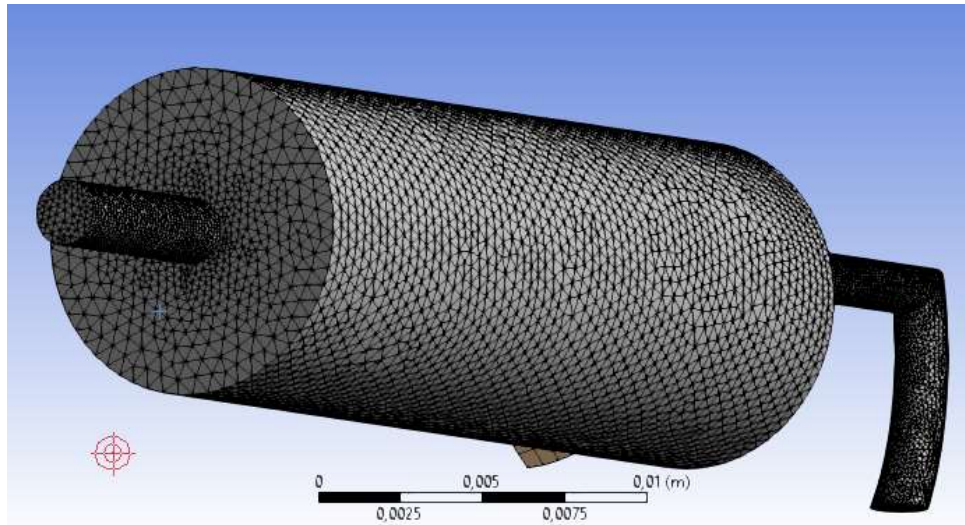
Nas próximas seções do Capítulo 5, são apresentados os resultados obtidos com o processo de simulação numérica. Inicialmente, são analisados os resultados referentes as malhas numéricas. A seguir, resultados das concentrações no processo de reforma seca do metano e desidroaromatização do metano foram interpretados e validados. Logo após, os resultados do processo combinado foram discutidos. E por fim, uma análise comparativa examinando as evoluções das conversões e dos rendimentos dos diferentes compostos envolvidos nas reações.

4.1 MALHA NUMÉRICA

A seguir, são apresentadas as malhas numéricas produzidas. A malha_1 (Figura 15) foi produzida de modo *standard*, sem nenhum tipo de refinamento. A malha_2 (Figura 16) foi produzida pelo modo *standard*, porém foi introduzido o método *inflation*, que produz uma camada de prisma na região de parede. A malha_3 (Figura 17) foi produzida pelo modo *standard*, com *inflation* e foi aplicado um refinamento nas regiões de entrada e saída.

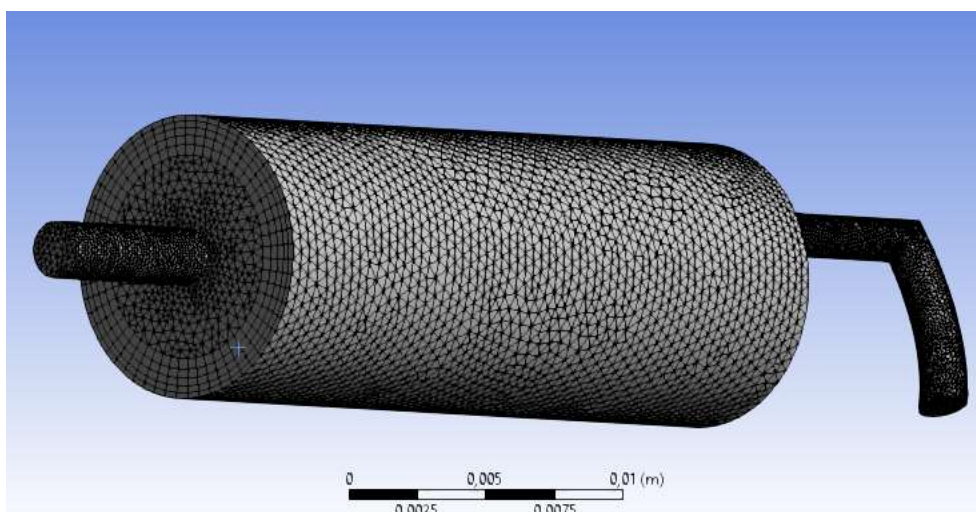
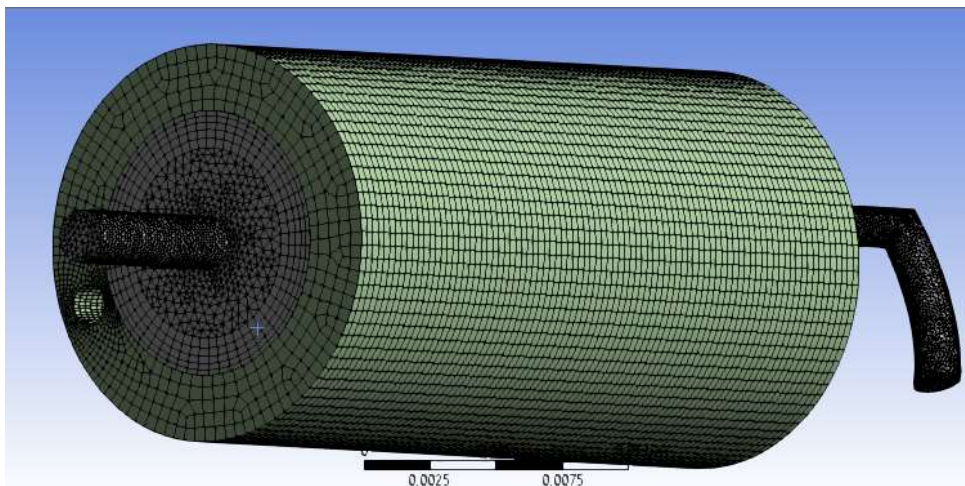
Figura 15 – Representação da Malha Numérica 1.





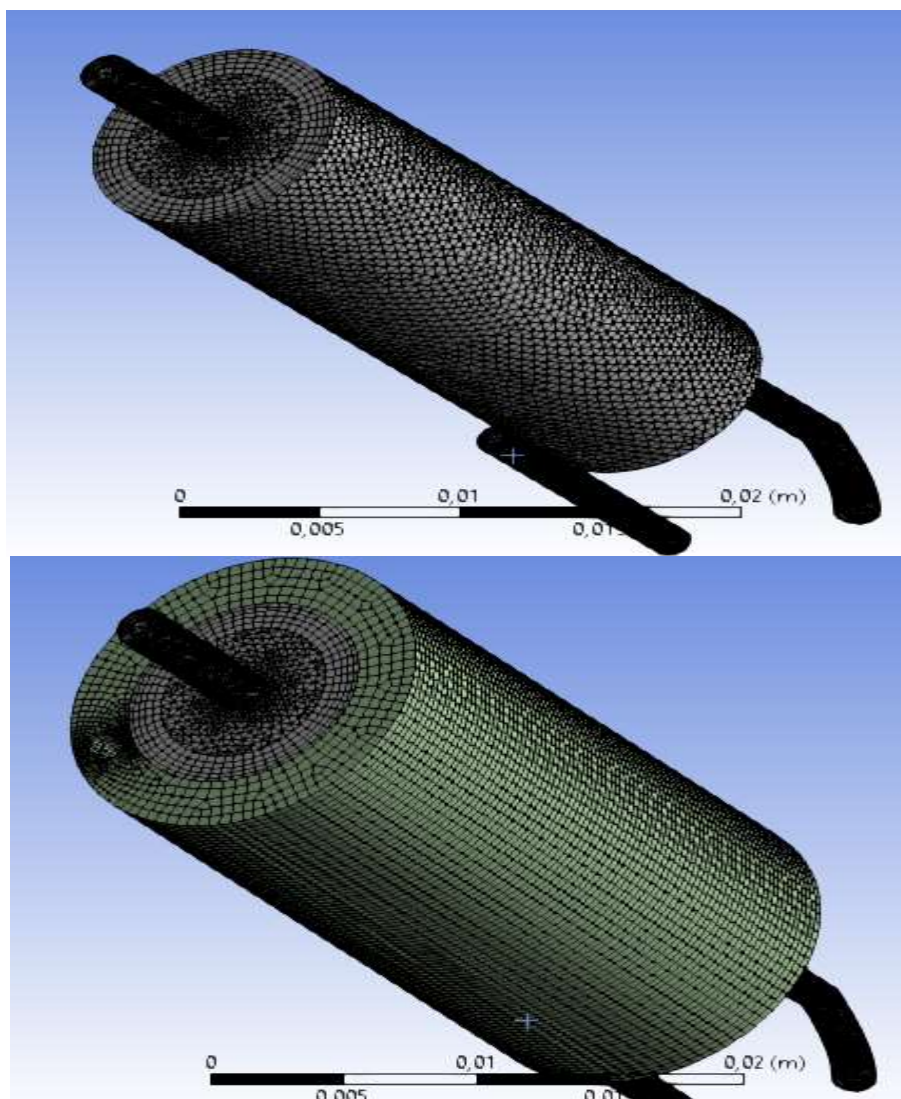
Fonte: Autor (2018).

Figura 16 – Representação da Malha Numérica 2.



Fonte: Autor (2018).

Figura 17 – Representação da Malha Numérica 3.



Fonte: Autor (2018).

Tabela 12 - Parâmetros da Malha Numérica

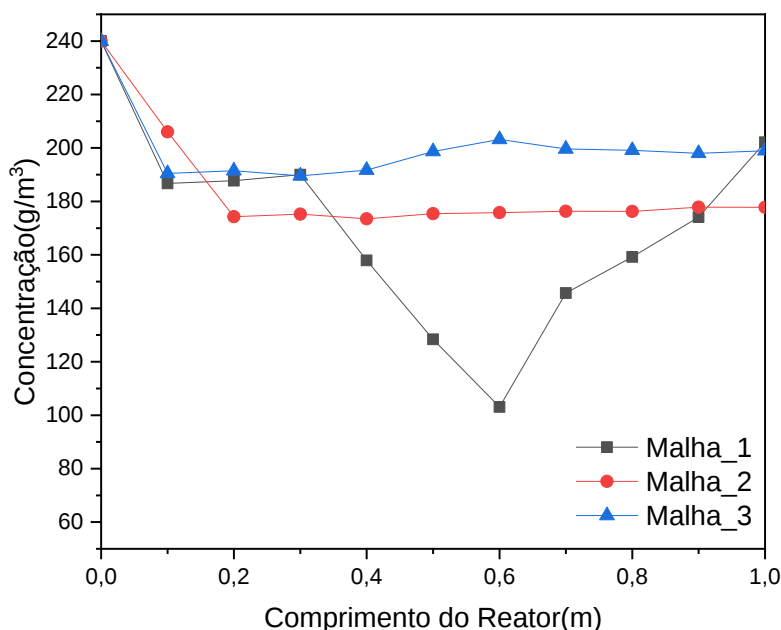
Parâmetros	Malha_1	Malha_2	Malha_3	Ideal
Nº de Elementos	103.080	143.192	163.633	-
Nº de Nós	257.015	271.864	303.085	-
Skewness Médio	$3,24 \cdot 10^{-3}$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$5,3410^{-3}$	0,0
Orthogonality Médio	0,9786	0,9997	0,9999	1,0
Element Quality Médio	0,99986	0,99996	0,99998	1,0

Fonte: Autor (2018).

Segundo as normas de utilização do fabricante do software (ANSYS), é recomendado a verificação da qualidade de alguns parâmetros relativos a malha, no caso foram analisados os parâmetros *Element Quality* médio, *Orthogonal Quality* médio e *Skewness*. Os resultados desses parâmetros e do quantitativo de elementos e nós, são apresentados na tabela 12.

Para avaliar a qualidade da malha, e garantir a independência de malha, foi realizado um teste de malha em função da concentração de metano ao longo do reator, admitindo reação em regime estacionário, única etapa, visando analisar o comportamento variacional da concentração para as diferentes malhas, que é apresentado na Figura 18.

Figura 18 – Teste de Malha.



Fonte: Autor (2018).

É possível observar a influência das malhas na concentração de CH_4 . A malha 1, apesar de ter atingido bons valores para os parâmetros *Skewness*, *Orthogonality* e *Element Quality*, apresentou uma variação considerável ao longo do reator, indicando que a utilização da mesma pode influenciar nos resultados. Dessa forma, apesar de ser a malha com menor custo computacional e com bons parâmetros, não foi usada para as simulações. Já as malhas 2 e 3, se mostraram equivalentes com relação aos parâmetros de malha e ao teste de malha. Dessa forma, a malha escolhida para as simulações foi a malha 2, devido a menor quantidade de elementos e nós, e menor custo computacional.

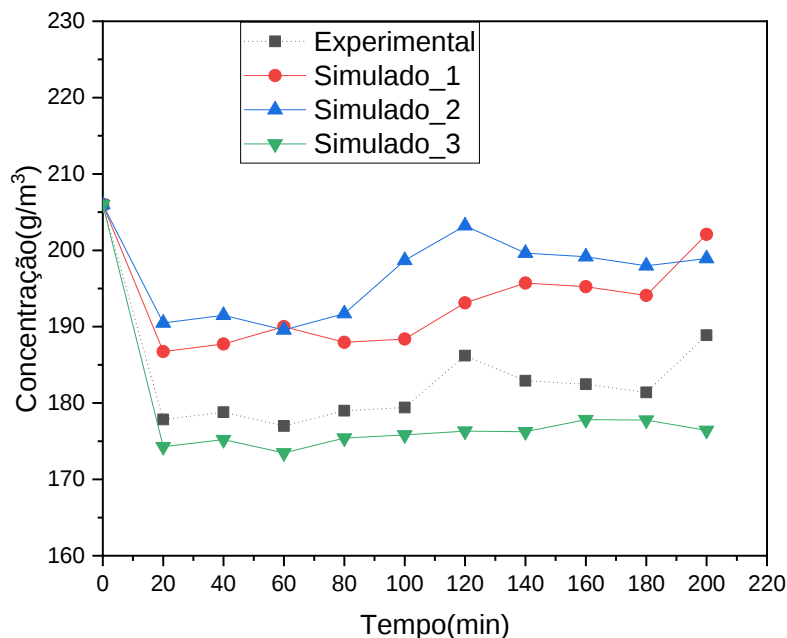
4.2 REFORMA SECA DO METANO

A seguir, são apresentados os resultados obtidos com o processo de simulação numérica da reação de reforma seca em reator de membrana nas temperaturas de 773 K, 823 K e 873 K. São apresentadas as concentrações de produtos e reagentes, na saída do reator, em função do tempo para diferentes configurações de turbulência.

4.2.1 Resultados obtidos na Temperatura de 773 K

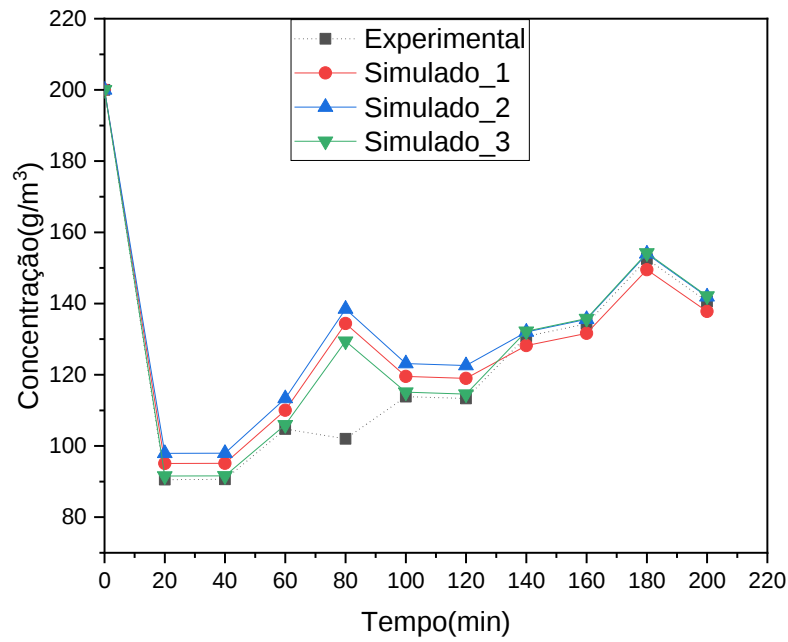
Nas Figuras 19, 20, 21, 22, 23 e 24 são apresentados os resultados para as concentrações de metano, dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono, água e carbono, respectivamente, no processo de reforma seca do metano para uma temperatura de 773 K.

Figura 19 – Concentração de CH_4 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773$ K.



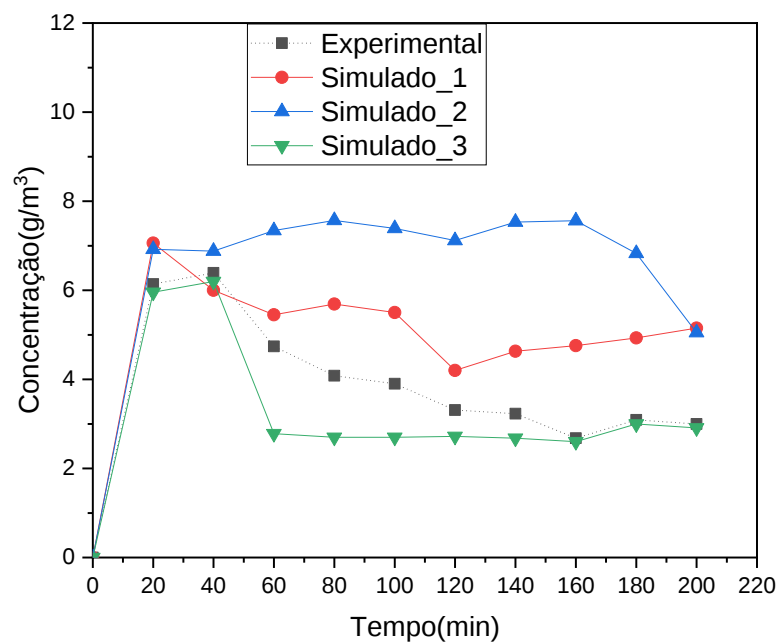
Adaptado: Silva (2009).

Figura 20 – Concentração CO_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773 \text{ K}$.



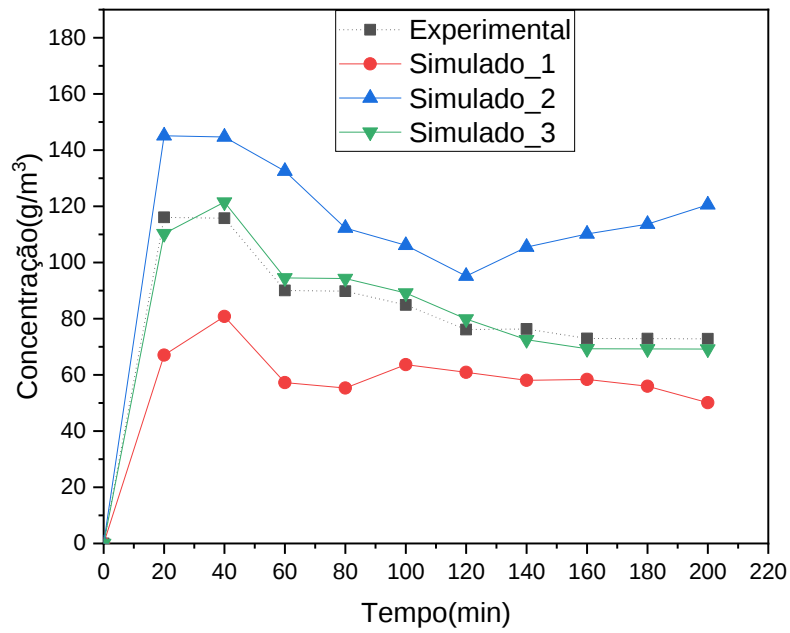
Adaptado: Silva (2009).

Figura 21 – Concentração H_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773 \text{ K}$.



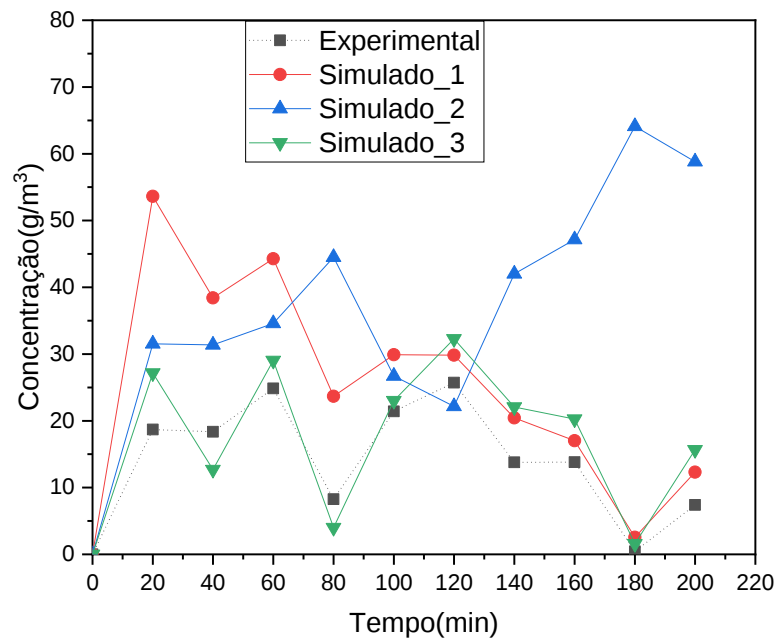
Adaptado: Silva (2009).

Figura 22 – Concentração CO em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773\text{ K}$.



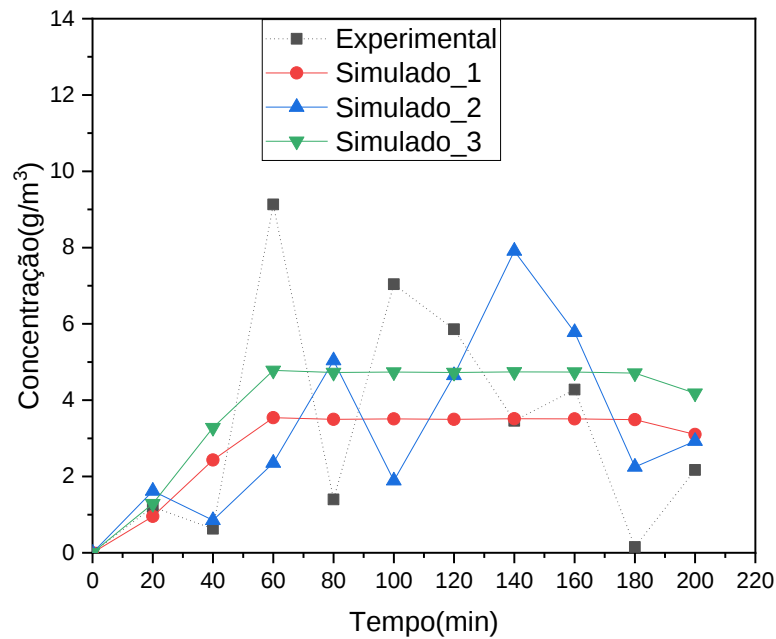
Adaptado: Silva (2009).

Figura 23 – Concentração H_2O em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773\text{ K}$.



Adaptado: Silva (2009).

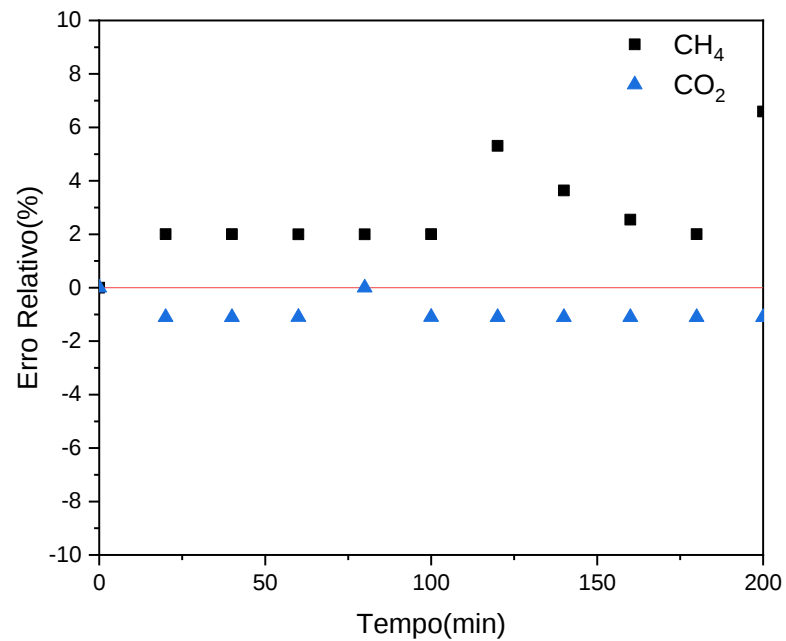
Figura 24 – Concentração C em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 773$ K.



Adaptado: Silva (2009).

De forma geral, a configuração que melhor se adequou com os dados experimentais obtidos de Silva (2009), para a temperatura $T = 773$ K, foi a simulado_3, que apresentou o erro relativo máximo de 7% para a concentração do CH_4 e de 2 % para a concentração de CO_2 , apresentados na Figura 18. Para os outros componentes, a representação não se mostrou eficiente, apresentando erros acima de 20% para todas as configurações simuladas (Apêndice A).

Figura 25 – Erro Relativo das concentrações na simulação da reforma seca do metano com $T = 773$ K.

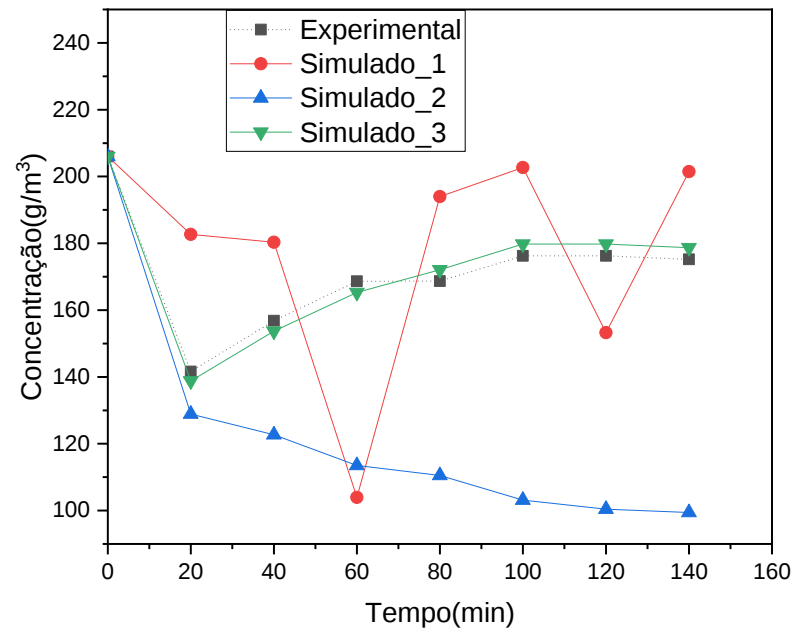


Fonte: Autor (2018).

4.2.2 Resultados Obtidos na Temperatura 823 K

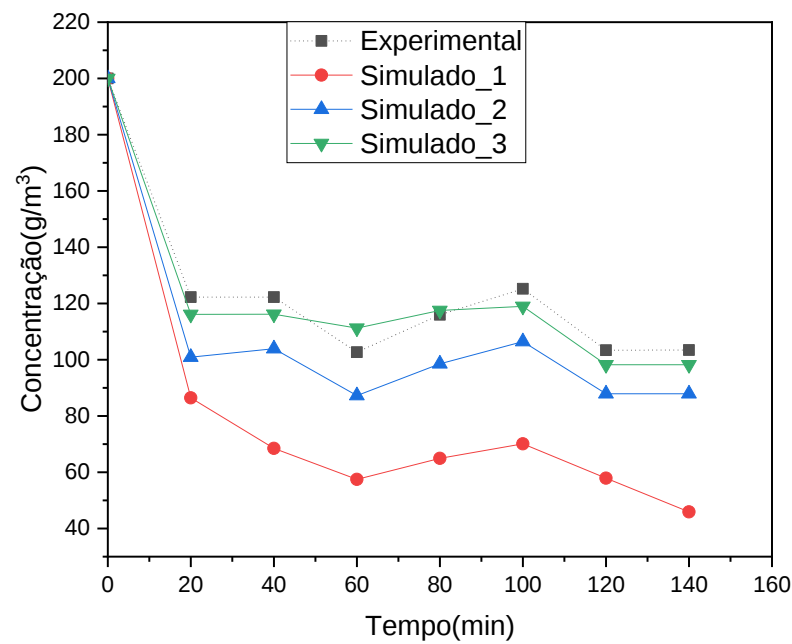
Nas Figura 26, 27, 28, 29, 30 e 31 são apresentados os resultados para as concentrações de metano, dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono, água e carbono, respectivamente, no processo de reforma seca do metano para uma temperatura 823 K.

Figura 26 – Concentração CH₄ em função do tempo no processo de reforma seca do metano para T=823 K.



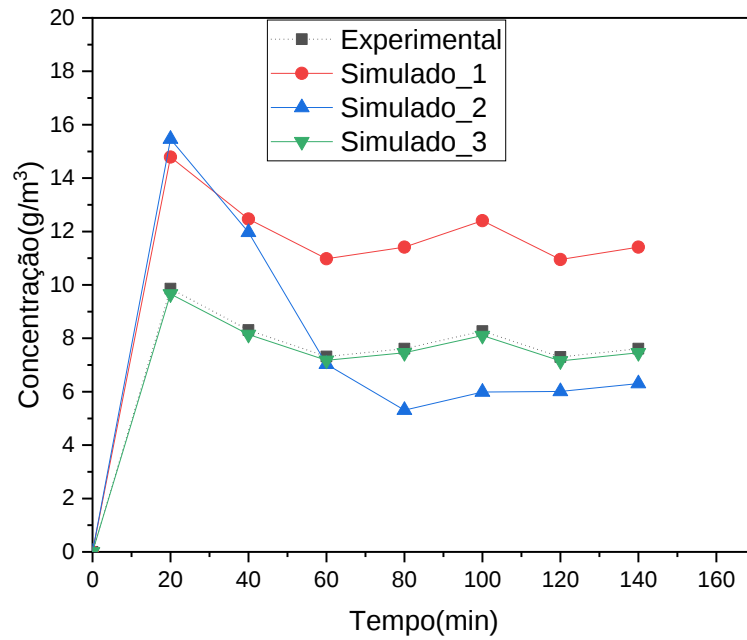
Adaptado: Silva (2009).

Figura 27 – Concentração CO₂ em função do tempo no processo de reforma seca do metano para T=823 K.



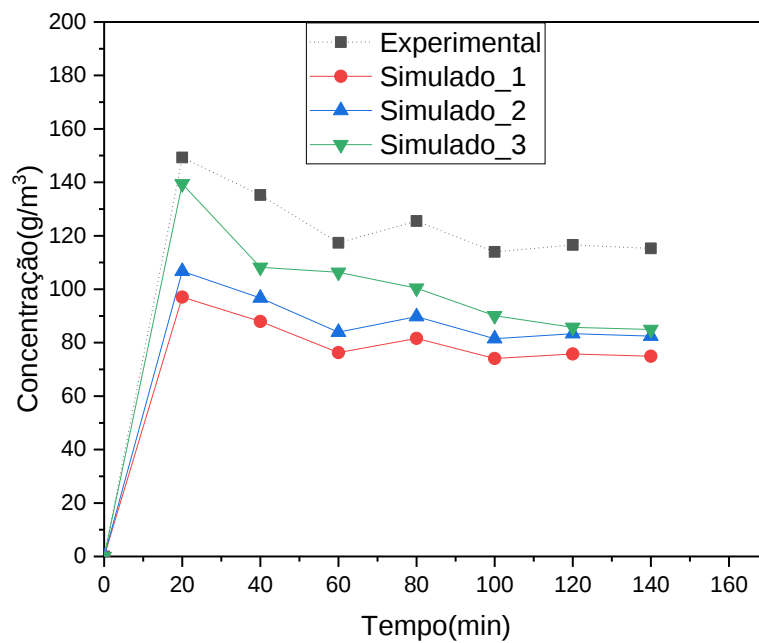
Adaptado: Silva (2009).

Figura 28 – Concentração H_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T=823\text{ K}$.



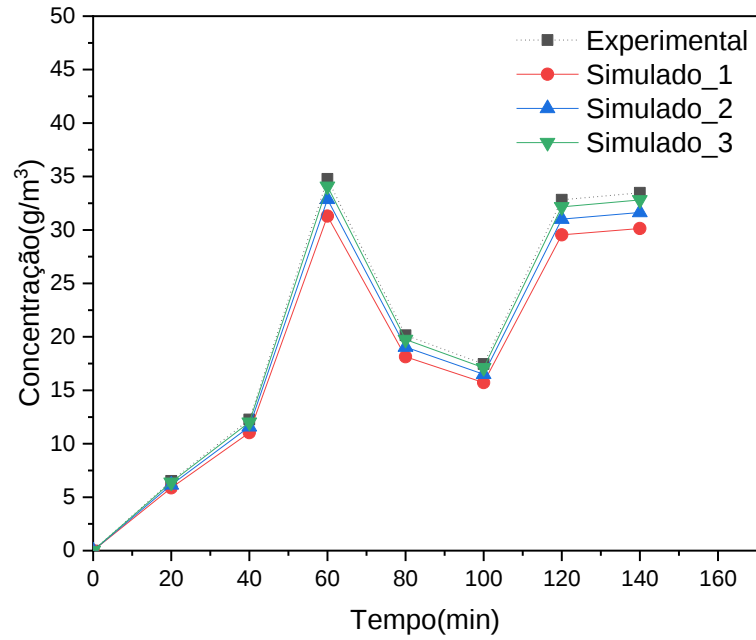
Adaptado: Silva (2009).

Figura 29 – Concentração CO em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T=823\text{ K}$.



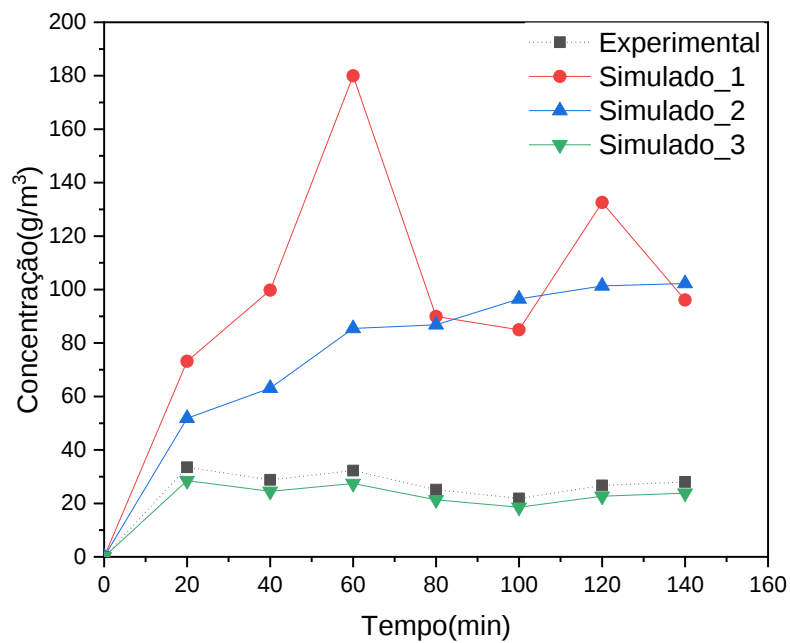
Adaptado: Silva (2009).

Figura 30 – Concentração H_2O em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T=823\text{ K}$.



Adaptado: Silva (2009).

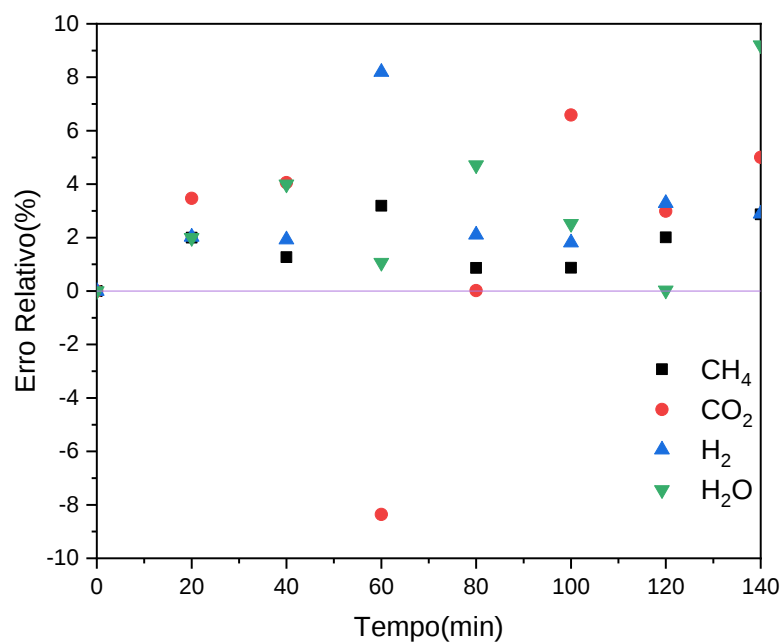
Figura 31 – Concentração C em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T=823\text{ K}$.



Adaptado: Silva (2009).

É possível observar que a configuração para a simulação 3, é a que melhor se ajusta aos dados experimentais, apresentando erros relativos menores que 10% para CH_4 , CO_2 , H_2 e H_2O (Figura 32). Para CO e C , os erros relativos ficam próximos de 20 e 15%, respectivamente. Dessa forma, fica evidente a capacidade desse tipo de configuração representar a reforma seca do metano em reator de membrana para a temperatura $T = 823 \text{ K}$.

Figura 32 – Erro Relativo das concentrações na simulação da reforma seca do metano para $T = 823 \text{ K}$.

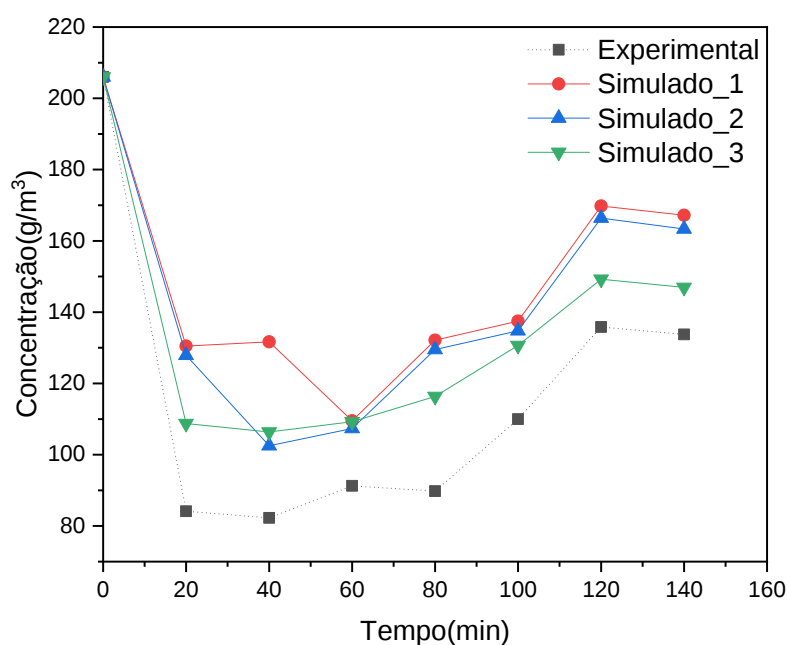


Fonte: Autor (2018).

4.2.3 Resultados obtidos na Temperatura de 873 K

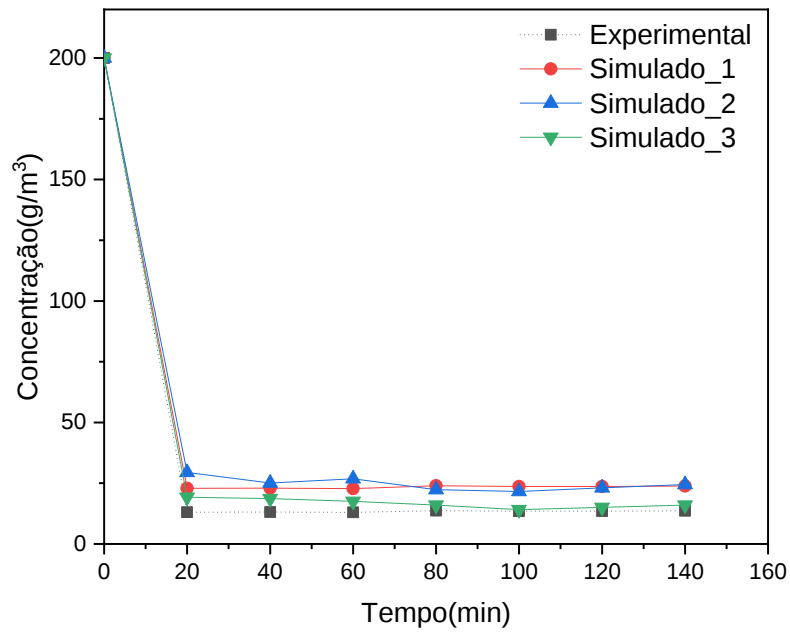
Nas figuras 33, 34, 35, 36, 37 e 38, são apresentados os resultados para as concentrações de metano, dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono, água e carbono, respectivamente, no processo de reforma seca do metano para uma temperatura de $T = 873$ K.

Figura 33 – Concentração CH_4 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873$ K.



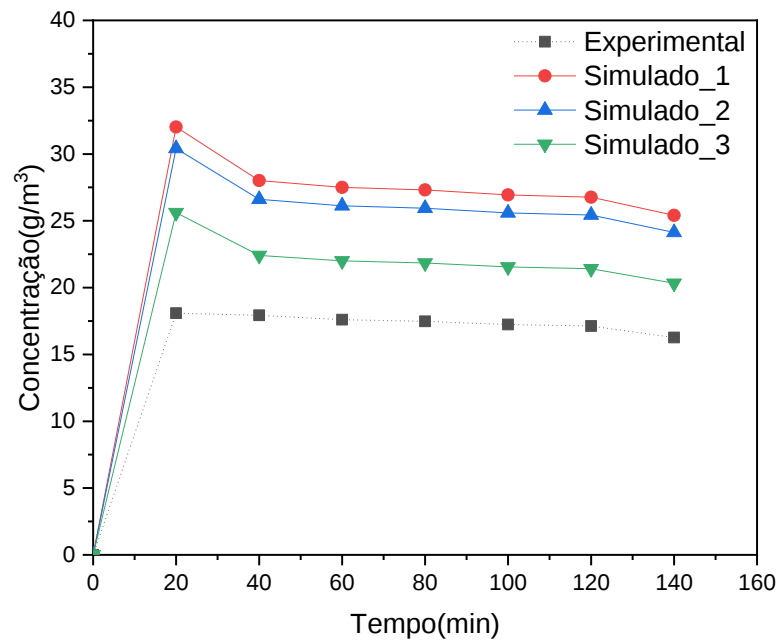
Adaptado: Silva (2009).

Figura 34 – Concentração CO_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873 \text{ K}$.



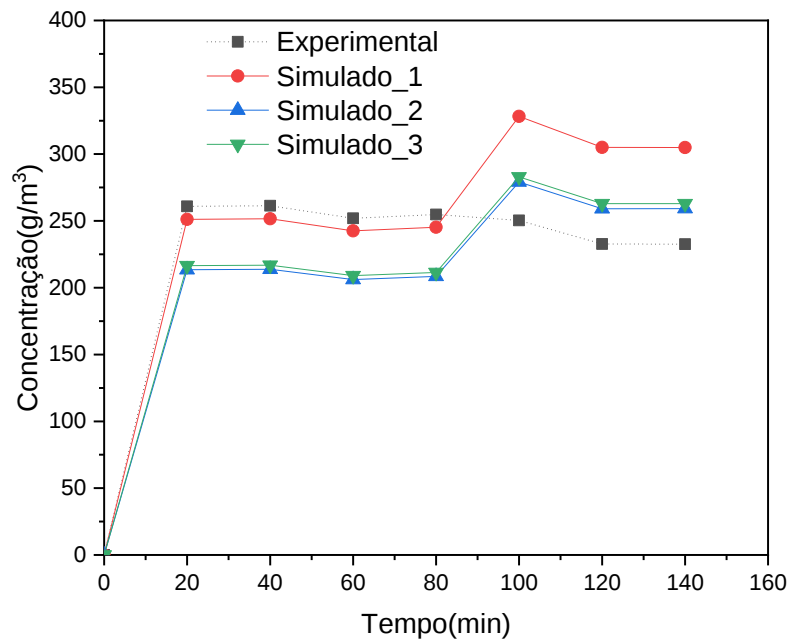
Adaptado: Silva (2009).

Figura 35 – Concentração H_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873 \text{ K}$.



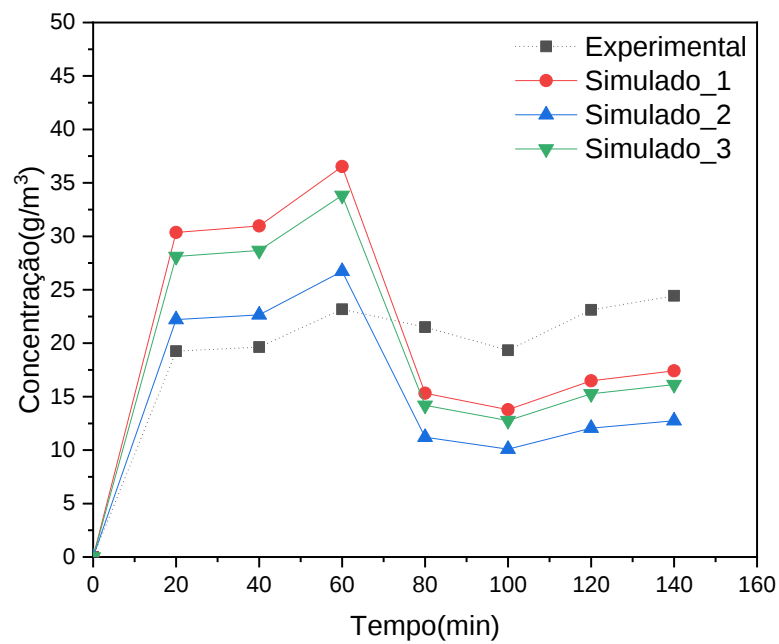
Adaptado: Silva (2009).

Figura 36 – Concentração CO em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873 \text{ K}$.



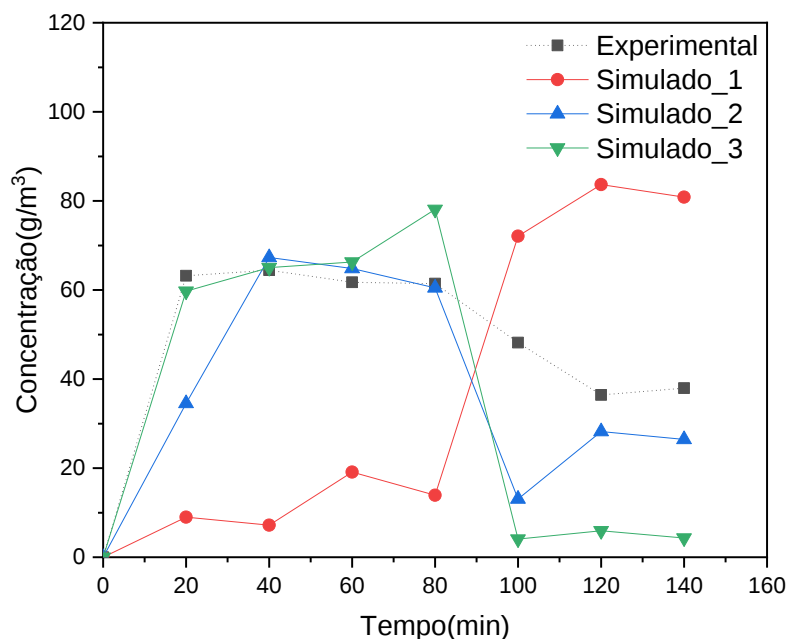
Adaptado: Silva (2009).

Figura 37 – Concentração H_2O em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873 \text{ K}$.



Adaptado: Silva (2009).

Figura 38 – Concentração C em função do tempo no processo de reforma seca do metano para $T = 873$ K.



Adaptado: Silva (2009).

Foi possível evidenciar que para a simulação a temperatura de $T = 873$ K, os resultados ficaram com uma discrepância significativa com relação aos dados experimentais. Para todos os componentes, o erro relativo foi acima de 20% (Apêndice A) independente do modelo numérico escolhida.

Dessa forma, fica evidente que o melhor modelo numérico aplicado ao processo de reforma seca, foi a configuração do simulado 3, com temperatura de $T = 823$ K. É importante lembrar que essa configuração utiliza o modelo SST para turbulência, que trata regiões de camada limite e/ou de grandes gradientes, com maior qualidade devido a sua natureza híbrida. Ou seja, na região de permeação o tratamento aplicado pelo SST é mais eficiente, trazendo uma melhor representação do fenômeno que os outros modelos.

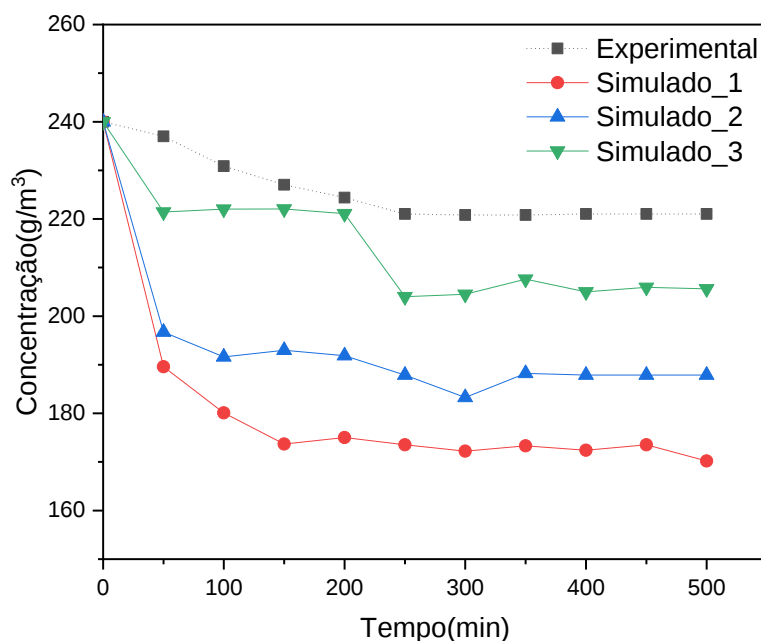
4.3 DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO

A seguir, são apresentados os resultados obtidos com o processo de simulação numérica da reação de desidroaromatização do metano em reator de membrana nas temperaturas de 873 K e 973 K. São apresentadas as concentrações de produtos e reagentes, na saída do reator, em função do tempo para diferentes configurações de turbulência.

4.3.1 Resultados obtidos na Temperatura de 873 K

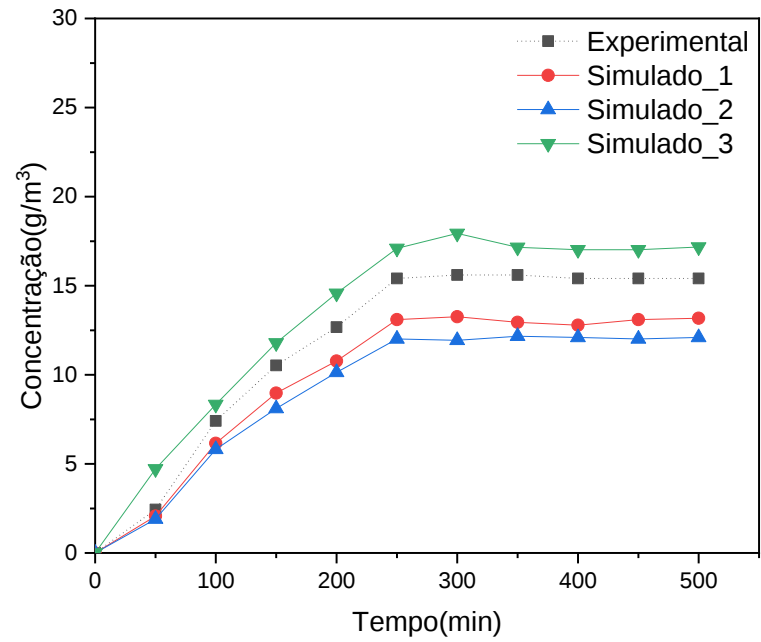
Nas Figura 39, 40 e 41, são apresentados os resultados para as concentrações de metano, benzeno e hidrogênio, respectivamente, no processo de desidroaromatização do metano para uma temperatura de $T = 873$ K.

Figura 39 – Concentração CH_4 em função do tempo no processo de Desidroaromatização do Metano.



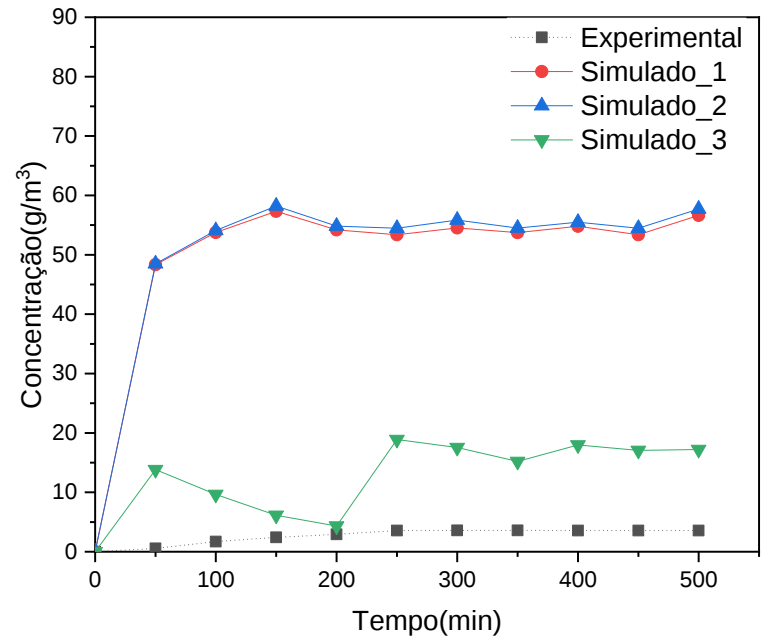
Fonte: Autor (2018).

Figura 40 – Concentração C_6H_6 em função do tempo no processo de Desidroaromatização do Metano.



Fonte: Autor (2018).

Figura 41 – Concentração H_2 em função do tempo no processo de Desidroaromatização do Metano.



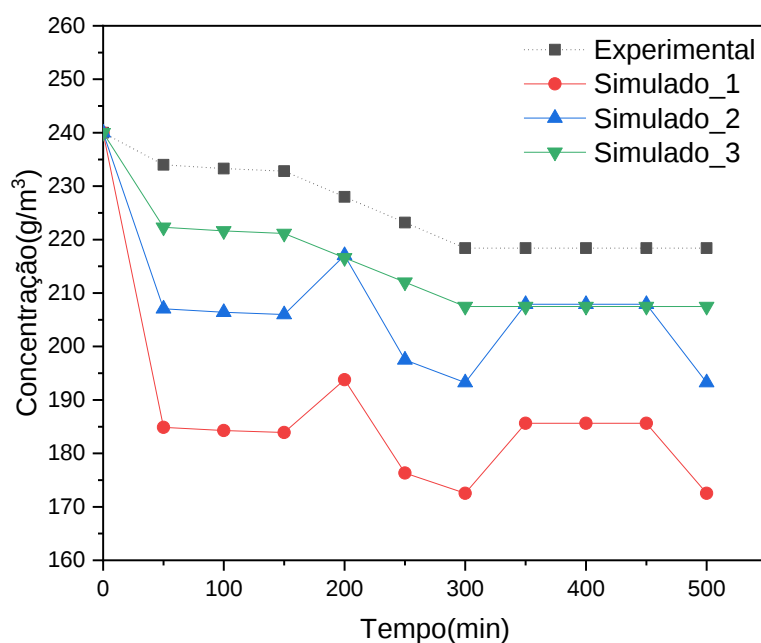
Fonte: Autor (2018).

É possível observar que a configuração para a temperatura de 873 K, não foi possível obter uma boa adequação dos dados simulados com os experimentais, devido principalmente a baixa temperatura que limita termodinamicamente a reação, e as combinações dos modelos não conseguem representar com boa qualidade.

4.3.2 Resultados obtidos na Temperatura de 973 K

Nas Figuras 42, 43 e 44, são apresentados os resultados para as concentrações de metano, benzeno e hidrogênio, respectivamente, no processo de desidroaromatização do metano para uma temperatura de $T = 973$ K.

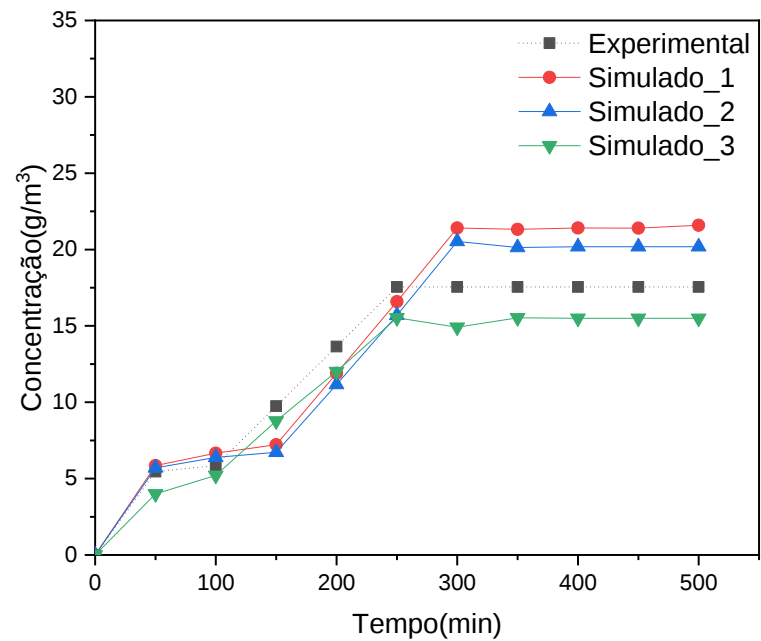
Figura 42 – Concentração CH_4 em função do tempo no processo de Desidroaromatização do Metano.



Fonte: Autor (2018).

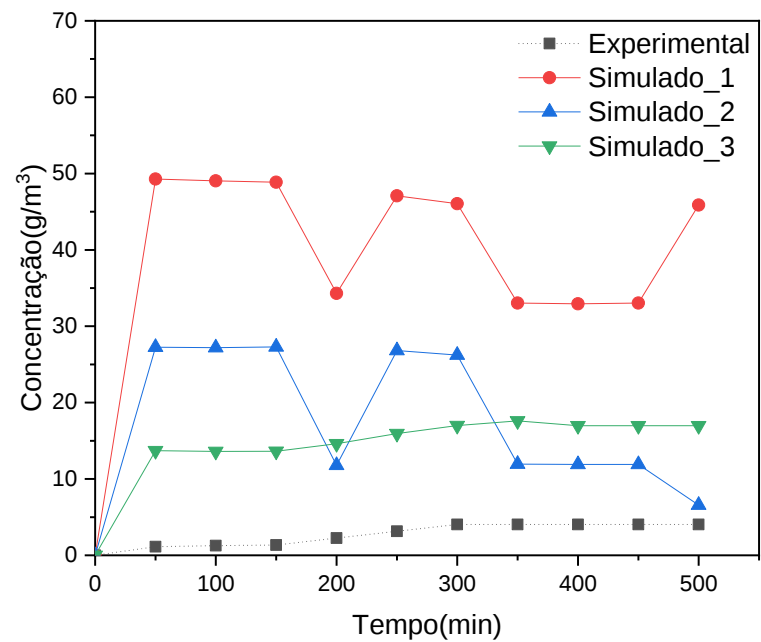
Para a condição de temperatura de 973 K, os modelos, principalmente o simulado_3, consegue apresentar resultados próximos aos experimentais. É importante ressaltar a boa previsibilidade com relação ao C_6H_6 (Figura 43) e CH_4 (Figura 42), que apresentam erros relativos menores que 10%. Dessa forma, o processo combinado (DAM + RSM), também será analisado na temperatura de 973 K.

Figura 43 – Concentração C_6H_6 em função do tempo no processo de Desidroaromatização do Metano.



Fonte: Autor (2018).

Figura 44 – Concentração H_2 em função do tempo no processo de Desidroaromatização do metano.

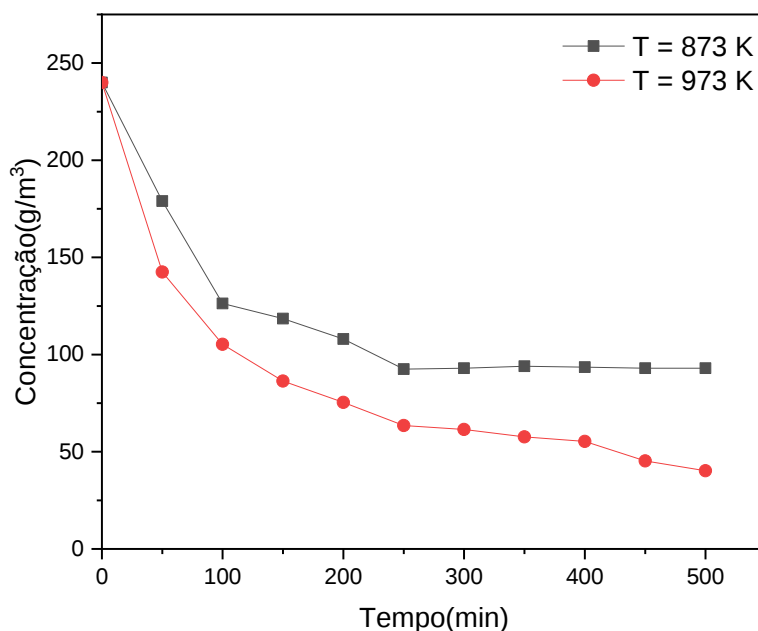


Fonte: Autor (2018).

4.4 PROCESSO COMBINADO REFORMA SECA / DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO

A seguir, são apresentados os resultados obtidos com o processo de modelagem numérica da reação de reforma seca e desidroaromatização do metano em reator de membrana nas temperaturas de 823 K e 973 K. São apresentadas as concentrações de produtos e reagentes, na saída do reator, em função do tempo.

Figura 45 – Concentração CH_4 em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.

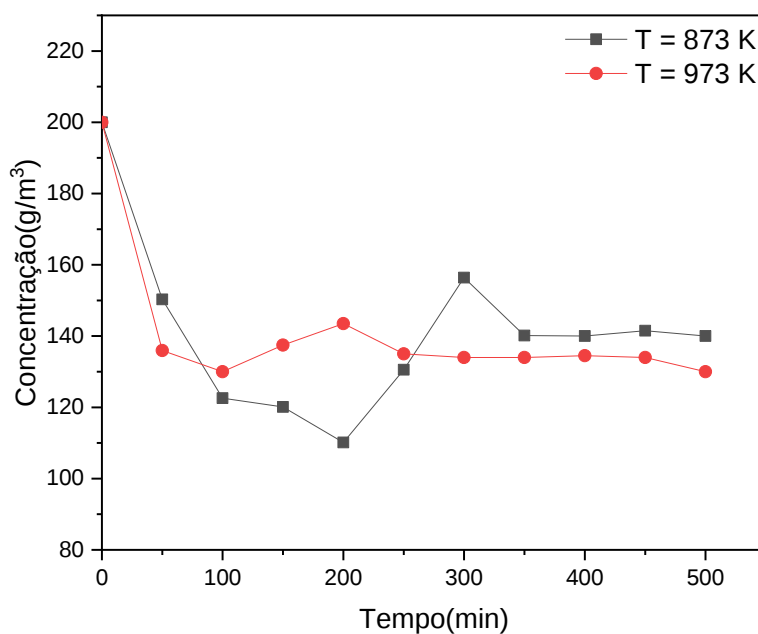


Fonte: Autor (2018).

Na Figura 45, é possível observar a evolução do consumo de metano no processo, que próximo ao tempo de 250 minutos, praticamente estabiliza para ambas as temperaturas. Para a maior temperatura, $T = 973 \text{ K}$, ocorre maior consumo de metano, evidenciando o caráter endotérmico das reações de consumo do mesmo. Com relação ao CO_2 , Figura 46, evidencia-se um rápido processo de consumo do mesmo para ambas as temperaturas, em torno de 50 minutos, e praticamente estabiliza. Isso se deve principalmente a formação de CO a partir da reação reversa de gás shift que consome boa parte desse reagente no início do processo. Outro

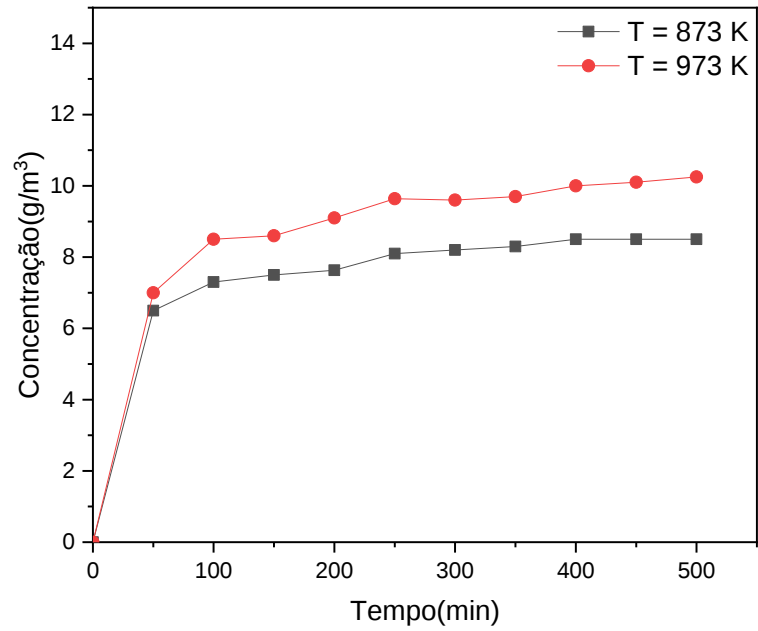
ponto importante para ser analisado, é observar a interferência desse CO_2 na produção de aromáticos. Segundo Maciel (2012), a alimentação de CO_2 durante o processo, facilita a ocorrência de desidroaromatização do metano, indicando a produção de acetileno, que é conhecidamente um intermediário da formação de aromáticos. O não consumo de boa parte desse CO_2 , indica que para novas análises pode-se estudar mecanismos para facilitar consumo desse insumo, e constatar o possível aumento na produção de aromáticos.

Figura 46 – Concentração CO_2 em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.



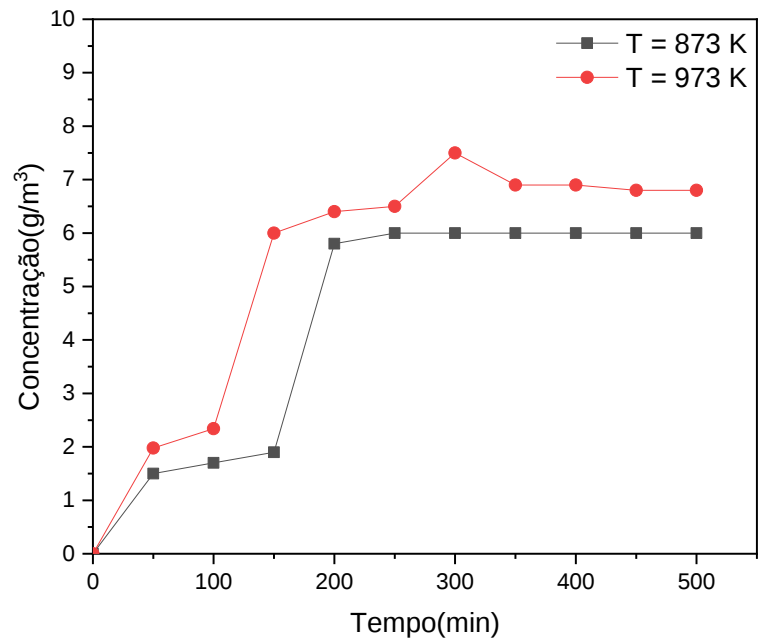
Fonte: Autor (2018).

Figura 47 – Concentração H_2 em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.



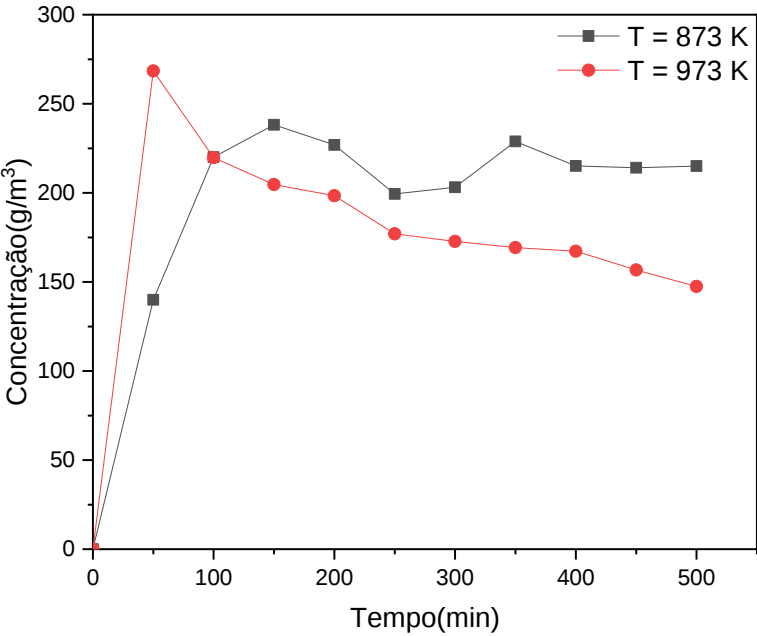
Fonte: Autor (2018).

Figura 48 – Concentração C_6H_6 em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.



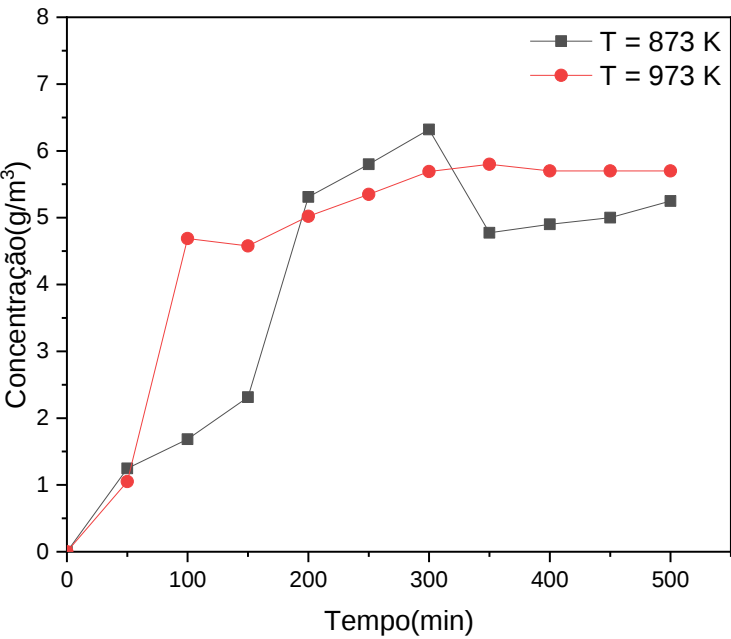
Fonte: Autor (2018).

Figura 49 – Concentração CO em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.



Fonte: Autor (2018).

Figura 50 – Concentração C em função do tempo no processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana.



Fonte: Autor (2018).

Analisando a produção de hidrogênio, Figura 47, ela ocorre de modo considerável até o tempo de 100 minutos, estabilizando por volta de $t = 400$ minutos. Para a maior temperatura, $T=973$ K, observa-se uma concentração próxima de $10,0 \text{ g/m}^3$. Para a temperatura $T = 823$ K, uma concentração em volta de $8,0 \text{ g/m}^3$, ou seja, uma maior formação de H_2 em maiores temperaturas, principalmente devido as reações de formação do H_2 em ambos os processos, reforma seca e desidroaromatização do metano serem endotérmicos. Outro ponto importante é a questão da difusão do hidrogênio pela membrana, que favorece sua produção. Comparando com os processos individuais, temos a indicação de que o processo combinado a $T = 823$ K, produzirá concentrações de mesma ordem, porém com outros benefícios como a diminuição do depósito de carbono. Já para $T=973$ K, teremos um aumento de 20% na concentração de H_2 dos efluentes do reator.

Em relação a produção de aromáticos, no caso do trabalho benzeno, ocorre praticamente até $t = 200$ minutos, estabilizando logo após. Isso foi observado por Queipo (2009), onde foi analisado a produtividade de C_6H_6 para diferentes tamanhos de partículas de catalisador em função do tempo, observando uma estabilização dessa produtividade por volta de 240 minutos. Obteve-se concentrações de C_6H_6 de 6 g/m^3 e 7 g/m^3 para as temperaturas de 823 K e 973 K, respectivamente. É importante salientar a maior concentração para processos a maiores temperaturas, amplamente comentado nesse trabalho. Comparando com o processo individual de desidroaromatização, o processo combinado (DAM + RSM), atingiu concentrações menores que a obtida por desidroaromatização do metano individual, porém em um tempo menor. Outro ponto que pode ter influenciado na produção de C_6H_6 , é a possível influência da formação de H_2 por reforma. Segundo Queipo (2009), quando co-alimentado com CH_4 , em alto teor, o hidrogênio pode reprimir a formação de aromáticos

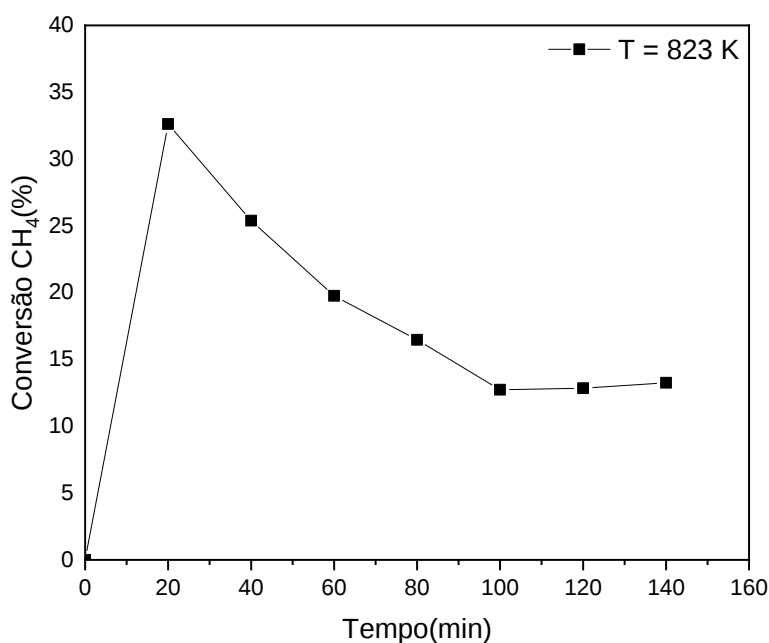
Para a produção de CO, Figura 49, observa-se uma variação considerável até $t=100$ minutos, região onde ocorre variação considerável da concentração de CO_2 , sendo para $T = 823$ K, observam-se concentrações entre 200 e 250 g/m^3 , e para $T = 973$ K, concentrações entre 150 e 200 g/m^3 , corroborando com o caráter exotérmico da reação reversa de gás shift. Comparando com a reforma seca do metano a 823 K, que tinha uma concentração média entre 110 e 150 g/m^3 , é possível constatar uma maior produção de CO em processo combinado com reator de membrana, indicando benefícios para o processo, pois a produção de CO está intimamente ligada aos processos de produção de hidrogênio e limpeza do catalisador pelo consumo de carbono depositado pela reação reversa de Bourdouard.

Com relação a análise do carbono depositado, Figura 50, ocorre uma diminuição substancial do mesmo em processo combinado, onde atinge valores em torno de $15,0 \text{ g/m}^3$ já próximo de $t = 200$ minutos. Sendo assim, é possível observar uma manutenção da concentração de carbono depositado no processo combinado próximo ao valor de carbono depositado pela reforma seca do metano de forma individual, ou seja, indicando que o processo combinado deve reduzir a dupla contribuição para a formação de coque, para a contribuição da ordem da reforma seca individual.

4.5 EVOLUÇÕES DA CONVERSÃO DO METANO NOS PROCESSOS DE RSM, DAM E PROCESSO COMBINADO DAM+RSM

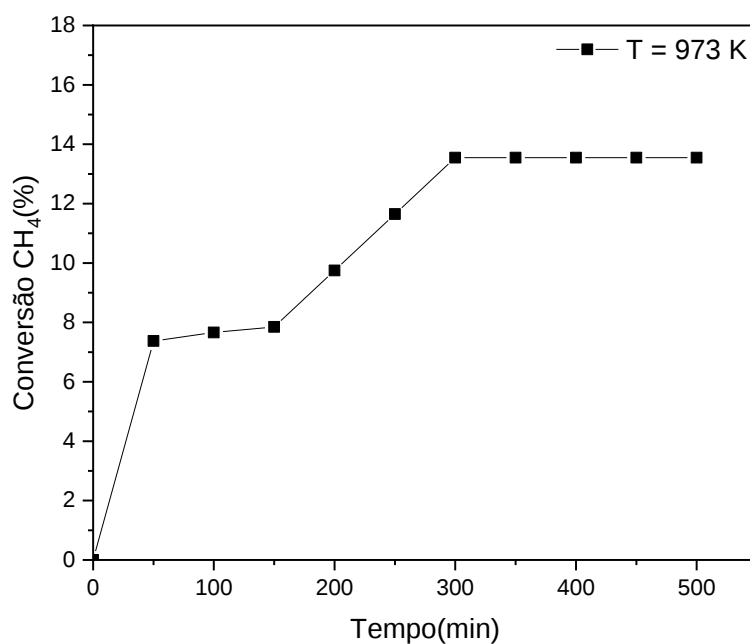
A seguir, são apresentados os resultados dos valores das conversões do metano para os processos de reforma seca e desidroaromatização do metano de forma individual, e depois os resultados do processo combinado nas temperaturas de 873 K e 973 K.

Figura 51 – Conversão de CH_4 em função do tempo no processo de reforma seca do metano.



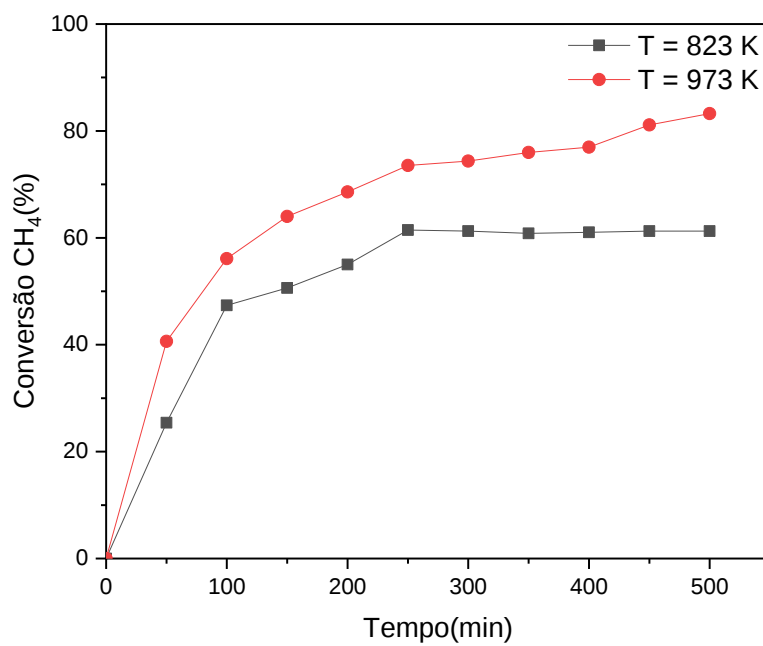
Fonte: Autor (2018).

Figura 52 – Conversão de CH_4 em função do tempo no processo de desidroaromatização do metano.



Fonte: Autor (2018).

Figura 53 – Conversão de CH_4 em função do tempo no processo combinado desidroaromatização/ reforma seca do metano.



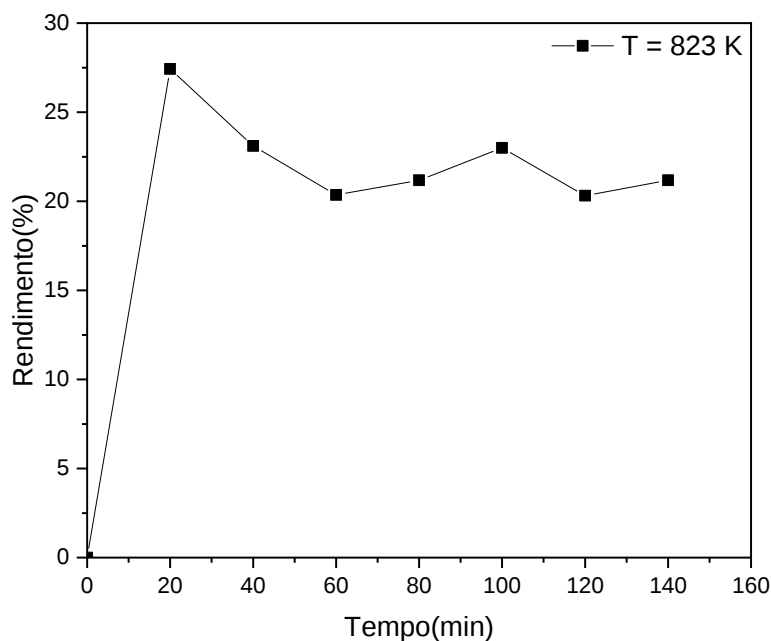
Fonte: Autor (2018).

É possível observar a conversão do metano nas diferentes situações. Na 1ª situação, reforma seca do metano (Figura 51), foram atingidos valores próximos ao de Silva (2009), que para a $T = 823\text{ K}$ obteve uma conversão máxima de 33%, mantendo-se em patamares de 14% no estado estacionário, enquanto que o obtido pela simulação numérica foi de 32%, e de 12,5% no estado estacionário. Com relação a 2ª situação, desidroaromatização do metano (Figura 52), foi obtido uma conversão próxima de 14%, lembrando que a conversão de equilíbrio da DAM é de 15% para $T = 973\text{ K}$. Por último, se observa a conversão do metano para o processo combinado, é possível confirmar que é bem próximo ao observado na literatura.

4.6 EVOLUÇÕES DOS RENDIMENTOS DE HIDROGÊNIO NOS PROCESSOS DE RSM, DAM E PROCESSO COMBINADO DAM+RSM

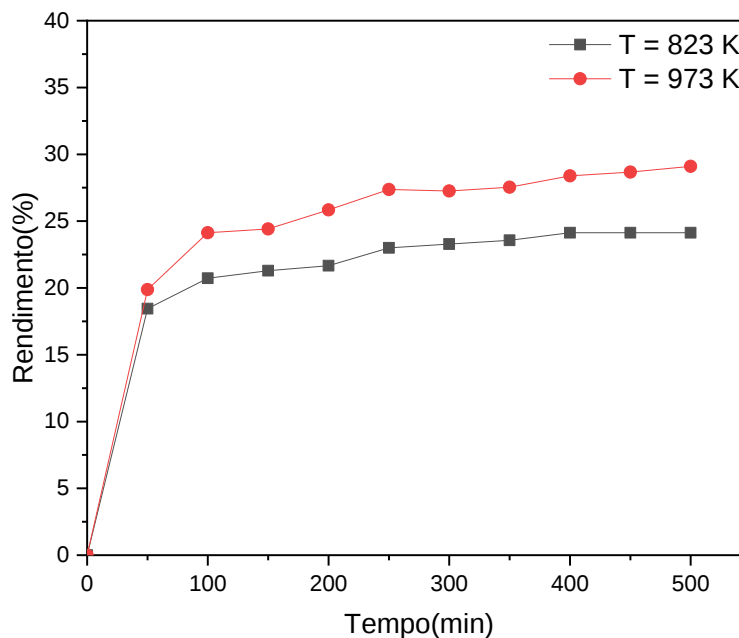
A seguir, são apresentados os resultados obtidos com o rendimento de hidrogênio no processo de modelagem numérica da reação de reforma seca e desidroaromatização/ reforma seca do metano em reator de membrana. É possível observar um maior rendimento do processo combinado frente ao processo individual.

Figura 54 – Rendimento de H_2 em função do tempo no processo de reforma seca do metano.



Fonte: Autor (2018).

Figura 55 – Rendimento de H_2 em função do tempo no processo combinado de desidroaromatização/reforma seca do metano.



Fonte: Autor (2018).

Analizando as figuras 54 e 55, pode-se confirmar que o processo combinado DAM + RSM, apresenta um rendimento próximo ao processo de RSM na temperatura de 823 K. Analisando apenas a reforma seca, Silva (2009) atingiu um rendimento máximo de 28% e estabilizando em 21%, enquanto que a simulação do processo de RSM apresentou máximo de rendimento de 27,5% e estabilizou em 22,5%, na temperatura de 823 K.

Já o processo combinado, atingiu um patamar um pouco maior, devido principalmente ao efeito da temperatura, como citado por Pacifico (2004). Porém era esperado essa pequena variação no rendimento de hidrogênio, devido seu consumo ser maior no próximo combinado, principalmente na ação de limpeza do catalisador.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A seguir, são apresentadas as conclusões do trabalho e perspectivas para trabalhos futuros.

5.1 CONCLUSÕES

Visando o desenvolvimento do processo combinado de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator com membrana seletiva de hidrogênio, o presente trabalho promoveu estudos na área de simulação numérica desse processo, buscando oferecer resultados prévios do processo. Vale salientar que na literatura dificilmente se encontra simulações de reações combinadas pela complexidade de realizar esse processo numericamente. Além do mais, os resultados apresentados aqui, servirão de parâmetro inicial para novas tentativas de modelagem do processo.

Dessa forma, foram obtidos os seguintes resultados:

- Foi possível modelar o processo de reforma seca do metano, considerando $T = 873\text{K}$, com um erro máximo de 8% entre concentrações de reagentes e produtos dos dados simulados comparados com os dados experimentais;
- Para todas as temperaturas, o modelo de turbulência que apresentou os melhores resultados foi o SST;
- Foi modelar o processo de desidroaromatização do metano, considerando $T = 973\text{K}$, com um erro máximo de 11% entre concentrações de reagentes e produtos dos dados simulados comparados com os dados estimados pela literatura;
- Foi possível modelar o processo combinado reforma seca/desidroaromatização do metano para as temperaturas de $T = 873\text{ K}$ e $T = 973\text{ K}$, fornecendo concentrações de reagentes e produtos com o tempo;
- Foram realizadas análises da conversão de metano e rendimento de hidrogênio.

5.2 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Visando melhorias do processo de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana, algumas sugestões são colocadas a seguir para dar continuidade aos trabalhos de pesquisa iniciados nessa tese de doutorado:

- ✓ Validar o processo combinado de desidroaromatização/reforma seca do metano em reator de membrana, através dos futuros dados gerados na planta existente no laboratório de processos catalíticos da UFPE;
- ✓ Analisar o processo de desidroaromatização do metano de forma mais representativa, com relação as etapas e subetapas de produção de aromáticos;
- ✓ Simular situações de indução de reações;
- ✓ Realizar uma análise paramétrica do reator de membrana;
- ✓ Simular o processo combinado usando a sorção de CO₂ pela membrana.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S.Z.; DUPONT, V.; MAHMUD, T. **Modelling of H₂ production in a packed bed reactor via sorption enhanced steam methane reforming process**. International Journal of Hydrogen Energy, v. 42, p. 18910-18921, 2017.
- ALENCAR, H. S. **Estudo da Termo-Aerodinâmica de Câmaras de Combustão para Turbina à Gás: Aplicação ao caso de Micro Turbinas**. Tese de Doutorado. Itajubá, MG: UNIFEI, 2007.
- ANSYS COMPANY. **FLUENT Solver Theory Manual**. Oxfordshire: FLUENT, 2014.
- ANSYS COMPANY. **CFD Solver Theory Manual**. Oxfordshire: CFX, 2015.
- ARAÚJO, P. J. P. **Modelagem e simulação de um reator com leito fixo catalítico envolto em membrana permseletiva**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Campinas, SP: UNICAMP, 2007.
- BASTOS, J. C. S.; **Simulação do Escoamento Gás-Sólido em um Duto Cilíndrico Vertical em Leito Fluidizado Rápido aplicando a técnica CFD**. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP, 2005.
- BERNARDES, C. J. **Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Uberlândia, MG: UFU, 2013.
- BINELI, A. R. R. **Simulação Numérica CFD no Processo de Têmpera**. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP, 2009.
- BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena**. New York: JohnWiley & Sons, LTC, 2004.
- CAVALCANTI FILHO, V.O. **Estudo da reação de desidro-aromatização não oxidativa do metano em reator de leito fixo diferencial com catalisador Ru-Mo/HZSM-5**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Recife, PE: UFPE, 2007.
- CFD-online. **Informações sobre CFD**. Disponível em: <<http://www.cfd-online.com> >. Acesso em: 06 de março de 2017.
- CGEE. **Hidrogênio energético no Brasil: subsídios para políticas de competitividade, 2010-2025**; Tecnologias críticas e sensíveis em setores prioritários. Brasília: DF: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2010.
- CHIUTA, S.; EVERSON, R.C.; NEOMAGUS, H.W.J.P.; BESSARABOV, D.G.

Hydrogen production from ammonia decomposition over a commercial Ru/Al₂O₃ catalyst in a microchannel reactor: Experimental validation and CFD simulation. International Journal Hydrogen Energy, v. 41, p. 3774-3785, 2016.

CORREDOR, C.E.; CHITTA, P.; DEO, M. **Membrane reactor system model for gas conversion to benzene.** Fuel, v.179, p.202-209,2019.

DAVIDSON, L.; **An Introduction to Turbulence Models.** Publication nº 97/2, Department of Thermo and Fluid Dynamics, Chalmers University of Technology, Goteborg, Suécia, 48 p, 2003.

DIAS, D. B. **Avaliação de Técnicas de Fluidodinâmica Computacional em Ciclones.** Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: Unicamp, 2009.

DI CARLO, A.; ALOISI, I.; JAND, N.; STENDARDO, S.; FOSCOLO, P. U. **Sorption enhanced steam methane reforming on catalyst-sorbent bifunctional particles: A CFD fluidized bed reactor model.** Chemical Engineering Science, v.173, p. 428-442, 2017.

DECKER, R. K. **Modelagem e Simulação Tridimensional Transiente do Escoamento Gás-Sólido.** Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: Unicamp, 2003.

EPPINGER, T.; WEHINGER, G. D.; JURTZ, N.; AGLAVE, R.; KRAUME, M. **A numerical optimization study on the catalytic dry reforming of methane in a spatially resolved fixed-bed reactor.** Chemical Engineering Research and Design, v. 115, p. 374-381, 2016.

FARIVAR, F. **CFD simulation and development of an improved photoelectrochemical reactor for H₂ production.** International Journal Hydrogen Energy, v. 41, p. 882-888, 2016.

FORTUNA, A. O., **Técnicas Computacionais para Dinâmica dos Fluidos: Conceitos Básicos e Aplicações;** Editora as Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.

FREITAS, A. C. D. **Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer-Tropsch.** 2012. Dissertação (Mestrado) – Campinas, SP: UNICAMP, 2012.

GAS NET. **Apresenta informações técnicas referentes ao gás natural.** Publicado em: 2008. Disponível em: <<http://www.gasnet.com.br>>. Acesso em: 02 novembro de 2016.

GHASEMZADEH, K.; ANDALIB, E; BASILE, A.; **Evaluation of dense Pd-Ag membrane reactor performance during methanol steam reforming in comparison with autothermal reforming using CFD analysis.** Hydrogen Energy, v. 41, p. 8745- 8754. 2016.

HERCE, C.; CORTÉS, C.; STENDARDO, S. **Computationally efficient CFD model for scale-up of bubbling fluidized bed reactors applied to sorption enhanced steam methane reforming.** Fuel Processing Technology, v.167, p. 747-761, 2017.

HLA, S.S.; MORPETH, L.D.; DOLAN, M.D. **Modelling and experimental studies of a water-gas shift catalytic membrane reactor.** Chemical Engineering Journal, v.276, p.289-302, 2015.

ILIUTA, M.C; ILIUTA, I.; GRANDJEAN, B.P.A.; LARACHI, F. **Methane Nonoxidative Aromatization over Ru-Mo/HZSM-5 in a membrane catalyst reactor**. Ind.Eng.Chem.Res, 41,2371-2378.2002b.

IULIANELLI, A.; MANZOLINI, G.; DE FALCO, A.; CAMPANARI, S.; LONGO, T.; LIGUORI, S.; **H₂ production by low pressure methane steam reforming in a Pd-Ag membrane reactor over a Ni-based catalyst: Experimental and modeling**. Hydrogen Energy, v.35, p. 11514-11524, 2010.

JULIÁN, I.; J. Herguido, J.; Menéndez, M. **Gas permeation effect on the Two-Section Two-Zone Fluidized Bed Membrane Reactor (TS-TZFBMR) fluid dynamics: A CFD simulation study**. Chemical Engineering Journal, v.100, p.145-158, 2015.

LARACHI, F.; HASSANI, H. O.; ILIUTA, M. C.; GRANDJEAN, P.H. **Ru-Mo/HZSM-5 catalyzed methane aromatization in membrane reactors**. Ind.Eng.Chem.Res, v. 41, p. 2371-2378, 2002.

MALISKA, C. R., **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2004.

MOURA, N. R.; **Simulação Fluidodinâmica Computacional de Desempenho de um Impelidor de um Compressor Centrífugo**. Dissertação de Mestrado. Rio de Janeiro, RJ: COPPE/UFRJ, 2008.

NALLASAMY, M., **Turbulence models and their applications to the prediction of internal flow: a review**. In: Computers & Fluids, 15, 151-194, 1987.

NAVARRO, Fredy Antonio Cabrales. **Análise da Influência de Impelidores Laterais no Tempo de Mistura em Tanques de Estocagem de Diesel com o Uso da Fluidodinâmica Computacional**. Dissertação de Mestrado. Campinas, SP: UNICAMP, 2011.

PACÍFICO J. A. **Cinética do processo de reforma catalítica do metano com dióxido de carbon. Aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**. 2004. Dissertação (Mestrado) – Recife, PE: UFPE, 2004.

PACIONI, T. R. **Obtenção de gás de síntese por meio da gaseificação de resíduos agroindustriais com vapor de água**. 2017. Tese (Doutorado) – Florianópolis, SC: UFSC, 2017.

PORCIÚNCULA, C.B. **Simulação fluidodinâmica computacional de processos de separação por membranas**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Porto Alegre, RS: UFRS, 2007.

POSSANI, G. **Modelagem e simulação de um reator catalítico de membrana inerte permseletiva a hidrogênio com transferência de calor e massa**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Campinas, SP: UNICAMP, 2011.

QUEIPO, C. A. **Estudo da desidroaromatização de metano sobre catalisadores de molibdênio suportados em HZSM-5**.2008. Tese (Doutorado) – Rio de Janeiro, RJ – COPPE/UFRJ, 2008.

RIVAL, O.; GRANDJEAN.B.P.A.; GUY.C.; SAYARIA.A.; LARACHI.F. **Oxygen-Free Methane Aromatization in a catalytic Membrane Reactor**. Ind.Eng.Chem, 40, 2212-2219,2001.

SAID, S.A.M.; SIMAKOV, D.S.A.; MOKHEIMER, E.M.A.; HABIB, M.A.; AHMED, S.; WASEEUDDIN, M.; LESHKOV, Y.R. **Computational fluid dynamics study of hydrogen generation by low temperature methane reforming in a membrane reactor**. International Journal Hydrogen Energy, v. 40, p. 3158-3169, 2015.

SANT'ANNA, M.C.S. **Simulação hidrodinâmica de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante**. 2015. Tese (Doutorado) – Recife, PE: UFPE, 2015.

SILVA, F.S.A. **Avaliação do processo de reforma seca do metano em reator de membrana**. 2009. Dissertação (Mestrado) – Recife, PE: UFPE, 2009.

SILVA, F.S.A. **Caracterização operacional do reator gás-sólido de leito fluidizado e aplicação a processo catalítico de reforma do metano com dióxido de carbono**. 2013. Tese (Doutorado) – Recife, PE: UFPE, 2013.

SILVA, L.C. **Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Uberlândia, MG: UFU, 2008.

SMITH, B.R.J.; MURUGANANDAM, L.; SHEKHAR, M.S. **CFD analysis of low temperature water gas shift reactor**. Computers & Chemical Engineering, v. 35, p. 2646-2652, 2011.

VERSTEEG, K. H.; MALALASEKERA, W. **Computational Fluid Dynamics**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. v. 27.

TOPALIDIS, A., PETRAKIS, D.E., LADAVOS, A., LOUKATZIKOU, L., POMONIS,P.J..A **kinetic study of methane and carbon dioxide interconversion over 0.3,31%Pt/SrTiO3 catalysts**. Catalysis today.239-241.2007.

TRAN, A.; AGUIRRE, A.; DURAND, H.; CROSE, M.; CHRISTOFIDES, P. D. **CFD modeling of a industrial-scale steam methane reforming furnace**. Chemical Engineering Science, v.171, p. 576-598, 2017.

ZHU, Y.; N. AL-EBBINI, N.; HENNEY, R.; BARAT, R.; “**Extension to multiple temperatures of a three-reaction global kinetic model for methane dehydroaromatization**”. Proceedings of the combustion institute, v. 36, 2018.

ZHU, H.; KEE, R.J.; KARAKAYA, C.; **Process intensification in the catalytic conversion of natural gas to fuels and chemicals**. Proceedings of combustion institute, v. 36, p.51-76, 2017.

WEHINGER, G. D; EPPINGER, T.; KRAUME, M.; **Detailed numerical simulations of catalytic fixed-bed reactors: Heterogeneous dry reforming of methane**. Chemical Engineering Science, v.122, p. 197-209, 2015

APÊNDICE A – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO PARA T = 773 K

TEMPO (min)	CH4ex	CH4_s1	CH4_s2	CH4_s3
0	206	206	206	206
20	177,85	186,74	190,48	174,29
40	178,8	187,74	191,5	175,22
60	177	190	189,57	173,46
80	179	187,95	191,71	175,42
100	179,41	188,38	198,69	175,82
120	186,2	193,11	203,22	176,32
140	182,91	195,71	199,63	176,25
160	182,47	195,24	199,15	177,82
180	181,39	194,09	197,97	177,76
200	188,87	202,1	198,93	176,42

TEMPO (min)	CO2ex p	CO2_s1	CO2_s2	CO2_s3
0	200	200	200	200
20	90,55	95,08	97,93	91,55
40	90,61	95,14	97,99	91,61
60	104,78	110,02	113,32	105,93
80	102	134,4	138,48	129,41
100	113,86	119,55	123,14	115,11
120	113,33	118,99	122,57	114,58
140	130,79	128,174 2	132,02	132,23
160	134,32	131,63	135,58	135,8
180	152,53	149,48	153,96	154,21
200	140,58	137,77	141,9	142,13

TEMPO (min)	H2exp	H2_s1	H2_s2	H2_s3
0	0	0	0	0
20	6,14	7,061	6,91978	5,9558
40	6,39	6	6,88	6,1983
60	4,74	5,451	7,34	2,78
80	4,08	5,692	7,57	2,7
100	3,9	5,5	7,39	2,7
120	3,31	4,2	7,116	2,72
140	3,23	4,631	7,53	2,68

160	2,68	4,758	7,563	2,5996
180	3,09	4,9302	6,83	2,9973
200	3	5,151	5,04798	2,91

TEMPO (min)	COexp	CO_s1	CO_s2	CO_s3
0	0	0	0	0
20	116,09	67,0675	145,112 5	110,285 5
40	115,74	80,805	144,675	121,527
60	90,03	57,2435	132,535 7	94,5315
80	89,79	55,3104	112,237 5	94,2795
100	84,9	63,675	106,125	89,145
120	76,11	60,888	95,1375	79,9155
140	76,37	58,069	105,462	72,5515
160	72,97	58,376	110,157	69,3215
180	72,92	55,978	113,634	69,274
200	72,86	50,1	120,54	69,217

TEMPO (min)	H2Oexp	H2O_s1	H2O_s2	H2O_s3
0	0	0	0	0
20	18,7	53,6285	31,53	27,1621 5
40	18,37	38,414	31,37	12,6928 5
60	24,86	44,2745	34,59	29,0481 5
80	8,26	23,6776	44,51	3,9955
100	21,42	29,915	26,705	23,0165
120	25,72	29,842	22,16	32,2695
140	13,78	20,4338	42,023	22,0773
160	13,81	17,016	47,163	20,2504
180	0,46	2,5618	64,114	1,5772
200	7,4	12,309	58,82	15,668

TEMPO (min)	Cexp	C_s1	C_s2	C_s3
0	0	0	0	0
20	1,2	0,953	1,62	1,28655
40	0,63	2,431	0,8505	3,28185

60	9,13	3,541	2,354	4,78035
80	1,4	3,5	5,041	4,725
100	7,04	3,51	1,89	4,7385
120	5,86	3,5	4,651	4,725
140	3,46	3,512	7,911	4,7412
160	4,28	3,51	5,778	4,7385
180	0,15	3,49	2,25	4,7115
200	2,17	3,1	2,9295	4,185

APÊNDICE B – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO PARA T = 823 K.

TEMPO (min)	CH4e	CH4s1	CH4s2	CH4s3
0	206	206	206	206
20	141,63	182,67	128,8833	138,7974
40	156,82	180,343	122,71	153,6836
60	168,66	103,959	113,48	165,2868
80	168,7	194,005	110,517	172,074
100	176,26	202,699	103,11	179,7852
120	176,26	153,246	100,3966	179,7852
140	175,2	201,48	99,43	178,704

TEMPO (min)	CO2e	CO2s1	CO2s2	CO2s3
0	200	200	200	200
20	122,24	86,445	100,904	116,128
40	122,27	68,4712	103,9295	116,1565
60	102,67	57,4952	87,2695	111,25
80	115,95	64,932	98,5575	117,54
100	125,24	70,1344	106,454	118,978
120	103,41	57,9096	87,8985	98,2395
140	103,42	45,9152	87,907	98,249

TEMPO (min)	H2e	H2s1	H2s2	H2s3
0	0	0	0	0
20	9,86	14,79	15,46	9,6628
40	8,31	12,465	11,97	8,1438
60	7,32	10,98	7,0272	7,1736
80	7,61	11,415	5,3067	7,4578
100	8,27	12,405	5,986	8,1046
120	7,3	10,95	6,008	7,154
140	7,61	11,415	6,3051	7,4578

TEMPO (min)	COe	COs1	COs2	COs3
0	0	0	0	0
20	149,28	97,032	106,7352	139,424
40	135,26	87,919	96,7109	108,208
60	117,35	76,2775	83,90525	106,359
80	125,53	81,5945	89,75395	100,424

100	113,96	74,074	81,4814	90,124
120	116,56	75,764	83,3404	85,764
140	115,3	74,945	82,4395	84,945

TEMPO (min)	H2Oe	H2Os1	H2Os2	H2Os3
0	0	0	0	0
20	6,52	5,868	6,1614	6,3896
40	12,26	11,034	11,5857	12,0148
60	34,78	31,302	32,8671	34,0844
80	20,15	18,135	19,04175	19,747
100	17,46	15,714	16,4997	17,1108
120	32,82	29,538	31,0149	32,1636
140	33,48	30,132	31,6386	32,8104

TEMPO (min)	Ce	Cs1	Cs2	Cs3
0	0	0	0	0
20	33,53	73,19	51,85	28,5005
40	28,82	99,77	63,09	24,497
60	32,27	179,98	85,45	27,4295
80	25,12	89,92	86,82	21,352
100	21,87	84,97	96,47	18,5895
120	26,71	132,59	101,34	22,7035
140	28,04	96,11	102,28	23,834

APÊNDICE C – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE REFORMA SECA DO METANO PARA T = 873 K.

TEMPO (min)	CH ₄ e	CH ₄ s1	CH ₄ s2	CH ₄ s3
0	206	206	206	206
20	84,15	130,5	127,89	108,76
40	82,26	131,689	102,5	106,354
60	91,27	109,524	107,3335	109,259
80	89,8	132,153	129,5099	116,1625
100	110	137,5	134,75	130,637
120	135,83	169,7875	166,3918	149,2432
140	133,77	167,2125	163,8683	146,9798

TEMPO (min)	CO ₂ e	CO ₂ s1	CO ₂ s2	CO ₂ s3
0	200	200	200	200
20	13,09	22,9075	29,42343	19,231
40	13,12	22,96	25,103	18,6589
60	13,02	22,785	26,83467	17,539
80	13,7	23,975	22,321	16
100	13,5	23,625	21,63267	14,139
120	13,5	23,625	23,08617	15,089
140	13,63	23,8525	24,48	16

TEMPO (min)	H ₂ e	H ₂ s1	H ₂ s2	H ₂ s3
0	0	0	0	0
20	9,86	14,79	15,46	9,6628
40	8,31	12,465	11,97	8,1438
60	7,32	10,98	7,0272	7,1736
80	7,61	11,415	5,3067	7,4578
100	8,27	12,405	5,986	8,1046
120	7,3	10,95	6,008	7,154
140	7,61	11,415	6,3051	7,4578

TEMPO (min)	COe	COs1	COs2	COs3
0	0	0	0	0
20	149,28	97,032	106,7352	139,424
40	135,26	87,919	96,7109	108,208

60	117,35	76,2775	83,90525	106,359
80	125,53	81,5945	89,75395	100,424
100	113,96	74,074	81,4814	90,124
120	116,56	75,764	83,3404	85,764
140	115,3	74,945	82,4395	84,945

TEMPO (min)	H2Oe	H2Os1	H2Os2	H2Os3
0	0	0	0	0
20	6,52	5,868	6,1614	6,3896
40	12,26	11,034	11,5857	12,0148
60	34,78	31,302	32,8671	34,0844
80	20,15	18,135	19,04175	19,747
100	17,46	15,714	16,4997	17,1108
120	32,82	29,538	31,0149	32,1636
140	33,48	30,132	31,6386	32,8104

TEMPO (min)	Ce	Cs1	Cs2	Cs3
0	0	0	0	0
20	33,53			28,5005
40	28,82			24,497
60	32,27			27,4295
80	25,12			21,352
100	21,87			18,5895
120	26,71			22,7035
140	28,04			23,834

APÊNDICE D – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO PARA T = 873 K.

CH₄					
Tempo (min)	EXP	S_1	S_2	S_3	
0	240		240	240	240
50	237		189,6	196,71	221,45
100	230,88		180,0864	191,6304	222,02
150	227,04		173,6856	192,984	222,0656
200	224,4		175,032	191,862	221,09
250	221,04		173,5164	187,884	204
300	220,8		172,224	183,264	204,51
350	220,8		173,328	188,232	207,63
400	221,04		172,4112	187,884	205
450	221,04		173,5164	187,884	205,92
500	221,04		170,2008	187,884	205,6204
C₆H₆					
Tempo (min)	EXP	S_1	S_2	S_3	
0		0	0	0	0
50		2,4375	2,071875	1,90125	4,7178
100		7,41	6,1503	5,81685	8,33625
150		10,53	8,976825	8,1081	11,7936
200		12,675	10,77375	10,14	14,57625
250		15,405	13,09425	12,0159	17,09955
300		15,6	13,26	11,934	17,94
350		15,6	12,948	12,168	17,16
400		15,405	12,78615	12,092925	17,022525
450		15,405	13,09425	12,0159	17,022525
500		15,405	13,171275	12,092925	17,176575
H₂					
Tempo (min)	EXP	S_1	S_2	S_3	
0		0	0	0	0
50		0,5625	48,3281	48,4987	13,8322
100		1,71	53,7633	54,09675	9,64375
150		2,43	57,3375	58,2063	6,1408
200		2,925	54,194	54,828	4,3375
250		3,555	53,389	54,4677	18,90045
300		3,6	54,516	55,842	17,55

350	3,6	53,724	54,504	15,21
400	3,555	54,8026	55,4959	17,9774
450	3,555	53,389	54,4677	17,0574
500	3,555	56,6279	57,7062	17,203

APÊNDICE E – CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO DO METANO PARA T = 973 K.

CH₄				
Tempo (min)	EXP	SIM_1	SIM_2	SIM_3
0	240	240	240	240
50	234	184,86	207,0432	222,3
100	233,28	184,2912	206,406	221,616
150	232,8	183,912	205,981	221,16
200	228	193,8	217,056	216,6
250	223,2	176,328	197,487	212,04
300	218,4	172,536	193,24	207,48
350	218,4	185,64	207,9168	207,48
400	218,4	185,64	207,9168	207,48
450	218,4	185,64	207,9168	207,48
500	218,4	172,536	193,24032	207,48
C₆H₆				
Tempo (min)	EXP	SIM_1	SIM_2	SIM_3
0	4,875	0	0	0
50	5,46	5,85	5,70375	4
100	5,85	6,6612	6,3882	5,2065
150	9,75	7,22475	6,7275	8,775
200	13,65	11,895	11,163	12,012
250	17,55	16,58475	15,6975	15,53175
300	17,55	21,411	20,5335	14,9175
350	17,55	21,32325	20,1386	15,53175
400	17,55	21,411	20,1825	15,5
450	17,55	21,4	20,1825	15,5
500	17,55	21,5865	20,1825	15,5
H₂				
Tempo (min)	EXP	SIM_1	SIM_2	SIM_3
0	0	0	0	0
50	1,125	49,29	27,25305	13,7
100	1,26	49,0476	27,2056	13,6065

150	1,35	48,86325	27,29106	13,6335
200	2,25	34,305	11,78	14,625
250	3,15	47,087	26,81	15,948
300	4,05	46,053	26,22618	16,98825
350	4,05	33,03675	11,9445	17,6025
400	4,05	32,949	11,9007	16,98
450	4,05	33,03675	11,9007	16,98
500	4,05	45,8775	6,57718	16,98

APÊNDICE F - CONCENTRAÇÕES DOS REAGENTES E PRODUTOS DO PROCESSO DE DESIDROAROMATIZAÇÃO/REFORMA SECA DO METANO PARA T = 823 K.

CH4	873K	973K
Tempo (min)		
0	240	240
50	179	142,5
100	126,3	105,3
150	118,5	86,4
200	108	75,4
250	92,5	63,5
300	93	61,5
350	94	57,68
400	93,5	55,3
450	93	45,3
500	93	40,2

H2		
Tempo (min)	873K	973K
0	0	0
50	6,5	7
100	7,3	8,5
150	7,5	8,6
200	7,63	9,1
250	8,1	9,64
300	8,2	9,6
350	8,3	9,7
400	8,5	10
450	8,5	10,1
500	8,5	10,251

C6H6	873K	973K
Tempo (min)		
0	0	0

50	1,5	1,978
100	1,7	2,34
150	1,9	6
200	5,8	6,4
250	6	6,5
300	6	7,5
350	6	6,9
400	6	6,9
450	6	6,8
500	6	6,8

C02		
Tempo (min)	873K	973K
0	200	200
50	150,3	135,96
100	122,57	130
150	120,11	137,48
200	110,15	143,5
250	130,56	135
300	156,4	134
350	140,157	134
400	140	134,512
450	141,5	134
500	140	130

CO	873K	973K
Tempo (min)		
0	0	0
50	140	268,432
100	220	219,771
150	238,185	204,702
200	226,896	198,38
250	199,41	177,01
300	203,16	172,71
350	228,879	169,28
400	215,082	167,212
450	214,1	156,7
500	215	147,449

C	873K	973K
Tempo (min)		
0	0	0
50	11,247	11,05
100	11,685	14,689
150	12,314	14,578
200	15,31	15,02
250	15,8	15,35
300	16,321	15,69
350	14,775	15,8
400	14,9	15,7
450	15	15,7
500	15,249	15,7