

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ  
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM  
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE DOUTORADO

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DA REFORMA A SECO DO  
METANO CATALISADA POR Ni/Si-MCM-41**

EVANDRO ALVES NAKAJIMA

TOLEDO – PR - BRASIL

Outubro de 2023

EVANDRO ALVES NAKAJIMA

**MODELAGEM MATEMÁTICA E SIMULAÇÃO DA REFORMA A SECO DO  
METANO CATALISADA POR Ni/Si-MCM-41**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração em **Desenvolvimento de Processos**.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Eduardo Borba

Coorientador: Prof. Dr. Helton José Alves

TOLEDO - PR - BRASIL

Outubro de 2023

Ficha de identificação da obra elaborada através do Formulário de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da Unioeste.

Nakajima, Evandro ALves

Modelagem Matemática e Simulação da Reforma a Seco do Metano Catalisada por Ni/Si-MCM-41 / Evandro ALves Nakajima; orientador Carlos Eduardo Borba; coorientador Helton José Alves. -- Toledo, 2023.

119 p.

Tese (Doutorado Campus de Toledo) -- Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2023.

1. Hidrogênio. 2. Catálise. 3. Modelagem Matemática. 4. Reforma do Metano. I. Borba, Carlos Eduardo, orient. II. Alves, Helton José, coorient. III. Título.

**EVANDRO ALVES NAKAJIMA**

“Modelagem matemática e simulação da reforma a seco do metano catalisada por Ni/Si-MCM-41”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, área de concentração Desenvolvimento de Processos, linha de pesquisa Processos Químicos e Bioquímicos, APROVADO pela seguinte banca examinadora:



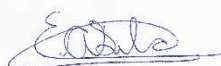
Orientador - Carlos Eduardo Borba

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Aparecido Nivaldo Módenes

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Edson Antonio da Silva

Universidade Estadual do Oeste do Paraná - Campus de Toledo (UNIOESTE)



Luiz Fernando de Lima Luz Jr

Universidade Federal do Paraná (UFPR)



Rodrigo Brackmann

Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR)

Toledo, 2 de outubro de 2023

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais Edinea Alves Nakajima e Julio Kiyoshi Nakajima pelo apoio, incentivo, amor e carinho dedicados.

Agradeço ao meu marido Antonio Augusto Ignacio, não só pelo apoio, incentivo, amor e carinho, mas também pela contribuição nos resultados deste trabalho.

Agradeço aos meus orientadores Carlos Eduardo Borba e Helton José Alves, imensamente, pelo conhecimento compartilhado, e pelas inúmeras horas de discussões que tivemos.

Agradeço aos meus colegas da Universidade Estadual do Oeste do Paraná, em especial à Jéssica Caroline Zanette pelo apoio e companheirismo.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro.

## SUMÁRIO

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. INTRODUÇÃO .....                                                                     | 11  |
| 2. OBJETIVOS .....                                                                      | 13  |
| 2.1 Objetivo Geral .....                                                                | 13  |
| 2.2 Objetivos Específicos .....                                                         | 13  |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....                                                           | 14  |
| 3.1 Biogás .....                                                                        | 14  |
| 3.2 Reforma a Seco do Metano .....                                                      | 23  |
| 3.3 Equações gerais para modelagem matemática de reatores de leito fixo .....           | 36  |
| 3.4 Método de Otimização por Enxame de Partículas .....                                 | 40  |
| 3.5 Método das Linhas .....                                                             | 42  |
| 3.6 Softwares para Simulação da Reforma à Seco do Metano.....                           | 44  |
| 3.7 Estado da Arte .....                                                                | 45  |
| 4. Metodologia.....                                                                     | 49  |
| 4.1 Catalisador .....                                                                   | 49  |
| 4.2 Unidade Reacional .....                                                             | 49  |
| 4.3 Modelagem Matemática .....                                                          | 52  |
| 4.4 Resolução do Modelo Matemático .....                                                | 59  |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                                         | 72  |
| 5.1 Conversão no Equilíbrio .....                                                       | 72  |
| 5.2 Ensaios de RSM: Efeito da temperatura e vazão volumétrica .....                     | 73  |
| 5.3 Determinação da lei de velocidade para RSM catalisada por Ni/Si-MCM-41 .....        | 78  |
| 5.4 Simulações para o modelo Pseudo-Homogêneo .....                                     | 82  |
| 5.5 Software para Simulação da Reforma a Seco do Metano.....                            | 94  |
| 5.6 Simulação da Reforma a Seco do Metano pelo DRMSimulator – Modelos de Potência ..... | 101 |
| 6. CONCLUSÃO .....                                                                      | 104 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....                                                      | 107 |

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Plantas em operação no Brasil de 2003 a 2019.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 17 |
| Figura 2: Volume de produção de biogás no Brasil em milhões de metros cúbicos.<br>.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 17 |
| Figura 3 - Publicações com os termos 'biogás' e 'reform' no banco de dados ISI<br><i>Web of Science</i> . ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 18 |
| Figura 4: Etapas no processo de digestão anaeróbia. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 18 |
| Figura 5 - Alterações na composição do biogás após tratamentos. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 21 |
| Figura 6 - Efeito da razão molar $CO_2/CH_4$ inicial na formação de coque e<br>carboneto de níquel.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 23 |
| Figura 7 - Efeito da razão molar $CO_2/CH_4$ inicial na reforma a seco do metano. .                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 25 |
| Figura 8 - Efeito da temperatura sobre a reforma a seco do metano.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 26 |
| Figura 9 - Efeito da pressão sobre a reforma a seco do metano.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 26 |
| Figura 10 - Representação do princípio de Sabatier. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 27 |
| Figura 11 - Mecanismo de reforma a seco do metano. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 33 |
| Figura 12 - Esquema para elaboração e validação de um modelo matemático...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 37 |
| Figura 13: Etapas em uma reação catalítica heterogênea. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 38 |
| Figura 14: Fluxograma com o esquema para implementação do método PSO...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 42 |
| Figura 15: Ilustração da discretização de um problema unidimensional em<br>coordenadas espaciais.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 43 |
| Figura 16: Imagem da unidade experimental de escala laboratorial para RSM ...                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 49 |
| Figura 17: Esquema da unidade de RSM. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 50 |
| Figura 18: Conversão no equilíbrio calculada para metano na reação dada pela<br>Eq. (119).....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 72 |
| Figura 19: Fração molar de metano na saída do reator em cada coleta nas<br>condições $T = 873\text{ K}$ e $Q_{mix} = 300\text{ mL min}^{-1}$ (*), $T = 923\text{ K}$ e $Q_{mix} = 600\text{ mL min}^{-1}$<br>(♦), $T = 923\text{ K}$ e $Q_{mix} = 600\text{ mL min}^{-1}$ (+), $T = 973\text{ K}$ e $Q_{mix} = 500\text{ mL min}^{-1}$ (■), $T$<br>$= 973\text{ K}$ e $Q_{mix} = 300\text{ mL min}^{-1}$ (●). .... | 74 |
| Figura 20: Conversão observada para vazão molar 0,41-0,82 $\text{mol h}^{-1}$ nas<br>temperaturas 873 K (*), 898 K (♦), 923 K (+), 948 K (■) e 973 K (●). ....                                                                                                                                                                                                                                                     | 76 |
| Figura 21: Taxa de reação observada $r_{CH_4}$ para vazão molar 0,41-0,82 $\text{mol h}^{-1}$<br>nas temperaturas 873 K (*), 898 K (♦), 923 K (+), 948 K (■) e 973 K (●). ....                                                                                                                                                                                                                                     | 77 |
| Figura 22: Proporção $H_2/CO$ na saída do reator para vazão molar 0,41-0,82 $\text{mol h}^{-1}$ ,<br>nas temperaturas 873 K (*), 898 K (♦), 923 K (+), 948 K (■) e 973 K (●). ....                                                                                                                                                                                                                                 | 77 |
| Figura 23: Taxa de reação estimada em função da observada para os modelos<br>$r_1 - r_6$ .....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 81 |
| Figura 24: Perfil de concentração ao longo do eixo axial $z$ normalizado e do tempo<br>$t$ variando entre 0 e 1 s, para temperaturas 873, 948 e 973 K, e vazões da mistura<br>na entrada do reator de 600 e 300 ml/min. ....                                                                                                                                                                                       | 84 |

|                                                                                                                                                                                                                        |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 25: Concentração simulada em função da concentração observada para os componentes $CH_4$ ( ), $CO_2$ ( ), $H_2$ ( ) e $CO$ ( ) para $T = 873 - 973$ K, $Q_{mix} = 300 - 600$ ml/min e $P = 1$ bar. ....         | 85  |
| Figura 26: Concentração simulada em função da concentração observada para os componentes $CH_4$ ( ), $CO_2$ ( ), $H_2$ ( ) e $CO$ ( ) para $T = 873 - 973$ K, $Q_{mix} = 300 - 600$ ml/min e $P = 1$ bar. ....         | 86  |
| Figura 27: Perfil de concentração ao longo do eixo axial $z$ normalizado e do tempo $t$ variando entre 0 e 1 s, para temperaturas 873, 948 e 973 K, e vazões da mistura na entrada do reator de 600 e 300 ml/min. .... | 88  |
| Figura 28: Perfil de concentração de cada espécie ao longo do eixo axial $z$ normalizado e do tempo $t$ variando entre 0 e 1 s, com $T_w = 973$ K, e $Q_{mix} = 600$ ml/min.....                                       | 89  |
| Figura 29: Perfil de Temperatura ao longo do eixo axial $z$ normalizado e do tempo $t$ variando entre 0 e 1 s, com $T_w = 973$ K, e $Q_{mix} = 600$ ml/min.....                                                        | 90  |
| Figura 30: Concentração simulada em função da concentração observada para os componentes $CH_4$ ( ), $CO_2$ ( ), $H_2$ ( ) e $CO$ ( ) para $T = 873 - 973$ K, $Q_{mix} = 300 - 600$ ml/min e $P = 1$ bar. ....         | 91  |
| Figura 31: Concentração simulada de metano e água para $T = 1073$ K, $Q_{mix} = 600$ ml/min e $P = 1$ bar. ....                                                                                                        | 92  |
| Figura 32: Telas Inlet Flows (esquerda) e Reactor (direita) do software DRMSimulator. ....                                                                                                                             | 94  |
| Figura 33: Tela Kinetics do software DRMSimulator, com modelo de potências irreversível selecionado.....                                                                                                               | 95  |
| Figura 34: Tela Heat do software DRMSimulator. ....                                                                                                                                                                    | 96  |
| Figura 35: Tela Simulate do software DRMSimulator.....                                                                                                                                                                 | 96  |
| Figura 36: Diagrama de classes do software DRMSimulator. ....                                                                                                                                                          | 97  |
| Figura 37: Tela de resultados calculados no DRMSimulator.....                                                                                                                                                          | 99  |
| Figura 38: Conversão de metano simulada para os dados de Akpan e colaboradores (2007) para um reator de comprimento 0,1 m e condições de entrada: $T = 973$ K, $P = 1$ bar, $Q_{mix} = 40 - 200$ ml/min.....           | 101 |
| Figura 39: Conversão observada em função de simulada pelo DRMSimulator para mistura $CH_4/CO_2$ na proporção 1:1 mol, $P = 1$ bar. ....                                                                                | 103 |



## LISTA DE TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1 - Indicadores brasileiros de 1960 e 2019.....                                                                                                                                                                                                               | 15  |
| Tabela 2 - Produção de bioenergia entre os anos de 2016 e 2018 em Megawatts [MW].....                                                                                                                                                                                | 16  |
| Tabela 3 - Reações presentes na metanogênese.....                                                                                                                                                                                                                    | 20  |
| Tabela 4 - Requisitos ambientais para as etapas da digestão anaeróbia. ....                                                                                                                                                                                          | 20  |
| Tabela 5 - Composição do biogás proveniente de diferentes fontes.....                                                                                                                                                                                                | 22  |
| Tabela 6 - Reações possíveis na reforma a seco do metano.....                                                                                                                                                                                                        | 24  |
| Tabela 7 - Atividade catalítica de metais em diferentes suportes na RSM.....                                                                                                                                                                                         | 29  |
| Tabela 8 - Influência do método de preparo do catalisador na atividade catalítica da RSM. ....                                                                                                                                                                       | 30  |
| Tabela 9: Taxas para RSM pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e reação na superfície como etapa limitante.....                                                                                                                                                     | 34  |
| Tabela 10: Nomenclatura para a seção 4.3.....                                                                                                                                                                                                                        | 53  |
| Tabela 11: Dados sobre temperatura e pressão críticas extraídos de (CENGEL; BOLES, 2013) dos componentes e cálculos dos valores reduzidos. ....                                                                                                                      | 55  |
| Tabela 12: Discretização das variáveis dependentes dos modelos 1 e/ou 2. ....                                                                                                                                                                                        | 62  |
| Tabela 13: Correlações para os parâmetros dos modelos matemáticos propostos. ....                                                                                                                                                                                    | 63  |
| Tabela 14: Constante de equilíbrio $K_p$ e variação da energia livre de Gibbs calculados para temperaturas selecionadas. ....                                                                                                                                        | 73  |
| Tabela 15: Resultados experimentais e taxas de reação observadas para vazão volumétrica da mistura na entrada 300-600 ml/min (STP), fração molar 1:1 para CH <sub>4</sub> :CO <sub>2</sub> , no intervalo de temperatura 873 – 973 K, e pressão fixa P = 1 bar. .... | 75  |
| Tabela 16: Energia de ativação estimada para cada modelo em comparação com a literatura. ....                                                                                                                                                                        | 78  |
| Tabela 17: Parâmetros cinéticos estimados com os dados experimentais para os modelos $r_1$ – $r_6$ através do método de enxame de partículas, com 104 iterações e 102 partículas.....                                                                                | 79  |
| Tabela 18: Concentração molar simulada (a) e observada (b) de cada espécie na saída do reator para T = 873 – 973 K, $Q_{mix}$ = 300 – 600 ml/min e P = 1 bar...                                                                                                      | 83  |
| Tabela 19: Concentração molar simulada (a) e observada (b) de cada espécie na saída do reator para T = 873 – 973 K, $Q_{mix}$ = 300 – 600 ml/min e P = 1 bar...                                                                                                      | 87  |
| Tabela 20: Concentração molar simulada (a) e observada (b) de cada espécie na saída do reator para T = 873 – 973 K, $Q_{mix}$ = 300 – 600 ml/min e P = 1 bar...                                                                                                      | 93  |
| Tabela 21: Resultados de dados de simulação para $T_{in}$ = 873-973 K, $Q_{CH_4}$ =20-100 ml/min, P = 1 bar. ....                                                                                                                                                    | 99  |
| Tabela 22: Conversão observada em função de conversão estimada pelos DRMSimulator a partir das leis de velocidade $r_1$ e $r_2$ .....                                                                                                                                | 101 |

## RESUMO

O processo de reforma a seco (RSM) do metano emerge como uma tecnologia promissora para a geração de energia limpa e renovável, utilizando gases de efeito estufa ( $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ ) para criar um gás de síntese composto predominantemente por  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ . Esse método requer temperaturas elevadas (600-1200 °C), tornando essencial a utilização de catalisadores para otimizar a eficiência energética. Na literatura, catalisadores base de níquel (Ni) se destacam pela elevada atividade catalítica, acessibilidade econômica e ocorrência natural. A expansão para reatores de maior porte e a produção em escala significativa de hidrogênio exigem a análise da cinética da reação e a aplicação de modelagem matemática. Pesquisas recentes ressaltam o desempenho do catalisador Ni/Si-MCM-41, alcançando conversões superiores a 98% para  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  a 800 °C. Nesse contexto, o presente estudo investigou seis modelos de lei de velocidade, contemplando abordagens irreversíveis e reversíveis de potência, além dos modelos de Langmuir-Hinshelwood (LH) e Eley-Rideal (ER). Para atingir esse objetivo, experimentos reacionais de RSM foram executados em um reator de leito fixo. O estudo abrangeu uma faixa de temperaturas de 873-973 K, vazões volumétricas da mistura variando de 300 a 600 ml/min, mantendo composição de alimentação ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , 1:1) e pressão constante (1 bar). Entre os modelos avaliados, o modelo reversível de LH demonstrou o melhor desempenho, evidenciado por coeficientes de determinação superiores a 0,9. Um modelo matemático pseudo-homogêneo foi desenvolvido para descrever a RSM em reatores de leito fixo. As simulações realizadas com o modelo pseudo-homogêneo e os parâmetros estimados para cinética mostraram que o modelo descreve bem a reforma a seco do metano, principalmente quando acoplada a reação de water-gas-shift reversa. Além destes resultados, foi desenvolvido o DRMSimulator, um software implementado em linguagem de programação Java, focado no modelo pseudo-homogêneo. Através dessa ferramenta, foi possível simular a conversão de metano nas condições experimentais, alcançando coeficientes de determinação superiores a 0,9 para os modelos de potência.

**Palavras-chave:** Modelagem matemática, reforma à seco, cinética de reação, DRMSimulator.

## ABSTRACT

Methane dry reforming process (RSM) emerges as a promising technology for generating clean and renewable energy, using greenhouse gases ( $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$ ) to create a synthesis gas predominantly composed of  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}$ . This method requires high temperatures (873-1473 K), making the use of catalysts essential to optimize energy efficiency. In the literature, (Ni)-based catalysts stand out for their high catalytic activity, economic accessibility and natural occurrence. Expansion to larger reactors and significant scale production of hydrogen require analysis of reaction kinetics and the application of mathematical modeling. Recent research highlights the performance of the Ni/Si-MCM-41 catalyst, achieving conversions greater than 98% for  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  at 1023 K. In this context, the present study investigated six rate law models, covering irreversible and reversible power approaches, in addition to the Langmuir-Hinshelwood (LH) and Eley-Rideal (ER) models. To achieve this objective, RSM reaction experiments were performed in a fixed bed reactor. The study covered a temperature range of 873-973 K, volumetric flow rates of the mixture varying from 300 to 600 ml/min, maintaining feed composition ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ , 1:1) and constant pressure (1 bar). Among the models evaluated, the reversible LH model demonstrated the best performance, evidenced by coefficients of determination greater than 0.9. A pseudo-homogeneous mathematical model was developed to describe the RSM in fixed-bed reactors. The simulations carried out with the pseudo-homogeneous model and the estimated parameters for kinetics showed that the model describes well the dry reforming of methane, especially when coupled to the reverse water-gas-shift reaction. In addition to these results, DRMSimulator was developed, a software implemented in Java programming language, focused on the pseudo-homogeneous model. Using this tool, it was possible to simulate methane conversion under experimental conditions, achieving coefficients of determination greater than 0.9 for the power models.

**Keywords:** Mathematical modeling, dry reforming, reaction kinetics, DRMSimulator.

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, impulsionado principalmente pela revolução industrial no século XVIII, que viu a automação do processo produtivo em larga escala, houve um aumento substancial no consumo energético per capita (BARCA, 2011). Atualmente, no contexto de um mundo globalizado, a energia se tornou essencial para praticamente todas as atividades diárias. Contudo, esse notável crescimento no consumo energético, predominantemente proveniente de fontes fósseis, trouxe consigo um aumento significativo nas emissões de gases de efeito estufa (WANG et al., 2011).

As consequências desse processo de industrialização levaram as autoridades mundiais a debater sobre maneiras de mitigar seus impactos e prospectar cenários nos quais a energia limpa e renovável possa substituir substancialmente os combustíveis fósseis (U.S. DEPARTMENT OF STATE, 2021). Entre as opções promissoras da atualidade, destaca-se o hidrogênio, que, além de ser um combustível limpo e renovável usado em células a combustível, tem diversas aplicações na indústria (RATH et al., 2019).

Uma das vias promissoras para a produção de hidrogênio é a reforma a seco do metano. Esse processo fundamentalmente utiliza dois gases de efeito estufa,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , que podem ser derivados do processo de digestão anaeróbica de biomassa e, após purificação, transformados em  $\text{H}_2$  e CO (a mistura conhecida como gás de síntese) numa proporção próxima a 1 (VITA et al., 2014). No entanto, a reforma a seco do metano é uma reação altamente endotérmica, o que requer catalisadores eficientes para tornar o processo viável em termos de custo operacional (LERCHER et al., 1999).

Catalisadores à base de níquel (Ni) têm sido amplamente empregados nesse processo, devido ao custo acessível e à abundância na natureza (ARAMOUNI et al., 2018). Dentre os trabalhos recentes que obtiveram conversão de  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$  superiores a 90%, pode-se citar: Rouibah et al. (2017) utilizaram catalisadores bimetálicos Ni-Cr, Ni-Co e Ni-Mn (2017), Kennema e Rowntree (2020) utilizaram níquel não suportado, Hu e Ruckenstein (2020) utilizaram Ni-Mo suportados em  $\text{MgO}$  cristalino, Oliveira et al. (2021) utilizaram Ni suportado em Si-MCM-41, dentre outros.

No entanto, a deposição de coque representa um desafio significativo para a utilização de catalisadores à base de níquel, como demonstrado por IYER et al. (2003). A forte interação metal-suporte é crucial para reduzir essa deposição, conforme evidenciado por Mumtaj Shah e colaboradores (2018).

Recentemente, Oliveira, Souza e Machado (2021) desenvolveram um catalisador à base de níquel suportado em sílica MCM-41 (Ni/Si-MCM-41), que apresentou conversões de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> próximas a 100% mesmo após 17 horas de reação. Além disso, a formação de coque foi insignificante em 4 horas de reação e reduzida (cerca de 0,01 g<sub>coque</sub>g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>h<sup>-1</sup>) após 17 horas.

Dado o desempenho notável e a estabilidade do catalisador Ni/Si-MCM-41, surge a necessidade de estudar a cinética da reação e modelar o processo, considerando transferência de massa, energia e momento. Bassanezi (2002) enfatiza que a modelagem matemática é fundamental para preencher lacunas onde dados experimentais são escassos, orientar alocação de recursos, direcionar pesquisas e embasar tomadas de decisão. Um modelo fenomenológico robusto e otimizado pode ser utilizado posteriormente para modificações em plantas industriais e processos operacionais para fins comerciais, possibilitando o aumento da eficiência (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

Assim, este trabalho contribui para o entendimento da reforma a seco do metano catalisada por Ni/Si-MCM-41, utilizando modelagem matemática e simulações do processo. Essa abordagem poderá ser posteriormente aplicada para dimensionar e otimizar unidades em escala industrial para produção de hidrogênio e gás de síntese, promovendo alternativas mais limpas e eficientes. Portanto, esta pesquisa visa desempenhar um papel vital na exploração de combustíveis mais sustentáveis.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo Geral**

Determinar as leis de velocidade da reforma do metano usando o catalisador Ni/Si-MCM-41, criar um modelo matemático baseado na conservação de massa e energia, e simular o processo em um reator de leito fixo.

### **2.2 Objetivos Específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Determinar as leis de velocidade da reforma a seco do metano catalisada por Ni/Si-MCM-41;
- Desenvolver o modelo matemático fenomenológico do processo de reforma a seco do metano, catalisado por Ni/Si-MCM-41;
- Validar o modelo a partir de ensaios reacionais em condições diferentes das utilizadas para determinação das leis de velocidade;
- Desenvolver um software que permita simular a conversão do metano através dos balanços de massa e energia. Esse software também deve ser capaz de exibir os perfis de concentração e temperatura no eixo axial e no tempo.

### **3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

Nesta seção, foram abordados os fundamentos teóricos essenciais para atingir os objetivos deste trabalho.

#### **3.1 Biogás**

O biogás é produzido em processos de digestão anaeróbia (sem oxigênio) de matéria orgânica, que pode ocorrer naturalmente com toda matéria orgânica (presentes em lixões por exemplo) que entra em decomposição nessas condições. A parte do resíduo ou efluente em contato com o ar (oxigênio) é digerida por microrganismos aeróbios, enquanto a parte que não está em contato com o ar, por microrganismos anaeróbios (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

Esse processo de digestão anaeróbia pode ser replicado em ambientes controlados, como em biodigestores. Além da geração de biogás para produção de energia, esse processo visa o tratamento de resíduos e efluentes, bem como a produção de biofertilizantes a partir da parte líquida digerida (COIMBRA-ARAÚJO et al., 2014).

Os primeiros indícios históricos da utilização do biogás ocorreram durante o século X a.C. na Assíria, onde era utilizado para aquecer a água do banho. A produção do biogás por fermentação também fora utilizada na China em alguns períodos do século X a.C. (HE, 2010). Já em meados do século V alemães moradores de Elba possuem registros da utilização de gases oriundos de um pântano para cozinhar (VERMA, 2002).

Com o avanço da pesquisa científica, no século XVII, Jan Baptiste Van Helmont estabeleceu que esses gases inflamáveis provêm da matéria orgânica em decomposição, sendo que em 1776, Conde Alessandro Volta descobriu que a quantidade de matéria orgânica e a quantidade de gás inflamável produzida estavam diretamente ligadas. Em 1808, Sir Humphry Davy demonstrou que a digestão anaeróbia de matéria orgânica obtida através do gado produzia metano (LUSK, 1997; VERMA, 2002).

O interesse pelo biogás no Brasil surgiu após a crise energética dos anos 1970 e 1980 (QUADROS et al., 2016). O uso do gás metano produzido

pelos digestores anaeróbios foi uma das novas formas de produção de energia adotado pelo país (CASSINI; COELHO; PECORA, 2014). O primeiro biodigestor de modelo chinês foi instalado no país pela Empresa Brasileira de Assistência Técnica e Extensão Rural (EMBRATER) em novembro de 1979 na “Granja do Torto” em Brasília - DF.

Ainda durante o período de crise, programas governamentais foram criados, com o objetivo de estimular a instalação de biodigestores e reduzir a dependência das pequenas propriedades rurais na obtenção de energia térmica, para usos diversos como cozimentos, aquecimento, iluminação e a aquisição de adubos químicos (COLDEBELLA, 2006).

### 3.1.1 Produção de Biogás no Brasil

A energia atualmente é um elemento indispensável e seu consumo vem crescendo de maneira muito mais acentuada quando comparada com a população mundial. Os dados apresentados na Tabela 1 (BRASIL, 2020) mostram que no Brasil, a população em 1960 era de aproximadamente 72,2 milhões de habitantes e a oferta energética foi avaliada em  $49,2 \text{ TW} \cdot \text{h}^{-1}$ .

Em 2019 a população brasileira era superior a 211,4 milhões, enquanto a oferta energética foi de  $294 \text{ TW} \cdot \text{h}^{-1}$ , mostrando que além de triplicada a população, a oferta interna de energia (consumo final nos setores econômicos e residencial, considerando perdas na transmissão e distribuição) aumentou aproximadamente seis vezes.

Tabela 1 - Indicadores brasileiros de 1960 e 2019.

| <b>Indicador</b>                   | <b>1960</b> | <b>2019</b> | <b>Unidade</b>     |
|------------------------------------|-------------|-------------|--------------------|
| População                          | 72,2        | 211,4       | $10^6$             |
| Oferta Interna de Energia          | 49,2        | 294,0       | $10^6 \text{ tep}$ |
| Oferta Interna de Energia Elétrica | 20,4        | 651,3       | TWh                |
| Emissões de $\text{CO}_2$          | 38,0        | 401,7       | $10^6 \text{ t}$   |

Fonte: Adaptado de (BRASIL, 2020).

Esse crescimento acelerado, somado ao fato das reservas de combustíveis fósseis, a fonte de energia mais utilizada no planeta, serem



limitadas e tenderem a se esgotar nos próximos 50 anos (World of Meters, 2020) fazem com que as pesquisas por fontes alternativas de energia estejam em destaque na atualidade.

Nesse sentido, o Brasil tem destaque na produção de energia pelo biogás uma vez que corresponde a mais de 12% da produção mundial (TASMAGANBETOV et al., 2020), ocupando a primeira colocação, conforme exibido na Tabela 2.

Tabela 2 - Produção de bioenergia entre os anos de 2016 e 2018 em Megawatts [MW].

| País             | Produção Anual [MW] |        |        |
|------------------|---------------------|--------|--------|
|                  | 2016                | 2017   | 2018   |
| Produção mundial | 104788              | 109994 | 115731 |
| Brasil           | 14187               | 14559  | 14782  |
| China            | 9269                | 11234  | 13235  |
| USA              | 12903               | 13073  | 12948  |
| Índia            | 9009                | 9513   | 10253  |
| Alemanha         | 8649                | 9003   | 9003   |

Fonte: Adaptado de (TASMAGANBETOV et al., 2020).

Segundo o Centro Internacional de Energias Renováveis (CI-BIOGAS, 2020), há um total de 521 plantas de biogás em operação no Brasil (Figura 1), produzindo aproximadamente 1,34 bilhões de metros cúbicos por ano (Figura 2). Além dessas, outras 15 plantas estão em implantação e 12 em reformulação/reforma (com capacidade de produzir aproximadamente mais 0,43 bilhões de metros cúbicos por ano). Quase a totalidade das plantas em funcionamento tem como a principal aplicação energética a produção de energia elétrica (84%) ou térmica (14%), sendo que poucas são destinadas à produção de biometano (após os devidos processos) e energia mecânica.

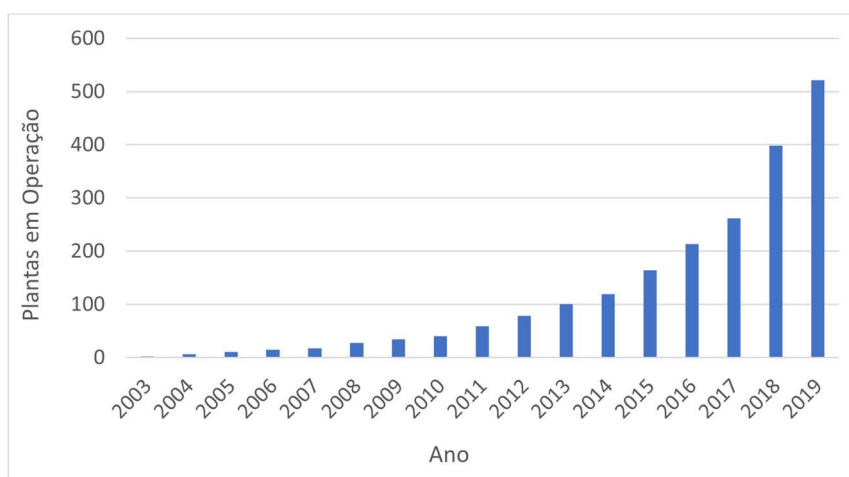


Figura 1: Plantas em operação no Brasil de 2003 a 2019.

Fonte: Elaborada pelo autor com os dados de (CI-BIOGAS, 2020).

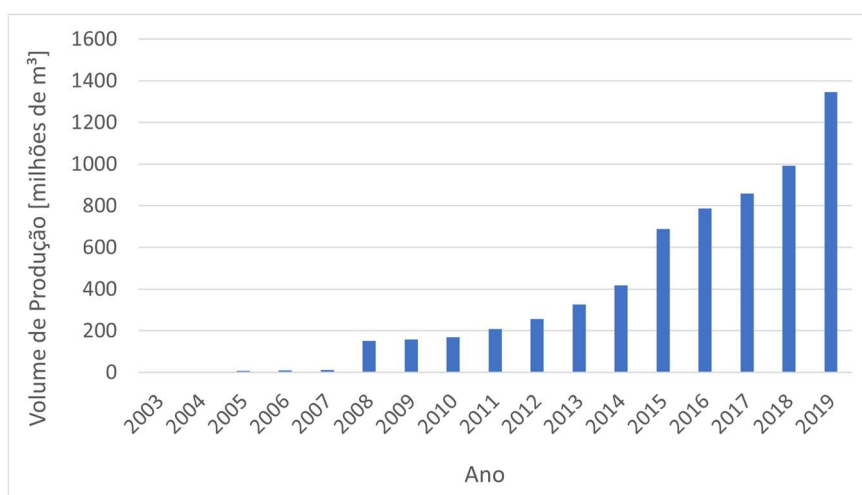


Figura 2: Volume de produção de biogás no Brasil em milhões de metros cúbicos.

Fonte: Elaborada pelo autor com os dados de (CI-BIOGAS, 2020).

Devido a sua composição (majoritariamente  $CH_4$  e  $CO_2$ ) e à grande produção brasileira, o biogás se torna um promissor precursor do gás de síntese através da reforma a seco do metano (CHEIN; YANG, 2019). Segundo (ZHAO et al. (2020), em pesquisa ao banco de dados ISI *Web of Science*, o crescimento de publicações que citam os termos “*Biogas*” e “*Reform*” é exponencial. Na Figura 3 observam-se os resultados da pesquisa realizada com os mesmos termos na mesma base de dados, incluindo os anos de 2019 e 2020 por completo.

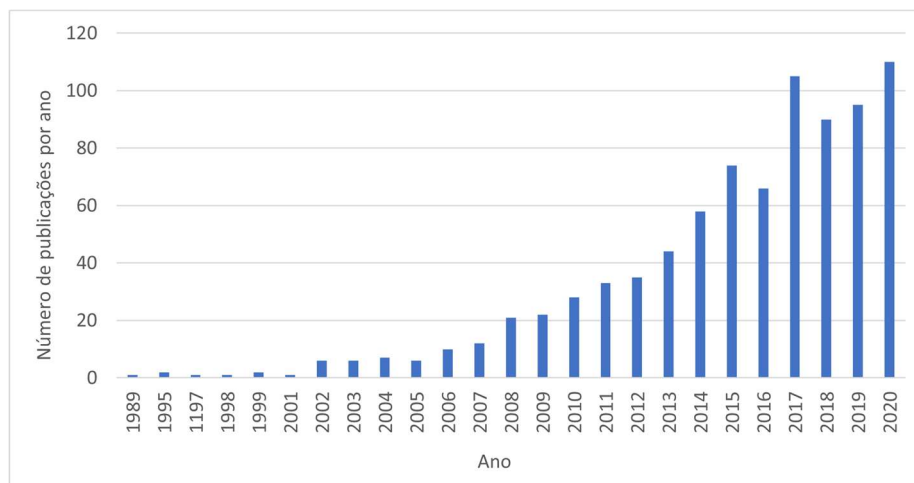


Figura 3 - Publicações com os termos 'biogas' e 'reform' no banco de dados ISI *Web of Science*.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

### 3.1.2 Processo de Digestão Anaeróbia

O processo de digestão anaeróbia em diversos meios naturais, bem como em ambientes controlados como biodigestores próprios consiste em um conjunto de processos metabólicos complexos que ocorrem na ausência de oxigênio ( $O_2$ ), dependendo principalmente de microrganismos capazes de promover a fermentação de matéria orgânica em, principalmente, metano e dióxido de carbono (MADSEN; HOLM-NIELSEN; ESBENSEN, 2011). Diversos materiais orgânicos podem ser utilizados como substrato para o processo de digestão anaeróbia, dentre eles: resíduos da agricultura e agroindústria, podas, excrementos e fezes de animais, bem como o esgoto residencial.

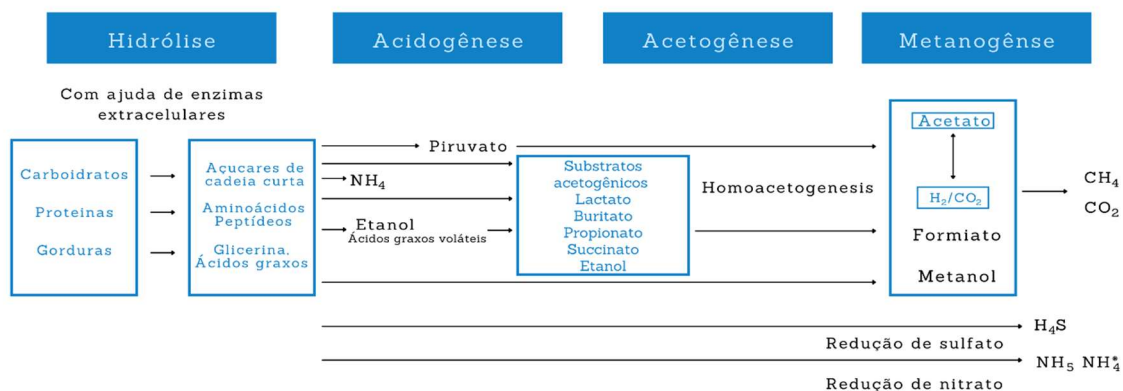


Figura 4: Etapas no processo de digestão anaeróbia.

Fonte: Adaptado de (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

Segundo Deublein e Steinhauser (2011), pode-se separar esse processo em quatro grandes estágios: hidrólise, acidogênese, acetogênese e metanogênese (Figura 4).

A Hidrólise é um processo que ocorre pela ação de enzimas extracelulares excretadas por microrganismos hidrolíticos, degradando os compostos de alta massa molecular (lipídios, polissacarídeos e proteínas) em compostos menores (glucose e glicerol por exemplo). A velocidade na etapa da hidrólise depende da característica do substrato envolvido, podendo levar algumas horas para carboidratos ou dias para proteínas e lipídios (SEADI et al., 2008).

Na acidogênese os monômeros formados na fase hidrolítica são substratos para diferentes bactérias anaeróbias, sendo degradados em ácidos orgânicos de cadeia curta com 1 a 5 carbonos (como por exemplo os ácidos butírico, propiônico e acético), álcoois, óxidos de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio e dióxido de carbono. Nesse estágio, os carboidratos (glicose por exemplo) são degradados em piruvato, o qual é convertido em ácido láctico (por bactérias da ordem Lactobacillales) e etanol (por leveduras). Os ácidos graxos são degradados, por exemplo, por beta-oxidação (por bactérias do gênero *Acetobacter*), ao passo que ocorre a liberação de dois carbonos na forma de acetato (SEADI et al., 2008).

A etapa de acetogênese é considerada crítica ao processo, sendo reações endotérmicas, como por exemplo a degradação do ácido propiônico a acetato e dióxido de carbono tem  $G = +74 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Nessa etapa os ácidos de cadeia maior são transformados em ácidos com apenas um ou dois átomos de carbono (fórmico e acético) com concomitante produção de hidrogênio e dióxido de carbono. As bactérias homoacetogênicas regem o equilíbrio da direção da reação de consumo de hidrogênio e gás carbônico para produção de acetato.

Para que a bioreação de formação de ácidos de cadeia curta seja termodinamicamente favorável, esta deve ocorrer associada ao consumo de hidrogênio gasoso pelas arqueas metanogênicas (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

Por fim, a Metanogênese ocorre em condições estritamente anaeróbias, onde o carbono contido na biomassa é convertido em dióxido de carbono e metano. As reações que ocorrem na Metanogênese são exotérmicas, como indicado na Tabela 3.

Tabela 3 - Reações presentes na metanogênese.

| <b>Tipo de Substrato</b> | <b>Reação Química</b>                              |     | <b><math>\Delta G_{298K}^0</math><br/>[kJ mol<sup>-1</sup>]</b> |
|--------------------------|----------------------------------------------------|-----|-----------------------------------------------------------------|
| Tipo CO <sub>2</sub>     | $4H_2 + HCO_3^- + H^+ \rightarrow CH_4 + 3H_2O$    | (1) | -135,4                                                          |
| Tipo CO <sub>2</sub>     | $CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$             | (2) | -131,0                                                          |
| Tipo CO <sub>2</sub>     | $4HCOO^- + H_2O + H^+ \rightarrow CH_4 + 3HCO_3^-$ | (3) | -130,4                                                          |
| Acetato                  | $CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_4 + HCO_3^-$      | (4) | -30,9                                                           |
| Tipo Metil               | $4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + HCO_3^- + H^+ + H_2O$ | (5) | -314,3                                                          |
| Tipo Metil               | $CH_3OH + H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$             | (6) | -113,0                                                          |
| Etanol                   | $2CH_3CH_2OH + CO_2 \rightarrow CH_4 + 2CH_3COOH$  | (7) | -116,3                                                          |

Fonte: Adaptada de (DEUBLEIN; STEINHAUSER, 2011).

Por se tratar de uma sequência de reações complexas, diversos fatores tais como temperatura e pH influenciam no processo. A Tabela 4 exibe as faixas de requisitos ambientais onde os processos de hidrólise, acidogênese e metanogênese ocorrem de acordo com cada parâmetro.

Tabela 4 - Requisitos ambientais para as etapas da digestão anaeróbia.

| <b>Parâmetros</b>                   | <b>Hidrólise/Acidogênese</b> | <b>Metanogênese</b> |
|-------------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Temperatura (°C)                    | 25–35                        | 32–42               |
| pH                                  | 5,2–6,3                      | 6,7–7,5             |
| Relação C:N                         | 10–45                        | 20–30               |
| Concentração (%)<br>de matéria seca | < 40                         | < 30                |
| Potencial Redox (mV)                | +400 até -300                | < -250              |
| Relação C:N:P:S                     | 500:15:5:3                   | 600:15:5:3          |
| Elementos traço                     | -                            | Ni, Co, Mo, Se      |

Fonte: Adaptada de (WELLINGER; MURPHY; BAXTER, 2013).

### 3.1.3 Composição do Biogás

Segundo Alves et al. (2013), o biogás é composto principalmente por  $\text{CH}_4$  e  $\text{CO}_2$ , sendo que a presença em grande quantidade do metano faz do biogás uma promissora fonte de energia. Além desses pode-se encontrar elementos em menor quantidade, tais como  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ , dentre outros que podem ser verificados na Tabela 5.

Elementos tais como  $\text{H}_2\text{S}$  são extremamente nocivos aos equipamentos metálicos, promovendo sua corrosão. Para que o biogás possa ser utilizado tanto como combustível quanto na produção do gás de síntese (Figura 5), deve passar pelos processos desumidificação (por condensação, adsorção, absorção ou resfriamento), dessulfurização (por biodessulfurização, filtros biológicos percoladores, adsorção em carvão ativado etc.) e eliminação de siloxanos (geralmente por adsorção em carvão ativado) removendo os elementos traço a um nível tolerável (AMARAL; STEINMETZ; KUNZ, 2019).

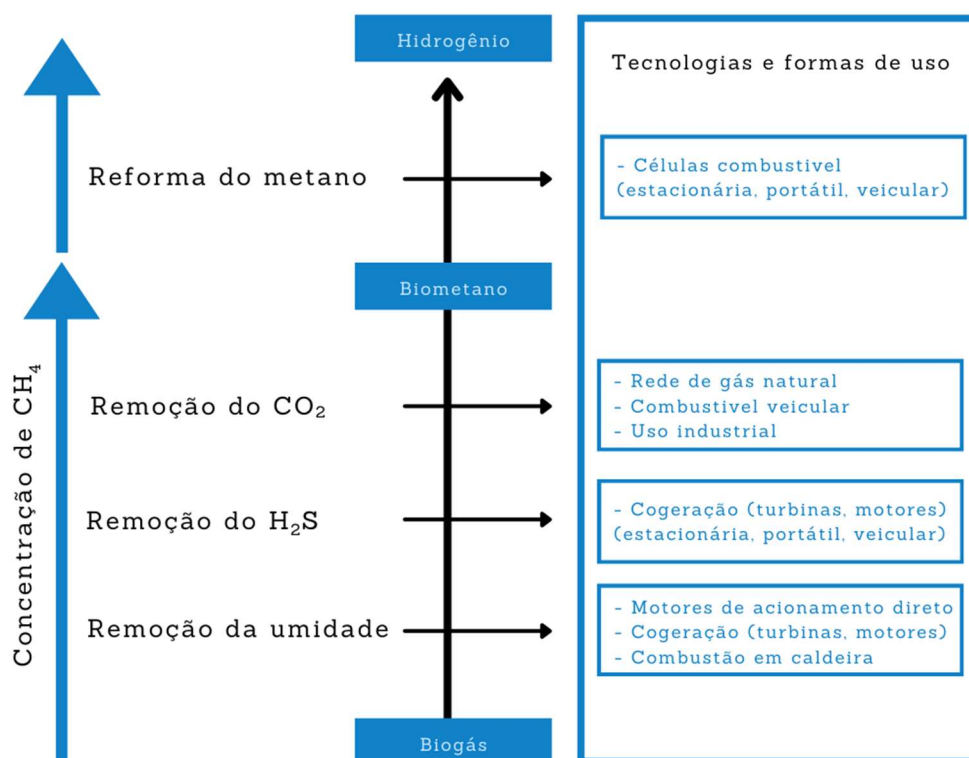


Figura 5 - Alterações na composição do biogás após tratamentos.

Fonte: Adaptada de (BRASIL, 2015).

Tabela 5 - Composição do biogás proveniente de diferentes fontes.

| Fonte do Biogás                                           | CH <sub>4</sub> [%] | CO <sub>2</sub> [%] | N <sub>2</sub> [%] | O <sub>2</sub> [%] | H <sub>2</sub> S [%] | Outros [%]                                        | Referência                       |
|-----------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|--------------------|--------------------|----------------------|---------------------------------------------------|----------------------------------|
| - Fontes agrícolas                                        | 45-75               | 25-55               | 0-25               | 0,01-5             | Traço                | Traço                                             | (CHEN et al., 2017)              |
| - Aterros                                                 |                     |                     |                    |                    |                      |                                                   |                                  |
|                                                           |                     |                     |                    |                    |                      | H <sub>2</sub> O: 2 – 7                           |                                  |
|                                                           |                     |                     |                    |                    |                      | H <sub>2</sub> : 0 – 1                            |                                  |
| - Diversos materiais orgânicos                            | 50-75               | 25-45               | 2                  | Traço              | 0-1                  | Traço de outros compósitos                        | (VITA et al., 2014)              |
| - Fermentação anaeróbia da maioria dos resíduos orgânicos | 50-70               | 25-50               | -                  | -                  | -                    | -                                                 | (YENTEKAKIS et al., 2015)        |
| - Resíduos orgânicos urbanos                              | 40-70               | 30-60               | -                  | -                  | -                    | -                                                 | (ZHANG et al., 2015)             |
| - Resíduos sólidos em aterros                             | 45-60               | 40-55               | -                  | -                  | -                    | -                                                 | (BROUN; SATTler, 2016)           |
| - Resíduos orgânicos municipais                           | 55-70               | 30-45               | -                  | -                  | -                    | Traço de outros gases                             | (DEL VALLE-ZERMEÑO et al., 2015) |
| - Aterros                                                 | 25-60               | 7-60                | -                  | 0,6-3              | -                    | H <sub>2</sub> O: 2 – 7                           | (DÍEZ-RAMÍREZ et al., 2016)      |
|                                                           |                     |                     |                    |                    |                      | Traço de outros gases                             |                                  |
|                                                           |                     |                     |                    |                    |                      | H <sub>2</sub> : 0 – 1                            |                                  |
| - Biomassa                                                | 55-70               | 27-44               | -                  | -                  | 0-3                  | Traço de siloxanos, NH <sub>3</sub> e halogenados | (VITA et al., 2015)              |

Fonte: Adaptada de (ZHAO et al., 2020).

### 3.2 Reforma a Seco do Metano

A reforma a seco do metano (RSM) foi inicialmente estudada por Fischer e Tropsch em 1928 utilizando Ni e Co como catalisadores (FISCHER; TROPSCH, 1928; PAKHARE; SPIVEY, 2014), sendo observado, nesse momento, uma grande desativação pela formação de coque. O problema de desativação foi posteriormente abordado por Reitmeier (1948), que determinou uma relação entre a composição dos reagentes e a formação de coque, identificando assim condições favoráveis para produção do gás de síntese com baixa/nenhuma formação de coque.

Em 1988, um estudo feito por (GADALLA; BOWER, 1988; GADALLA; SOMMER, 1989) utilizando Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalisador revelou que a formação de coque poderia ser inibida aumentando a razão molar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na entrada do reator. Esse estudo apontou que, para cada composição de entrada (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), existe uma temperatura ótima para a RSM operar continuamente. A Figura 6 apresenta a faixa onde, para temperaturas inferiores (em função da razão CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> na entrada), ocorre a formação de coque e, para temperaturas superiores, ocorre a formação do carboneto de níquel.

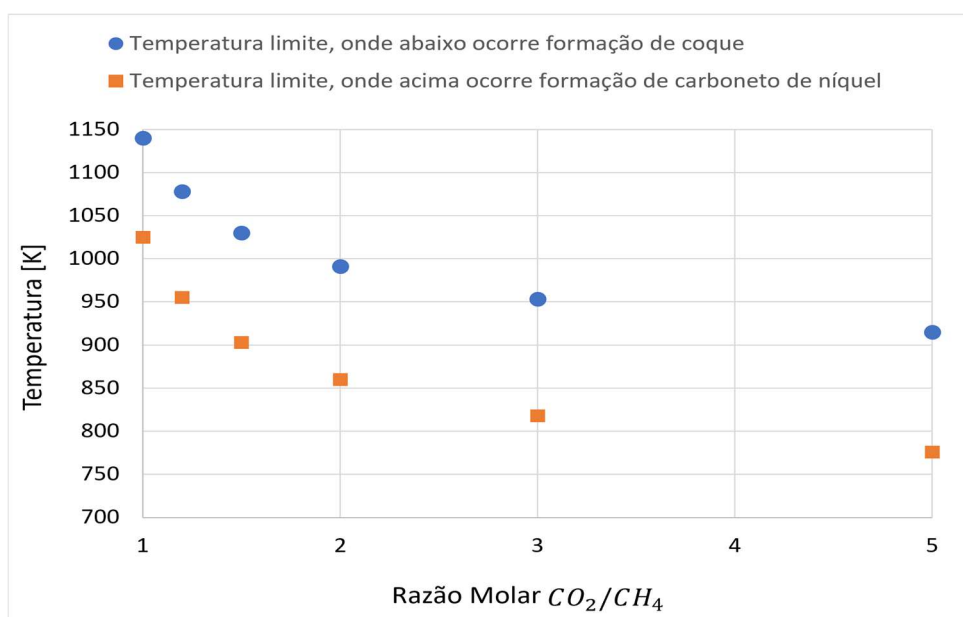


Figura 6 - Efeito da razão molar CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> inicial na formação de coque e carboneto de níquel.

Fonte: Adaptada de (GADALLA; BOWER, 1988).



O processo de RSM é altamente endotérmico que consiste, basicamente, na conversão de metano e dióxido de carbono, os gases de efeito estufa mais abundantes no planeta, em hidrogênio e monóxido de carbono (LERCHER et al., 1999). A principal reação na reforma a seco do metano é (ARAMOUNI et al., 2018):



Sendo possível outras reações paralelas, como exibido na Tabela 6.

Tabela 6 - Reações possíveis na reforma a seco do metano.

| <b>Equação</b>                                                                                             | <b><math>\Delta H_{298\text{K}} [\text{kJ mol}^{-1}]</math></b> |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------|
| $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (7)                                   | +247,0                                                          |
| $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (8)                              | +41,0                                                           |
| $2\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ (9)     | +106,0                                                          |
| $2\text{CH}_4 + 2\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ (10) | +284,0                                                          |
| $\text{C}_2\text{H}_6 \leftrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$ (11)                              | +136,0                                                          |
| $\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (12)                                        | -90,6                                                           |
| $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ (13)                 | -49,1                                                           |
| $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ (14)                                                  | +74,9                                                           |
| $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$ (15)                                                   | +172,4                                                          |
| $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$ (16)                            | -90,0                                                           |
| $\text{H}_2 + \text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$ (17)                                | -131,3                                                          |
| $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 3\text{CO} + 3\text{H}_2$ (18)                      | +258,4                                                          |
| $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2$ (19)            | 136,0                                                           |
| $\text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2$ (20)               | 204,8                                                           |
| $2\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (21)                  | -37,0                                                           |
| $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ (22)                         | -165,0                                                          |
| $\text{CO} + 3\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ (23)                            | -206,2                                                          |

Fonte: Adaptada de (NIKOO; AMIN, 2011).

### 3.2.1 Efeitos da razão $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ inicial, da temperatura e pressão na RSM

O gás de síntese é composto pelos gases hidrogênio ( $\text{H}_2$ ) e monóxido de carbono ( $\text{CO}$ ) e é utilizado em uma série de sínteses altamente seletivas de uma ampla gama de produtos químicos e combustíveis, tais como amônia, gasolina, diesel

e outros. Além dessas aplicações, os estudos para uso em células a combustível vêm crescendo nos últimos anos, principalmente focados em obter uma energia limpa e renovável. Segundo Nikoo e Amin (2011), especificamente no caso do gás de síntese obtido pela reforma a seco do metano, é possível se obter praticamente a relação ótima de quatro mols de gás de síntese ( $H_2/CO = 1$ ) a partir de dois mols de reagente.

A razão molar estequiométrica de  $CO_2/CH_4$  deve ser, preferencialmente, igual a um na reforma a seco do metano, sendo que elevadas concentrações de  $CO_2$  implicam em um aumento na concentração final de  $CO$  (Figura 7), na diminuição de  $H_2$ , bem como na formação/aumento de  $H_2O$  e outros elementos (GAO et al., 2011), levando ao distanciamento da proporção ótima  $H_2/CO = 1$ .

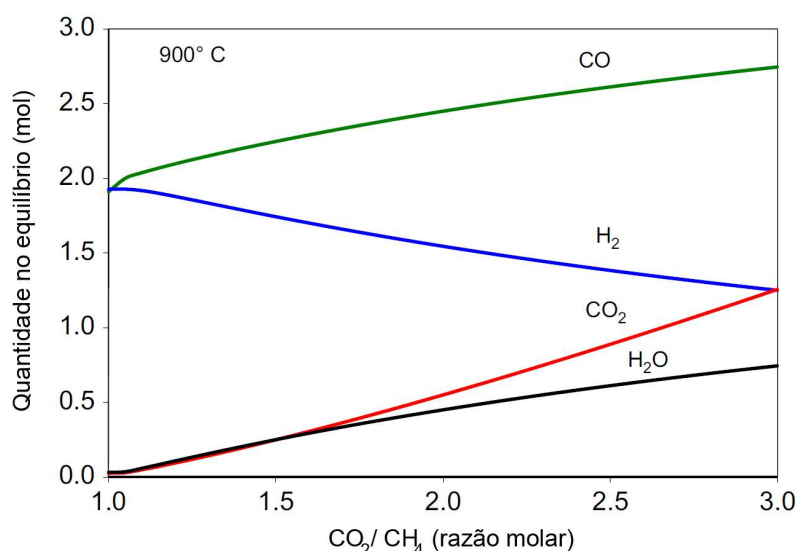


Figura 7 - Efeito da razão molar  $CO_2/CH_4$  inicial na reforma a seco do metano.

Fonte: Adaptada de (GAO et al., 2011).

Segundo Gao et al. (2011), a reação principal da reforma a seco do metano (eq. 1) começa a ser espontânea ( $\Delta G < 0$ ) a partir de 700 °C, sendo favorecida a temperaturas mais elevadas (com ponto ótimo a partir de 900 °C, onde a razão  $H_2/CO$  é próxima de 1), como mostrado na Figura 9.

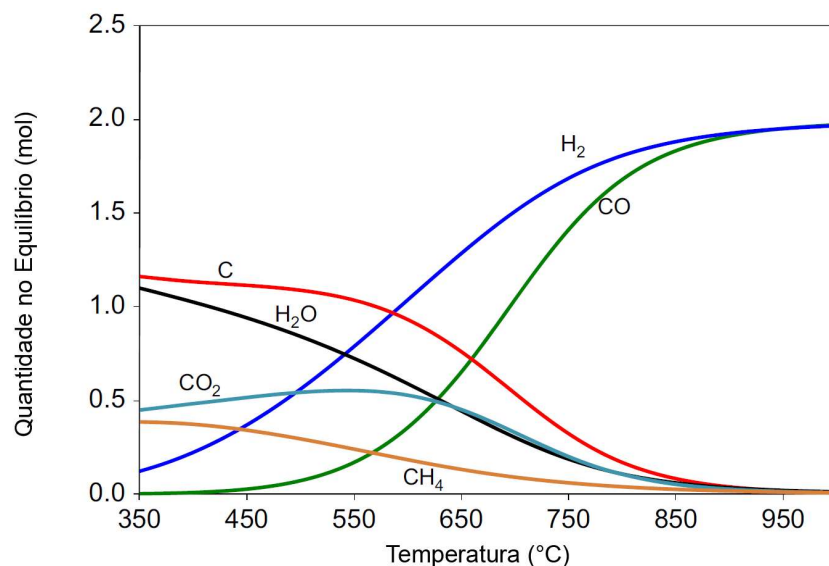


Figura 8 - Efeito da temperatura sobre a reforma a seco do metano.

Fonte: Adaptada de (GAO et al., 2011).

Outro fator importante na reforma a seco do metano, por ser um processo de expansão de volume, é a pressão. Como mostrado na Figura 9, a uma temperatura de 750 °C, pressões superiores a 0,1 MPa desfavorecem a concentração final de  $CO$  e  $H_2$ .

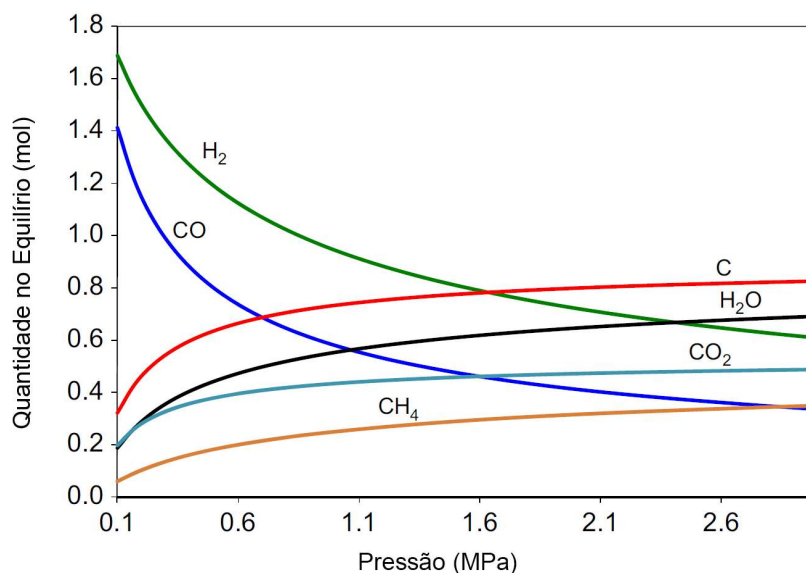


Figura 9 - Efeito da pressão sobre a reforma a seco do metano.

Fonte: Adaptada de (GAO et al., 2011).

### 3.2.2 Catalisadores aplicados na Reforma à Seco do Metano

A catálise é um fenômeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria (catalisador) aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido no processo (IUPAC, 1976). Catalisadores heterogêneos podem ser mássicos ou suportados, sendo que o suporte pode ter atividade catalítica (catalisador bifuncional) ou não.

Um catalisador eficiente deve ser ativo (medida de eficiência na conversão de reagente em produto), seletivo à reação de interesse, mecanicamente resistente, termicamente estável, de fácil regeneração, possuir morfologia adequada, baixa toxicidade e, preferencialmente, de baixo custo (GATES et al., 1974; SHISHIDO et al., 2004; WIDEGREN; FINKE, 2003).

Com relação à atividade, deve-se respeitar o princípio de Sabatier (KARI et al., 2018; MEDFORD et al., 2015): compostos intermediários não podem ser exageradamente estáveis nem instáveis. A estabilidade ótima promove uma atividade catalítica máxima (Figura 10). Quando a adsorção é muito fraca, componentes intermediários podem desorver sem a formação dos produtos de interesse, enquanto, com uma adsorção muito forte, os compostos intermediários ligam-se fortemente ao catalisador, causando seu envenenamento.

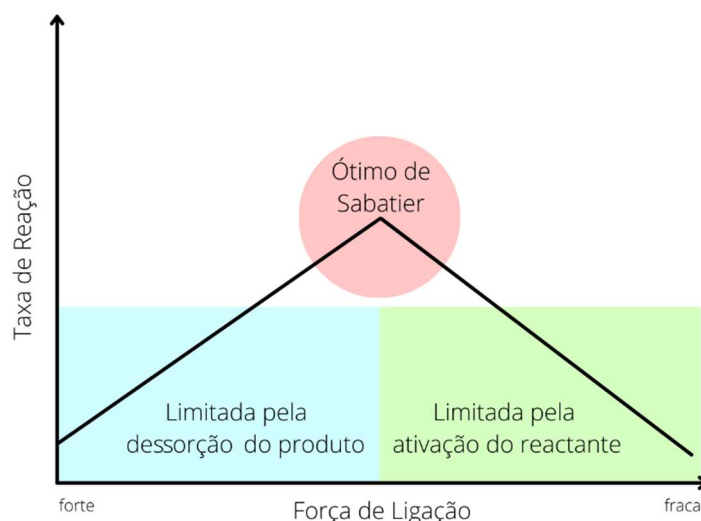


Figura 10 - Representação do princípio de Sabatier.

Fonte: Adaptada de (MEDFORD et al., 2015).

Os suportes devem geralmente promover uma maior área exposta ao agente ativo (neste caso, o níquel) mantendo sua boa dispersão, bem como aumentar a resistência mecânica. No caso da RSM, os catalisadores são, em geral, bifuncionais uma vez que as moléculas de  $\text{CO}_2$  tendem a se ligar na interface metal/suporte, sendo então essencial o conhecimento não somente do material que o compõe, mas também da sua estrutura cristalina. Na Tabela 7 são apresentados estudos das ordens de atividade na RSM de metais com diferentes suportes.

Diversos metais e suportes foram empregados nos últimos anos para promover a RSM, alguns deles apresentados na Tabela 8. Tendo em vista sua alta atividade e por ser um metal de transição barato em relação a metais nobres (Pt, Rh e Ir por exemplo), o Ni vem desempenhando um papel importante nos últimos anos.

Tabela 7 - Atividade catalítica de metais em diferentes suportes na RSM.

| Metal | Ordem de atividade por suporte                                                                                                   |      | Temperatura de Reação [K] | Referência                    |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------------------|-------------------------------|
| Ni    | $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{CeO}_2 > \text{MgO}$                                                | (24) | 823                       | (MIYAZAWA et al., 2006)       |
|       | $\text{LaO}_3 \sim \text{SiO}_2 > \alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{MgO} > \text{CeO}_2 > \text{TiO}_2$                  | (25) | 973                       | (WANG; LU, 1998)              |
|       | $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$                                                             | (26) | 1220                      | (BRUNGS et al., 2000)         |
| Rh    | $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$                                                                            | (27) | 773                       | (SARUSI et al., 2011)         |
|       | $\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2$                                                                            | (28) | 773                       | (BRUNGS et al., 2000)         |
|       | $\text{TiO}_2 > \text{LaO}_3 = \text{CeO}_2 > \text{ZrO}_2 = \text{MgO} = \text{SiO}_2 > \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$         | (29) | 973                       | (YOKOTA; OKUMURA; NIWA, 2002) |
| Ru    | $\text{YSZ} \gg \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 \gg \gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$                                   | (30) | 700                       | (KIM et al., 2009)            |
| Pt    | $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$                                                                            | (31) | 723                       | (VAZQUEZ-ZAVALA et al., 1998) |
| Pd    | $\text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{MgO}$                                                               | (32) | 823                       | (WANG; LU, 1998)              |
| Ir    | $\text{TiO}_2 > \text{ZrO}_2 > \text{Y}_2\text{O}_3 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2$ | (33) | 823                       | (NAKAGAWA et al., 1999)       |

\*YSZ = Yttria-Stabilized Zirconia

Fonte: Adaptada de (KALAI, 2015).

Tabela 8 - Influência do método de preparo do catalisador na atividade catalítica da RSM.

| <b>Metal</b> | <b>Suporte</b>                   | <b>Porcentagem<br/>de metal<br/>[m/m %]</b> | <b>Método de<br/>Preparo</b> | <b>Temperatura<br/>de reação<br/>[K]</b> | <b>Conversão<br/>de CH<sub>4</sub> [%]</b> | <b>Conversão<br/>de CO<sub>2</sub> [%]</b> | <b>Referência</b>                       |
|--------------|----------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------|------------------------------------------|--------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------|
| Ni           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 10                                          | Sol-gel                      | 800                                      | 94,0                                       | 93,0                                       | (HAO et al., 2009)                      |
| Ni           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 10                                          | Impregnação                  | 800                                      | 63,0                                       | 69,0                                       | (HAO et al., 2009)                      |
| Ni           | CeO <sub>2</sub>                 | 10                                          | Impregnação                  | 277                                      | 58,0                                       | 69,0                                       | (BARROSO-QUIROGA;<br>CASTRO-LUNA, 2010) |
| Ni           | ZrO <sub>2</sub>                 | 5                                           | Impregnação                  | 477                                      | 65,0                                       | -                                          | (CHANG et al., 2006)                    |
| Ni           | SiO <sub>2</sub>                 | 4,5                                         | Impregnação                  | 477                                      | 47,0                                       | 60,0                                       | (EFFENDI et al., 2003)                  |
| Co           | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 20                                          | Sol-gel                      | 427                                      | 32,0                                       | 39,0                                       | (HAO et al., 2008)                      |
| Co           | MgO                              | 12                                          | Impregnação                  | 900                                      | 91,9                                       | 93,9                                       | (WANG; RUCKENSTEIN, 2001)               |
| Pt           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1                                           | Impregnação                  | 800                                      | 46,0                                       | 62,0                                       | (BALLARINI et al., 2005)                |
| Pt           | CeO <sub>2</sub>                 | 1                                           | Impregnação                  | 800                                      | 83,0                                       | 94,0                                       | (BALLARINI et al., 2005)                |
| Rh           | CeO <sub>2</sub>                 | 0,5                                         | Impregnação                  | 800                                      | 50,7                                       | 63,2                                       | (WANG; RUCKENSTEIN, 2000)               |
| Rh           | ZrO <sub>2</sub>                 | 0,5                                         | Impregnação                  | 800                                      | 65,9                                       | 74,2                                       | (WANG; RUCKENSTEIN, 2000)               |
| Ru           | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3                                           | Impregnação                  | 750                                      | 46,0                                       | 48,0                                       | (DJINOVIĆ et al., 2011)                 |
| Ru           | CeO <sub>2</sub>                 | 2                                           | Impregnação                  | 750                                      | 52,0                                       | 60,0                                       | (DJINOVIĆ et al., 2011)                 |
| Ni           | Si – MCM – 41                    | 20                                          | Impregnação                  | 1073                                     | 99,29                                      | 97,95                                      | (OLIVEIRA et al., 2022)                 |
| Ni           | Si – MCM – 41                    | 20                                          | Impregnação                  | 873-973                                  | 14,5-85,7                                  | 40,0-87,6                                  | Este trabalho                           |

Fonte: Adaptada de (KALAI, 2015).

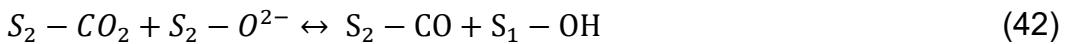
### 3.2.3 Mecanismos e cinética de reação

O mecanismo de reação para reforma a seco do metano foi proposto inicialmente por Bodrov e Apel-baum (1967, apud GAO et al., 2011), propondo que o metano era primeiramente adsorvido no sítio ativo para produção de espécies  $CH_2$ , sendo uma etapa limitante. Esse mecanismo foi modificado nos anos posteriores, sendo que, nos dias atuais, um dos mecanismos mais aceitos é o que segue (DALAI; ISSARIYAKUL; BAROI, 2012):



Em que  $S_1$  denota o sítio ativo do metal. A adsorção dissociativa do metano é a primeira etapa e é atualmente aceita como etapa determinante na taxa de conversão do metano. As espécies  $CH_3$  tendem a adsorver sobre os átomos do metal (catalisador) enquanto as espécies  $CH_2$  são adsorvidas entre dois átomos de metal, completando sua tetravalência (ARAMOUNI et al., 2018).

A etapa seguinte é adsorção dissociativa do dióxido de carbono (equações 7.11 – 7.15): ocorre por coordenação apenas do carbono, por coordenação do carbono e oxigênio (um carbono e um oxigênio adsorvem no metal deixando um átomo de oxigênio exposto), ou por coordenação do oxigênio (os dois átomos de oxigênio adsorvem no metal). Essa é uma etapa rápida, sendo que o  $CO_2$  tende a adsorver na interface metal-suporte (ARAMOUNI et al., 2018).

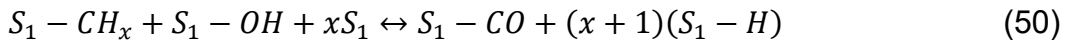
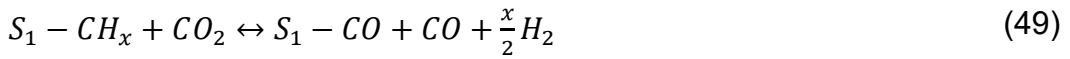
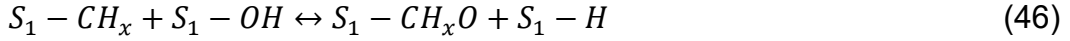




Onde  $S_2$  denota o sítio ativo na interface metal-suporte. Em seguida são formadas as hidroxilas e a água (PAPADOPOULOU; MATRALIS; VERYKIOS, 2012):



Seguida então pela oxidação do grupo  $CH_x$  e pela formação e dessorção de  $CO$  e  $H_2$ :



Na Figura 11 são ilustrados os passos que descrevem a RSM conforme definido nas Equações (34) a (52), sendo que na Figura 11-A estão representadas a adsorção e a dissociação do  $CH_4$  e do  $CO_2$  seguidos pela dessorção do  $CO$  e  $H_2$ . Na Figura 11-B está representada a formação de hidroxilas seguida da oxidação da espécie  $CH_x$  (Figura 11-C) para posterior formação e liberação de  $CO$  e  $H_2$ . Diferentes mecanismos são apresentados na literatura para o processo de RSM. Wang e Lu (1999) sugerem um mecanismo simplificado, apresentado nas Equações (53) a (62).



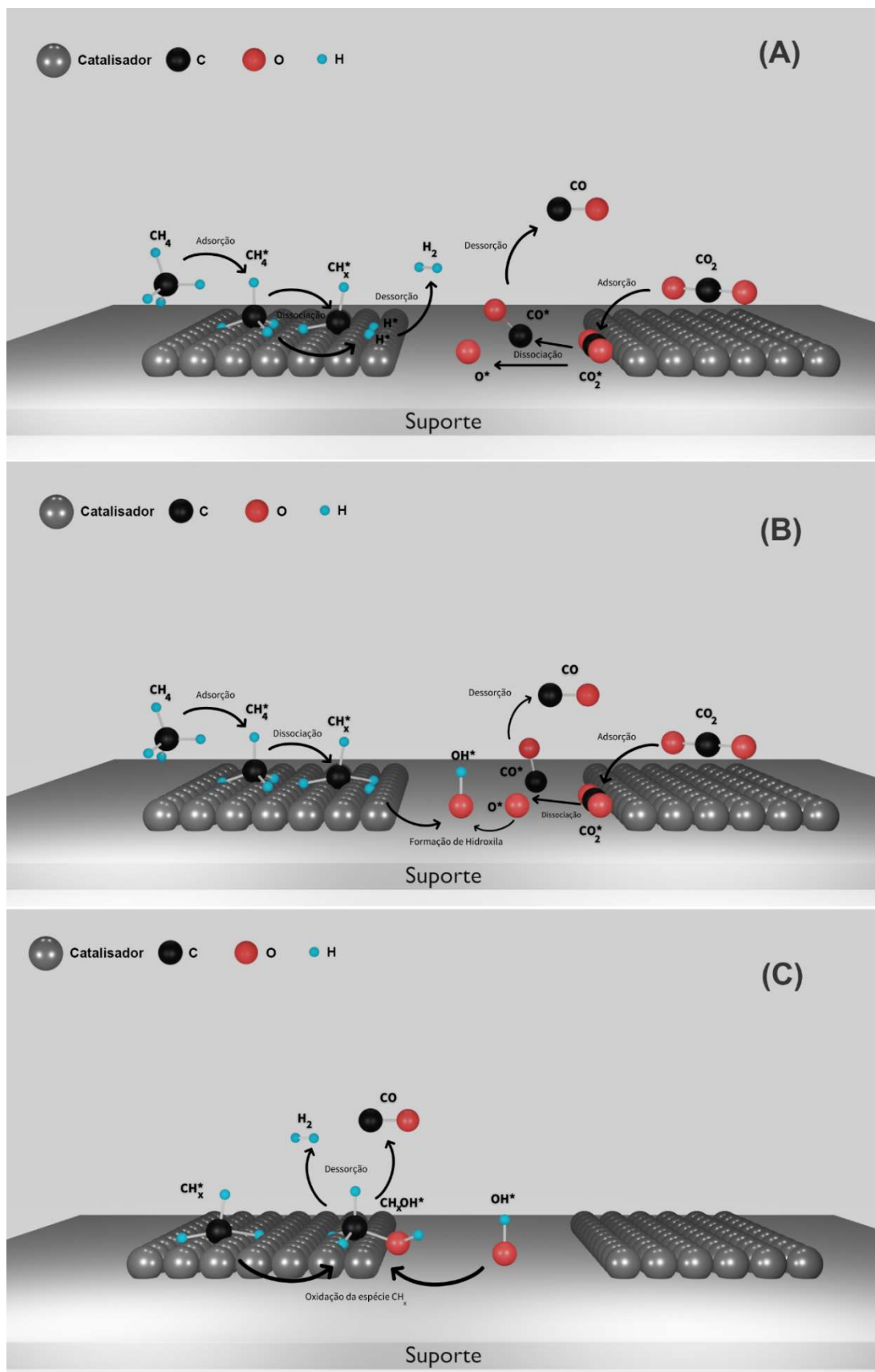


Figura 11 - Mecanismo de reforma a seco do metano.

Fonte: Adaptada de (DALAI; ISSARIYAKUL; BAROI, 2012).

Wang e Lu (1999) consideraram a reação (irreversível) na superfície como etapa limitante, obtendo-se assim a taxa de reação expressa pela Equação (63).

$$r = \frac{k_1 P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_1 P_{CH_4})(1 + K_2 P_{CO_2})} \quad (63)$$

Em que  $k_1$  é a constante de velocidade de reação. Segundo Olsbye, Wurzel e Mleczko (1997), assumindo o mecanismo descrito nas equações (53) a (62) e adotando como etapa determinante a reação (reversível) na superfície do catalisador  $Ni/Al_2O_3$  entre o metano adsorvido em sítios ativos de níquel ( $CH_4^*$ ) e o dióxido de carbono adsorvido no suporte ( $CO_2^*$ ), têm-se que a taxa da RSM é dada por:

$$r = k_1 \left( \frac{K_1 K_2 P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_1 P_{CH_4} + K_2 P_{CO_2})(1 + K_3 P_{CO_2} + K_4 P_{H_2})} - \frac{K_3 K_4 P_{CO} P_{H_2}}{(1 + K_1 P_{CH_4} + K_2 P_{CO})(1 + K_3 P_{CO_2} + K_4 P_{H_2})} \right) \quad (64)$$

Onde a influência da pressão parcial do hidrogênio ( $K_4 P_{H_2} = 0$ ) foi considerada desprezível, obtendo-se:

$$r = \frac{k P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_1 P_{CH_4} + K_2 P_{CO_2})(1 + K_3 P_{CO_2})} \quad (65)$$

Diversos trabalhos foram publicados nos últimos anos com versões baseadas no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. Alguns dos modelos propostos para RSM são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Taxas para RSM pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood e reação na superfície como etapa limitante.

| Modelo (r)                                                                                 |      | Mecanismo     | Referência                  |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|------|---------------|-----------------------------|
| $\frac{k P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2})^2}$                | (66) | Sítio Simples | (WANG; LU; MILLAR, 1996)    |
| $\frac{k P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$               | (67) | Sítio Duplo   | (PICHAS et al., 2010)       |
| $\frac{k P_{CH_4} \sqrt{P_{CO_2}}}{(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + \sqrt{K_{CO_2} P_{CO_2}})^2}$  | (68) | Simples       | (CHENG; FOO; ADESINA, 2010) |
| $\frac{k P_{CO_2} \sqrt{P_{CH_4}}}{(1 + \sqrt{K_{CH_4} P_{CH_4}})(1 + K_{CO_2} P_{CO_2})}$ | (69) | Duplo         | (CHENG; FOO; ADESINA, 2010) |

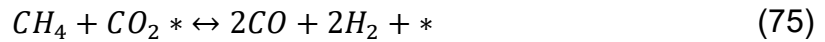
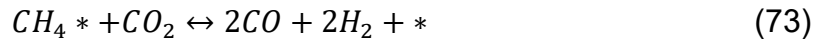
$$\frac{k\sqrt{P_{CH_4}P_{CO_2}}}{(1 + \sqrt{K_{CH_4}P_{CH_4}} + \sqrt{K_{CO_2}P_{CO_2}})^2} \quad (70) \quad \text{Simples} \quad (\text{OSAKI et al., 1997})$$

$$\frac{k\sqrt{P_{CH_4}P_{CO_2}}}{(1 + \sqrt{K_{CH_4}P_{CH_4}})(1 + \sqrt{K_{CO_2}P_{CO_2}})} \quad (71) \quad \text{Duplo} \quad (\text{FOO et al., 2011})$$

---

Fonte: Retirado de (AYODELE et al., 2016).

Para o mecanismo de Eley-Rideal, Mark et al. (1997) descrevem dois mecanismos para a reforma a seco do metano. O primeiro mecanismo considera a adsorção do  $CH_4$  no catalisador seguida pela reação (etapa limitante), como descrito pelas equações (72) e (73). O segundo modelo considera a adsorção do  $CO_2$  no catalisador seguida pela reação (etapa limitante), como descrito pelas equações (74) e (75).



As taxas de reação para o primeiro e o segundo mecanismo apresentados por Mark et al. (1997) são descritos, respectivamente, pelas equações (76) e (77).

$$r = \frac{k K_{CH_4} \left( P_{CH_4} P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K} \right)}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4}} \quad (76)$$

$$r = \frac{k K_{CO_2} \left( P_{CH_4} P_{CO_2} - \frac{P_{CO}^2 P_{H_2}^2}{K} \right)}{1 + K_{CO_2} P_{CO_2}} \quad (77)$$

Além dos modelos apresentados, podemos ainda citar a Lei de Potência, um modelo matemático simples, que não necessariamente representa o mecanismo cinético da RSM. Diversos autores, como Sun et al. (2021) e Ayodele et al. (2016), utilizam a lei de potência em seus estudos, principalmente comparando com os mecanismos de Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal. A cinética de reação para a RSM, pela Lei de Potência, pode ser descrita pela forma:

$$r = k \cdot P_{CH_4}^m \cdot P_{CO_2}^n \quad (78)$$

Em que  $m$  e  $n$  são constantes relacionadas a ordem da reação e  $k$  é a constante cinética, a qual pode ser definida pela equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (79)$$

Sendo  $E_a$  a energia de ativação [ $J \text{ mol}^{-1}$ ],  $A$ , o fator pré-exponencial,  $R$ , a constante universal dos gases [ $J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ] e  $T$ , a temperatura [K]. Por se tratar de um modelo que não reflete o mecanismo da reação de reforma, é possível que não descreva de forma adequada a reforma do metano, como relatado por Iyer et al. (2003), Ko et al. (1995) e Akpan et al. (2007).

### 3.3 Equações gerais para modelagem matemática de reatores de leito fixo

Segundo Biembengut e Hein (2002), a modelagem acompanha a matemática desde seu surgimento, das simples aplicações rotineiras onde o uso da matemática era necessário. A palavra ‘modelo’ é originada do latim ‘modus’ e tipicamente descreve o modo com que os humanos copiam a realidade, sendo essa considerada por muitos antropologistas a ferramenta mais importante de nossa espécie (SCHICHL, 2004).

Um modelo é uma versão simplificada e, sendo assim, pode ter diversas funções: explicar um fenômeno (ex. termodinâmica, mecânica clássica ou quântica), fazer previsões (ex. modelos aerodinâmicos ou climáticos), fazer uma tomada de decisão (ex. sistemas de gps), dentre outras. Na Figura 12 são apresentados, de forma resumida, os passos para elaboração de um modelo matemático e sua validação.

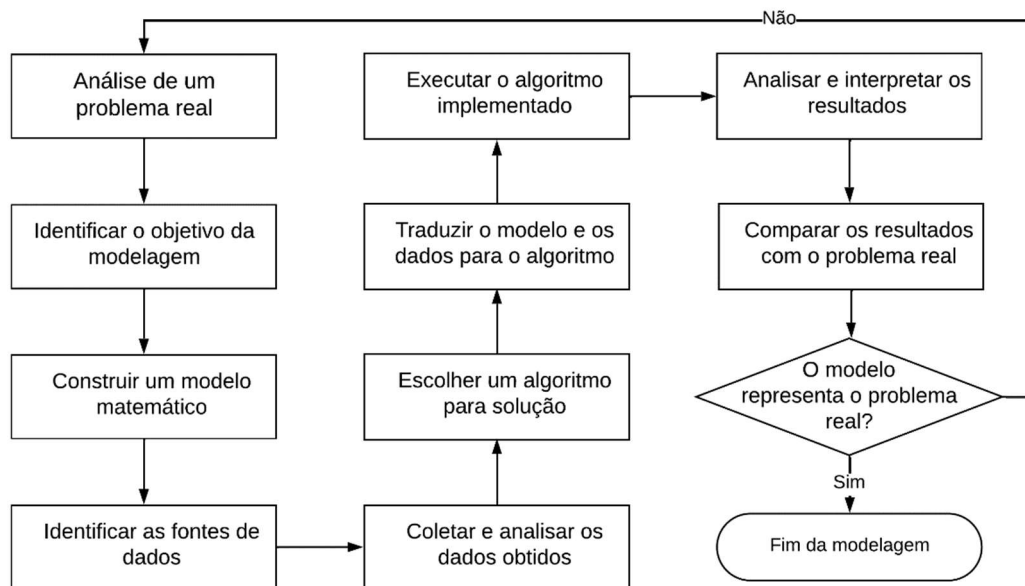


Figura 12 - Esquema para elaboração e validação de um modelo matemático.

Fonte: Adaptado de (SCHICHL, 2004).

Durante o processo de reforma a seco do metano, os gases que compõem a mistura de entrada podem adsorver na superfície (um dos gases ou ambos), onde reagem formando hidrogênio e monóxido de carbono. Esse processo envolve a transferência de massa entre a fase gás e o catalisador, além dos efeitos difusivos que o próprio movimento do gás produz.

Segundo Fogler (2014), as etapas da reação catalítica, apresentadas na Figura 13, podem ser descritas por: 1 – Transferência de massa dos reagentes da fase gasosa para a superfície externa do catalisador, através da camada limite (difusão externa); 2 – Difusão dos reagentes através da entrada do poro até as vizinhanças da superfície catalítica (difusão interna); 3 – Adsorção dos reagentes no sítio ativo (um ou ambos reagentes); 4 – Reação na superfície do catalisador; 5 – Dessorção dos produtos da superfície; 6 – Difusão dos produtos da superfície catalítica até a entrada do poro (difusão interna); 7 – Transferência de massa dos produtos do poro até o seio fluido, atravessando a camada limite (difusão externa).

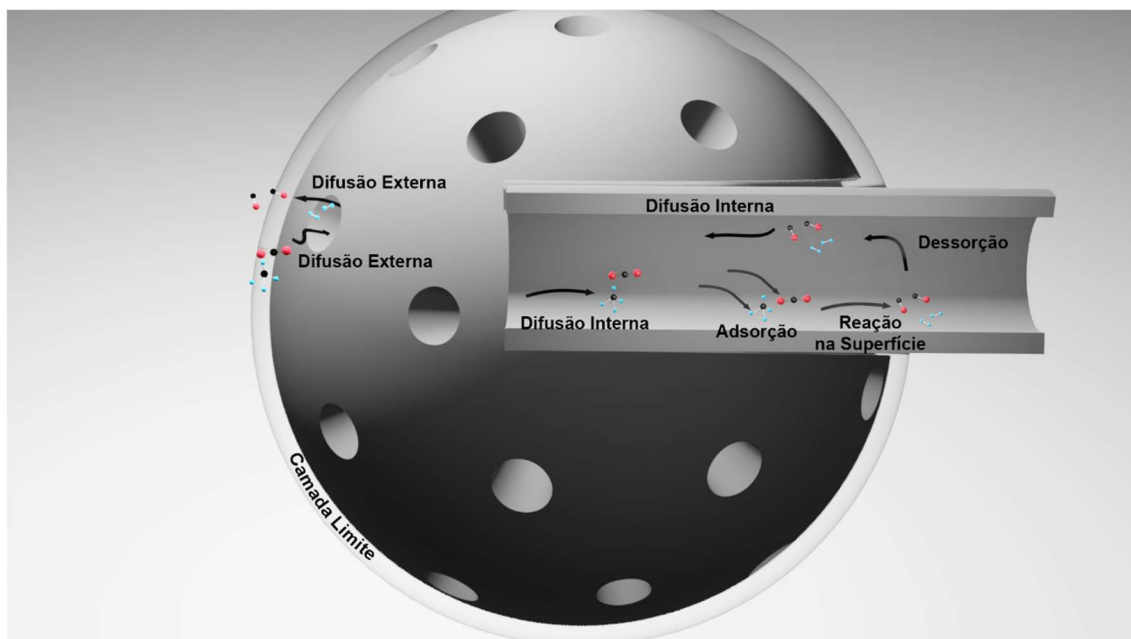


Figura 13: Etapas em uma reação catalítica heterogênea.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Devido à natureza altamente endotérmica desse processo, ocorre um significativo consumo energético durante a reação, tornando a transferência de energia externa essencial para o desempenho. Além disso, a consideração de que a reação se desenrola na superfície do catalisador destaca a relevância da transferência de energia entre a fase gasosa e o catalisador.

Consequentemente, como um dos propósitos deste estudo, estamos focados na elaboração de um modelo matemático que caracterize a reforma a seco do metano em um reator de leito fixo. Esse modelo será fundamentado nos princípios da conservação de massa e energia que, em princípio, devem considerar os balanços tanto na fase fluida quanto na fase sólida. Em condições em que as resistências a transferência de massa, tanto internas quanto externas, podem ser desprezadas e pode-se considerar o equilíbrio térmico entre as fases, os balanços são realizados apenas na fase fluída, com a adição de um termo que representa a reação química (que acontece na fase sólida), sendo esse o modelo pseudo-homogêneo desenvolvido nas próximas seções.

### 3.3.1 Princípio de conservação de matéria por componente na fase gás

Considerando balanço de massa para um elemento de volume no seio da fase gás, a equação que descreve a distribuição da concentração de um componente  $j$  é dada por (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2006; FOGLER, 2009):

$$-\nabla(\vec{v}C_j) + \nabla^2(D_{L,j}C_j) \pm \sum_{i=1}^{nr} v_{ij}R_i = \frac{\partial}{\partial t}C_j \quad (80)$$

Em que:

- $\vec{v}$  é a velocidade superficial da mistura gasosa [ $m\ s^{-1}$ ]
- $C_j$  é a concentração molar do componente  $j$  na fase gás [ $mol\ m^{-3}$ ]
- $D_{L,j}$  é o coeficiente de dispersão axial do componente  $j$  na mistura gasosa [ $m^2\ s^{-1}$ ];
- $k_{f_j}$  é o coeficiente de transferência de massa do componente  $j$  no filme externo [ $m\ s^{-1}$ ];

Na Equação (80), o termo  $\nabla vC_j$  representa a transferência de massa associada a efeitos convectivos (devido ao movimento macroscópico do fluido), o termo  $\nabla^2(D_{L,j}C_j)$  representa a transferência de massa associada a efeitos difusivos no próprio seio da fase gás, o termo  $\sum_{i=1}^{nr} v_{ij}R_i$  representa a geração / consumo de massa do componente  $j$  proveniente das reações químicas e o termo  $\frac{\partial}{\partial t}C_j$  representa a taxa de acúmulo do componente  $j$  no elemento de volume.

### 3.3.2 Princípio de conservação de energia na fase gás

Realizando o balanço de energia para um elemento de volume no seio da fase gás, tem-se que a equação geral para transferência de energia da mistura gasosa é dada por (Bird et al., 2006):

$$-\nabla(\vec{v} C H) + \nabla(k_{cond} \nabla T) \pm \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} v_{ij} R_i \Delta H_{R_i} \quad (81)$$



$$= \frac{\partial}{\partial t} (C H - \vec{P})$$

Em que:

- $C$  é a concentração da mistura na fase gás [ $mol\ m^{-3}$ ];
- $H$  é a entalpia da mistura gasosa [ $J\ mol^{-1}$ ];
- $k_{cond}$  é a condutividade térmica da mistura gasosa [ $W\ m^{-1}K^{-1}$ ];
- $T$  é a temperatura da mistura gasosa [ $K$ ];
- $\Delta H_{R_i}$  é a variação de entalpia proveniente da reação  $i$  [ $J\ mol^{-1}$ ];
- $P$  é a pressão na fase gás [ $Pa$ ].

Os termos da equação (81) representam a transferência de energia dada por:

- efeitos convectivos (pelo movimento da mistura gasosa):  $\nabla(vCH)$ ;
- efeitos difusivos na própria mistura gasosa:  $\nabla(k_{cond}\nabla T)$
- energia gerada/consumida pelas reações químicas:  

$$\pm \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} v_{ij} R_i \Delta H_{R_i};$$

### 3.4 Método de Otimização por Enxame de Partículas

O *Particle Swarm Optimization* (PSO) tem sido amplamente aplicado em diversas áreas da ciência. Este método de busca global, criado por KENNEDY & EBERHART em 1995, é baseado na simulação do comportamento social de animais. Eles observaram que esses animais exibem movimentos localmente aleatórios, mas comportamento globalmente determinado.

O PSO é utilizado para resolver problemas de otimização não lineares sem restrições. Similar aos algoritmos evolucionários, o PSO também é baseado em uma população de indivíduos, chamada de "enxame de partículas". No entanto, ao contrário dos algoritmos evolucionários, como algoritmos genéticos, onde os indivíduos sofrem alterações genéticas por meio de operadores de cruzamento, mutação e seleção, no PSO, a única modificação realizada nas partículas é a sua localização no espaço, controlada pelo operador de velocidade.

No método de otimização PSO, cada indivíduo da população (ou partícula) é associado a um vetor que representa uma possível solução para o problema em questão. Cada partícula possui uma posição e uma velocidade no espaço de busca, cuja dimensão corresponde ao número de parâmetros do problema. Isso resulta em um enxame de tamanho igual ao número de partículas. As partículas são influenciadas por três vetores que se combinam para atualizar suas velocidades e posições: (i) vetor de posição atual da partícula, (ii) vetor da melhor posição visitada pela partícula e (iii) vetor da melhor posição visitada pelo enxame (TRIGUEROS, 2008; TRIGUEROS et al., 2010).

Segundo Huidae Cho e colaboradores (2011), cada partícula representa uma amostra do parâmetro e o enxame representa a população de partículas. Em um problema  $N$ -dimensional, as posições da partícula  $i$  são representadas por  $\vec{x}_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{iN})$  e sua velocidade por  $\vec{v}_i = (v_{i1}, v_{i2}, \dots, v_{iN})$ . A cada iteração  $k$ , a partícula  $i$  utiliza sua melhor posição alcançada até então ( $\vec{p}_{iL}$ ) e a melhor posição dentre todas as partículas ( $\vec{p}_G$ ) para determinar a velocidade no próximo passo, como indicado na equação:

$$v_{ij}(k+1) = v_{ij}(k) + \psi_1 r_1(k)(p_{iLj} - x_{ij}) + \psi_2 r_2(k)(p_{Gj} - x_{ij}) \quad (82)$$

Em que  $j$  representa a  $j$ -ésima coordenada do vetor,  $\psi_1$  e  $\psi_2$  são os fatores individual e coletivo respectivamente, e  $r_1(k)$  e  $r_2(k)$  são funções que geram um número randômico no intervalo  $(0,1)$ . A fim de garantir que as partículas não continuem a se locomover por indeterminadas iterações,  $v_{ij}(k)$  é multiplicado pelo fator de inércia, que é um valor  $\omega$  dado por:

$$\omega(k) = \omega_i + (\omega_f - \omega_i) \left( \frac{k-1}{K-1} \right) \quad (83)$$

Em que  $\omega_i$  e  $\omega_f$  são, respectivamente, o valor inicial e final para  $\omega$  definidos previamente e  $K$  é o número de iterações. Assim, a Equação (82) se reescreve como:

$$v_{ij}(k+1) = \omega \cdot v_{ij}(k) + \psi_1 \cdot r_1(k) \cdot (p_{iLj} - x_{ij}) + \psi_2 \cdot r_2(k) \cdot (p_{Gj} - x_{ij}) \quad (84)$$

Muitos trabalhos foram publicados nos últimos anos com modificações para o método PSO, visando corrigir alguns possíveis problemas do método original, tais como a convergência, em alguns casos, para extremos locais. A Figura 14 apresenta, em forma de fluxograma, o esquema para implementação

do método PSO original, proposto por James Kennedy e Russel Eberhart (1995).

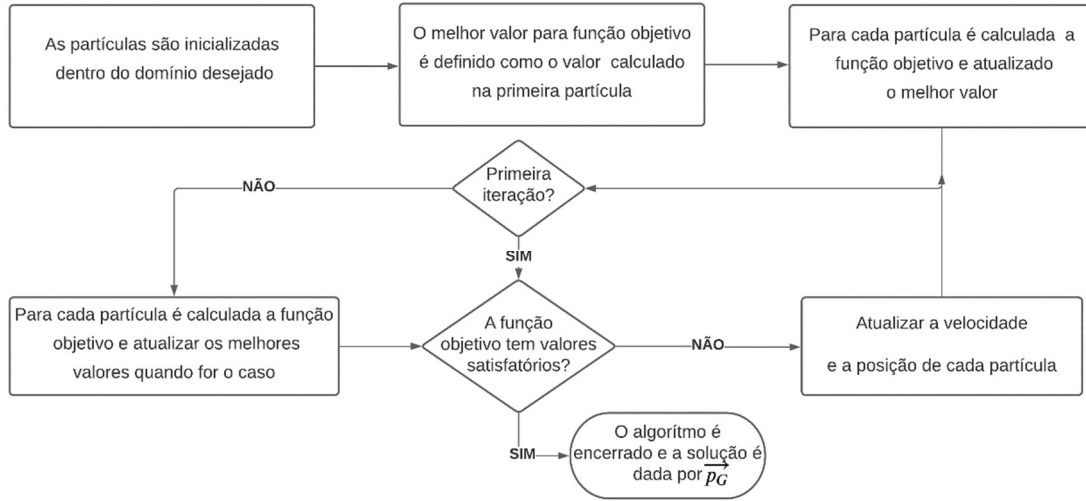


Figura 14: Fluxograma com o esquema para implementação do método PSO.

Fonte: Elaborado pelo Autor.

### 3.5 Método das Linhas

O método das linhas consiste em um método numérico semi-discreto para resolução de uma equação diferencial parcial (ou um sistema) onde, em geral, as variáveis espaciais são discretizadas para se obter um sistema de equações diferenciais ordinárias temporais (EDSBERG, 2016). Para exemplificar o processo, consideramos o caso unidimensional (para coordenadas espaciais):

$$F\left(x, t, u(x, t), \frac{\partial}{\partial x} u(x, t), \frac{\partial^2}{\partial x^2} u(x, t), \frac{\partial}{\partial t} u(x, t)\right) = 0$$

Inicialmente é dado um particionamento  $\{x_0 = a, x_1, \dots, x_{n-1}, x_n = b\}$ , com  $x_0 < x_1 < \dots < x_n$ , de um intervalo  $[a, b]$  onde a variável espacial  $x$  está definida. Assim, a partir da função de interesse  $u(x, t)$ , são definidas  $n + 1$  funções dependentes apenas do tempo  $u_i(t) = u(x_i, t)$ .

Para  $i = 1, \dots, n - 1$ , a derivada espacial de  $u$  é aproximada utilizando diferenças finitas centradas, obtidas através da expansão em série de Taylor da função, como indica a equação:

$$\frac{\partial u}{\partial x}(x_i, t) \approx \frac{u_{i+1}(t) - u_{i-1}(t)}{2\Delta x_i}$$

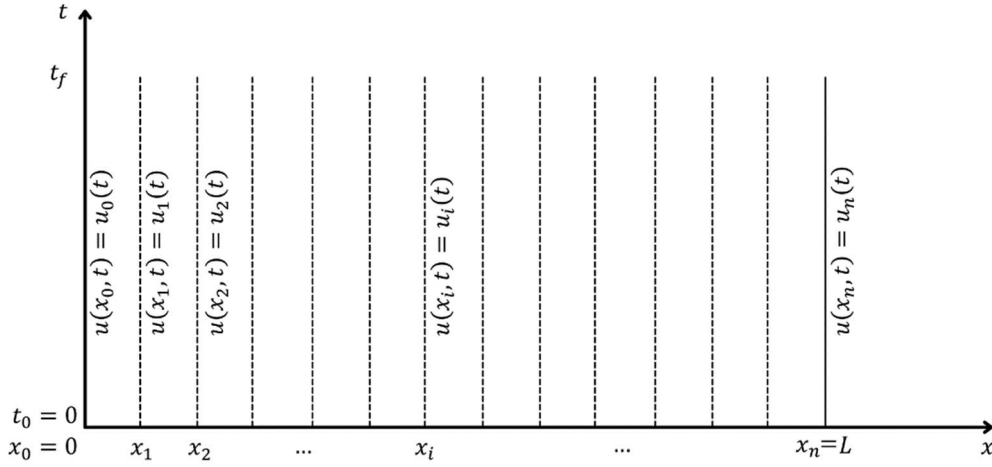


Figura 15: Ilustração da discretização de um problema unidimensional em coordenadas espaciais.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Para  $i = 0$  e  $i = n$ , as derivadas espaciais (em torno de  $x_1$  e  $x_n$ ) são aproximadas pelas diferenças finitas adiantada e atrasada, respectivamente:

$$\frac{\partial u}{\partial x}(x_0, t) \approx \frac{u_1(t) - u_0(t)}{2\Delta x_i}$$

$$\frac{\partial u}{\partial x}(x_n, t) \approx \frac{u_n(t) - u_{n-1}(t)}{2\Delta x_i}$$

A derivada espacial de segunda ordem da função  $u(x, t)$  é aproximada por:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}(x_i, t) \approx \frac{u_{i+1}(t) - 2u_i(t) + u_{i-1}(t)}{\Delta x_i^2}$$

A discretização espacial, como geralmente utilizada no método das linhas, induz a um sistema de equações diferenciais de difícil solução numérica por métodos exatos, sendo então consideradas EDOs *stiff*. Para resolver tais sistemas, são necessários métodos de integração numéricos apropriados, tais como o método *Backward Differentiation Formula* (ISERLES, 1982) e o método de Runge-Kutta-Fehlberg (KAPS; POON; BUI, 1985).

### 3.6 Softwares para Simulação da Reforma à Seco do Metano

Diferentes softwares que podem ser utilizados para simular processos químicos gerais estão disponíveis no mercado e que, em particular, podem ser utilizados em simulações de reforma a seco do metano. Entre os estudos realizados com esse tipo de software, pode-se citar o estudo realizado por Gangadharan, Kanchi e Lou (2012), que utilizaram o software *Aspen Plus* para investigar os impactos econômicos e ambientais decorrentes da combinação da reforma a seco com a reforma a vapor do metano. Challiwala e colaboradores (2017) realizaram estudos da cinética comparando várias tecnologias de reforma do metano com a reforma a seco, utilizando o software Matlab. Lee e colaboradores (2016b), por sua vez, utilizaram o software Comsol Multiphysics em um estudo de modelagem numérica focado na investigação da reforma do metano seco em reator de membrana.

Embora os referidos softwares proporcionem grandes benefícios, eles podem ser extremamente complexos, pois atendem a uma grande variedade de processos físico-químicos e requerem entrada manual de equações e outros itens. Além disso, esses softwares nem sempre estão disponíveis gratuitamente.

Desenvolvida por profissionais da empresa Sun Microsystems, Inc., a primeira versão do Java Developer's Kit (JDK 1.0) foi lançada em 1996 (MANZANO; JÚNIOR, 2015). Segundo Sanderson (2014), dentre as vantagens da linguagem Java pode-se destacar o gerenciamento facilitado das variáveis e objetos definidos em memória pelo não uso de ponteiros e o conceito de portabilidade, ou seja, sendo possível utilizar os programas desenvolvidos nessa linguagem independentemente do sistema operacional instalado.

Visando essas vantagens a linguagem de programação Java foi escolhida para o desenvolvimento de um software que fosse capaz de simular a reforma a seco do metano a partir de balanços de massa e energia não estacionários, considerando o eixo axial. Além disso, a possibilidade do uso do aplicativo JavaFX, que é um software livre, para o desenvolvimento da interface gráfica do software contribuiu para a escolha da linguagem de programação Java.

### 3.7 Estado da Arte

O aumento significativo do consumo energético mundial (BARCA, 2011) tem trazido novas abordagens para produção de energias limpas e renováveis. Nesse contexto, o biogás vem sendo cada vez mais explorado, principalmente no Brasil (TASMAGANBETOV et al., 2020), que se coloca como o principal produtor de energia através do biogás no mundo. As altas concentrações de metano e dióxido de carbono em sua composição (ALVES et al., 2013) e a produção em larga escala nacional (CI-BIOGAS, 2020) fazem do biogás uma matéria prima promissora para produção do gás de síntese.

O gás de síntese é composto principalmente por hidrogênio ( $H_2$ ) e monóxido de carbono ( $CO$ ) (CASSINI; COELHO; PECORA, 2014) e possui um maior valor agregado do que o biogás uma vez que pode ser utilizado para produção de metanol, etanol, gás hidrogênio, gasolina, diesel, dentre outros compostos químicos (VITA et al., 2014).

Dentre os principais métodos de produção do gás de síntese a partir do biogás, tem-se os processos de reforma à vapor e à seco do metano. A reforma à vapor demanda menos energia quando comparada com a reforma à seco e tem uma tecnologia bem estabelecida (ZHAO et al., 2020). Por outro lado, a separação do metano não se faz necessária na reforma à seco e segundo Zhao et al. (2020) não haviam muitas plantas comerciais com essa tecnologia até 2020.

Para compensar as altas temperaturas necessárias na reforma à seco do metano, o uso de catalisadores se faz necessário e tem sido amplamente estudado. Devido ao baixo custo, viabilidade e alta atividade catalítica, pode-se destacar os catalisadores à base de níquel ( $Ni$ ) (ARAMOUNI et al., 2018). Dentre os trabalhos recentes que obtiveram conversão de  $CH_4$  e  $CO_2$  superiores a 90%, pode-se citar: Rouibah et al. (2017) utilizaram catalisadores bimetálicos Ni-Cr, Ni-Co e Ni-Mn(2017), Kennema e Rowntree (2020) utilizaram níquel não suportado, Hu e Ruckenstein (2020) utilizaram Ni-Mo suportados em MgO cristalino, Oliveira et al. (2021) utilizaram Ni suportado em Si-MCM-41, dentre outros.

Em trabalho publicado por Silva e Zanoteli (2020), foram analisados catalisadores de níquel suportados em  $Al_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Si - O_2$  e  $MCM - 41$  na reforma do biogás nas temperaturas de 500, 600 e 700 °C. Os autores concluem que a ordem de conversão de  $CH_4$  e  $CO_2$  nas temperaturas avaliadas é:  $Al_2O_3 > La_2O_3 > Si - O_2 > MCM - 41$ . Entretanto, para temperatura de 700° C, as conversões para o suporte  $MCM - 41$  foram de 78% para  $CO_2$  e 92% para  $CH_4$ , sendo superior às conversões dos suportes  $SiO_2$  e  $La_2O_3$ , ficando abaixo do suporte  $Al_2O_3$ , que obteve conversão de 86% para  $CO_2$  e 94% para  $CH_4$ . Além disso os suportes  $Al_2O_3$  e  $MCM - 41$  foram os únicos que obtiveram uma proporção  $H_2/CO$  maior que 1 em todas as temperaturas.

Em contraste com o trabalho de Silva e Zanotelli, em trabalho publicado por Oliveira et al. (2021), o catalisador Ni/Si-MCM-41 apresentou uma conversão superior a 99% para  $CH_4$  e 98% para  $CO_2$ , com temperatura de operação de 800 °C e composição de entrada 50% v/v para  $CH_4$  e 50% v/v para  $CO_2$ . Os autores também apontam a estabilidade do catalisador após 17 horas de operação.

Em pesquisa ao banco de dados ISI Web of Science, com os termos “methane”, “dry”, “reform\*”, “Ni” e “MCM-41”, foram encontrados 29 artigos, sendo o primeiro publicado em 2009. Adicionando o termo “Si” à pesquisa, foram encontrados apenas 6 artigos, sendo o primeiro também publicado em 2009. Realizando a pesquisa com os termos “methane”, “dry”, “reform\*”, “Ni” e “ $Al_2O_3$ ”, foram encontrados 662 artigos, sendo o primeiro de 1994.

Apesar de uma consulta simples, essa diferença no número de artigos publicados, somada aos resultados evidenciados por Oliveira et al. (2021), indicam que mais estudos da reforma à seco do metano utilizando catalisadores de Ni/Si suportados em MCM-41 devem ser realizados. Dentre os estudos que se fazem necessários, pode-se citar o estudo da cinética de reação e o desenvolvimento de um modelo matemático, os quais não foram abordados pelos artigos encontrados na pesquisa.

Em pesquisa ao banco de dados ISI Web of Science, com os termos “methane”, “dry”, “reform\*” e “mathematical modelling”, a partir de 2015, foram encontrados 15 artigos, dos quais 8 apresentam modelos fenomenológicos para a reforma à seco do metano.

Shahkarami e Fatemi (SHAHKARAMI; FATEMI, 2015) desenvolveram um modelo heterogêneo e isotérmico para um reator de membrana em estado estacionário, desprezando os efeitos de dispersão axial e o gradiente axial de temperatura.

Lee et al. (LEE; LEE; LIM, 2016a) desenvolveram um modelo heterogêneo e não isotérmico para um reator de membrana em modo estacionário, considerando os efeitos de dispersão axial, gradiente axial de temperatura e, para os efeitos da queda de pressão, a equação de Ergun.

Três artigos foram publicados em 2018. Karimipourfard et al. (KARIMIPOURFARD et al., 2018) propuseram um modelo homogêneo e não isotérmico para um reator esférico em estado estacionário, desprezando os efeitos de dispersão axial e o gradiente axial de temperatura, adotando a equação de Ergun para representar os efeitos da queda de pressão. Xie et al. (XIE et al., 2018) propuseram um modelo pseudo-homogêneo e não isotérmico para um reator de leito empacotado em estado estacionário, desprezando o coeficiente de dispersão axial, considerando o gradiente axial de temperatura e não considerando os efeitos de transferência de momento. Mirodatos et al. (MIRODATOS et al., 2018) desenvolveram um modelo pseudo-homogêneo, transiente e isotérmico para um reator de leito empacotado, desprezando os efeitos de queda de pressão, dispersão axial e gradiente axial de temperatura.

Dehimi et al. (DEHIMI et al., 2020) desenvolveram um modelo homogêneo e isotérmico para um reator de leito fixo em estado estacionário, considerando apenas os efeitos de transferência de massa provenientes das reações. Zambrano et al. (ZAMBRANO et al., 2020) propuseram um modelo heterogêneo, transiente e isotérmico para um reator de leito fluidizado que considera apenas os efeitos de transferência de massa entre as fases e provenientes das reações. Abbasi et al. (ABBASI et al., 2020) desenvolveram um modelo heterogêneo e não isotérmico para um reator de leito fixo em estado estacionário, desprezando os efeitos de dispersão axial e o gradiente axial de temperatura, adotando a equação de Ergun para representar os efeitos da transferência de momento.

Distinguido das abordagens recentes para a reforma a seco do metano, este estudo apresenta um modelo fenomenológico transiente. Tal modelo



incorpora, de maneira abrangente, os efeitos de transferência de massa e calor, considerando também a análise da dispersão axial e o gradiente de temperatura ao longo do reator de leito fixo empacotado. Notavelmente, esse modelo engloba estudos cinéticos para a reforma a seco do metano, com ênfase na catálise por Ni/Si-MCM-41, representando uma contribuição pioneira na literatura.

## 4. Metodologia

Nesta seção, é apresentada uma descrição detalhada dos materiais, equipamentos e metodologias que foram empregados neste estudo. Além disso, é abordado o desenvolvimento do modelo matemático que foi utilizado para descrever a reforma a seco do metano catalisada por Ni/Si-MCM-41.

### 4.1 Catalisador

O catalisador utilizado, desenvolvido por Oliveira e colaboradores (2022), apresentou teor de 20% de níquel impregnado em suporte de sílica mesoporosa MCM-41. A granulometria de 355 - 500  $\mu\text{m}$  foi selecionada por apresentar melhores resultados de conversão de  $\text{CH}_4$  em temperaturas variando entre 973 e 1073 K. O catalisador granulado possui área superficial de  $212 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , volume de poros igual a  $0,022 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  e diâmetro de 18 Å.

### 4.2 Unidade Reacional

A unidade utilizada para a reforma a seco do metano foi construída no Laboratório de Materiais e Energias Renováveis (LABMATER) da UFPR – Palotina (Figura 16).



Figura 16: Imagem da unidade experimental de escala laboratorial para RSM

Fonte: Adaptada de Oliveira e colaboradores (2022).

Na Figura 19, é apresentado um esquema que detalha a unidade experimental utilizada para RSM, a qual conta com três cilindros para armazenamento de gases (1.a, 1.b e 1.c) conectados ao sistema, preenchidos com hidrogênio (99,999% de pureza, White Martins), nitrogênio (99,999% de pureza, White Martins) e uma mistura composta por 50/50% mol de metano e dióxido de carbono (99,500% de pureza, White Martins), respectivamente. Os cilindros são equipados com reguladores de pressão (2.a, 2.b e 2.c), enquanto o cilindro de mistura possui adicionalmente controlador de fluxo mássico (3 - GFC17, Aalborg).

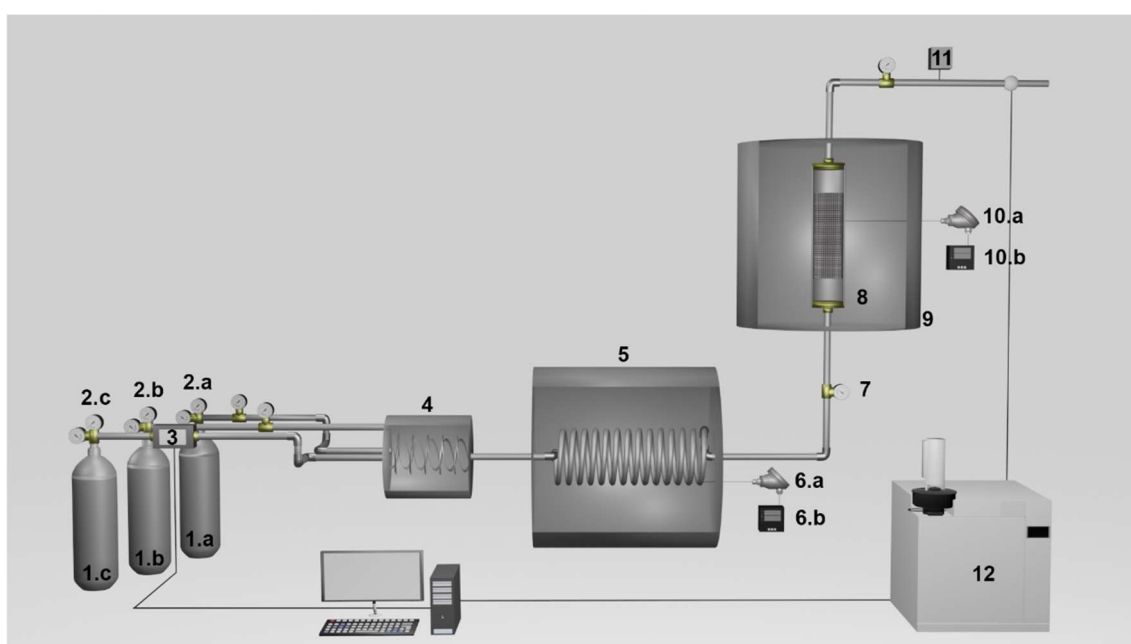


Figura 17: Esquema da unidade de RSM.

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Os cilindros são conectados a um misturador de gás (4), que, por sua vez, é conectado a um forno elétrico de pré-aquecimento (5). As resistências do forno de pré-aquecimento são reguladas por um controlador digital (6.b), que é conectado a um termopar tipo K (6.a). O gás que sai do forno passa por um regulador de pressão (7) e entra no reator tubular de leito fixo em aço inox (8), onde ocorre a reação de reforma a seco, sendo o leito com altura 13 cm, diâmetro interno igual a 1,06 cm e paredes com 2,1 mm de espessura. Este reator tubular está localizado dentro de um forno (9), cujas resistências elétricas são reguladas por um controlador digital (10.b) conectado a um

termopar tipo K (10.a). O produto passa por um medidor de fluxo de massa (11 - FMA-LP1600A, Omega) na saída do reator.

As amostras foram coletadas e analisadas em cromatógrafo a gás (12 - Qmicro, Dynamiq) equipado com nanodetector TCD, bem como com colunas do tipo Plot, como MS5A (Molecular Sieve 5A) e Bond-U (divinilbenzeno-tipo U). Hélio (99,990%, AirLiquide) foi usado como gás de arraste.

#### 4.2.1 Ensaios Reacionais

Inicialmente o leito foi preenchido com 3 g do catalisador Ni/Si-MCM-41 descrito na Seção 4.1. Em temperatura ambiente, uma vazão de 40 mL min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub> foi utilizada por 30 minutos para remoção de quaisquer impurezas que pudesse haver no leito. Em seguida, uma vazão de 20 mL min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub> foi aplicada por 4 horas para ativação do catalisador, com o reator em temperatura de 1073 K, conforme procedimento realizado por Oliveira e colaboradores (2022). Após as 4 horas de ativação, ainda com o reator em temperatura de 1073 K, foi utilizado N<sub>2</sub> em uma vazão de 40 mL min<sup>-1</sup> durante 30 minutos para remoção do hidrogênio.

Ensaios de reforma a seco do metano (RSM) foram conduzidos em diferentes temperaturas (873 – 973 K), sendo o primeiro em 973 K e, para cada temperatura fixada, foram analisadas diferentes vazões volumétricas da mistura equimolar de CH<sub>4</sub> e CO<sub>2</sub> (300 – 600 mL min<sup>-1</sup>, STP) em condições fixas de pressão (P = 1 bar) e de composição da mistura de alimentação (50:50 mol/mol). Em cada condição, o forno pré-aquecedor e o reator foram configurados com a mesma temperatura. Antes da mudança de temperatura para o próximo ensaio, a temperatura e a vazão foram ajustadas para a primeira configuração (973 K e 600 mL min<sup>-1</sup>) para verificar se a composição na saída permanecia a mesma, fato que foi verificado em todo o experimento.

Para cada condição experimental, foram realizadas três coletas de amostras na saída do reator, com intervalos de quinze minutos entre elas para verificar se a reação estava em regime permanente. Essa hipótese foi confirmada uma vez que a fração molar de saída permaneceu inalterada.

### 4.3 Modelagem Matemática

4.3.1 Cálculo da conversão de equilíbrio para a reação de reforma a seco do metano

A constante de equilíbrio termodinâmico  $K_p$  foi calculada pela Equação (85) (FOGLER, 2010), enquanto a variação da energia livre de Gibbs foi calculada usando a correlação apresentada na Equação (86).

$$K_p = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (85)$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (86)$$

As variações de entalpia, entropia e capacidade calorífica foram calculadas, considerando gás ideal, para cada elemento de acordo com os dados disponíveis em Technology (1988) através das Equações 87, 88 e 89, respectivamente. A partir dos valores da constante de equilíbrio, as conversões no equilíbrio foram calculadas para a reação principal da RSM dada pela (7).

$$\Delta H = A \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{B}{2} \left(\frac{1}{T}\right)^2 + \frac{C}{3} \left(\frac{1}{T}\right)^3 + \frac{D}{4} \left(\frac{1}{T}\right)^4 - E T + F - H \quad (87)$$

$$S = A \ln \left(\frac{1}{T}\right) + B \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{C}{2} \left(\frac{1}{T}\right)^2 + \frac{D}{3} \left(\frac{1}{T}\right)^3 - \frac{E}{2} T^2 + G \quad (88)$$

$$C_p = A + B \left(\frac{1}{T}\right) + C \left(\frac{1}{T}\right)^2 + D \left(\frac{1}{T}\right)^3 + E T^2 \quad (89)$$

Em que  $T$  é dado em Kelvin e as letras A-G foram retiradas de Technology (1988).

4.3.2 Modelagem matemática da reforma a seco do metano em reator de leito fixo

Nesta seção é apresentado um modelo pseudo-homogêneo em regime transiente para a reforma à seco do metano, em que são desprezados os efeitos da difusão interna e externa. As seguintes hipóteses simplificadoras foram adotadas para este modelo matemático:

- Perfil plano de velocidade, que pode ser assumido pois  $D_t/D_p > 30$  (SCHWARTZ; SMITH, 1953);
- Gradientes de velocidade, temperatura, pressão e composição da fase gás ocorrem apenas na direção axial (distribuição uniforme através da seção transversal, isto é, dependência espacial apenas em  $z$ );
- Distribuição homogênea do catalisador ao longo do eixo axial e da seção transversal (propriedades do leito constantes);
- Variação da energia cinética ( $\Delta E_k$ ) e da energia potencial ( $\Delta E_p$ ) desprezíveis.

Os símbolos e letras utilizados nesta seção, bem como suas unidades de medida, estão descritos na Tabela 10.

Tabela 10: Nomenclatura para a seção 4.3.

| <b>Símbolo</b> | <b>Descrição</b>                                                 | <b>Unidade</b>            |
|----------------|------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| $A_i$          | Fator pré-exponencial                                            | dependente da reação      |
| $A_{TC}$       | Área de troca térmica entre o sistema e as vizinhanças           | $m^2$                     |
| $A_z$          | Área da seção transversal do reator                              | $m^2$                     |
| $C_{p,j}$      | Calor específico do componente $j$ à pressão constante           | $J\ mol^{-1}\ K^{-1}$     |
| $C_j$          | Concentração do componente $j$ na fase gás                       | $mol\ m^{-3}$             |
| $D_{L,j}$      | Coefficiente de dispersão axial do componente $j$ na fase gás    | $m^2\ s^{-1}$             |
| $D_t$          | Diâmetro interno do reator                                       | $m$                       |
| $E_{a,i}$      | Energia de ativação da reação $i$                                | $J\ mol^{-1}$             |
| $h$            | Coefficiente de transferência de calor por convecção na fase gás | $J\ m^{-2}s^{-1}\ K^{-1}$ |
| $H$            | Entalpia da mistura na fase gás                                  | $J\ mol^{-1}$             |
| $H_j$          | Entalpia do componente $j$                                       | $J\ mol^{-1}$             |
| $J_j$          | Fluxo difusivo do componente $j$ na fase gás                     | $mol\ m^{-2}\ s^{-1}$     |

| Símbolo                   | Descrição                                                              | Unidade                                       |
|---------------------------|------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| $k_{f,j}$                 | Coeficiente de transferência de massa do componente j no filme externo | $\text{m s}^{-1}$                             |
| P                         | Pressão total                                                          | bar                                           |
| $P_j$                     | Pressão parcial do componente j                                        | bar                                           |
| Sc                        | Número de Sherwood                                                     | -                                             |
| Sh                        | Número de Schmidt                                                      | -                                             |
| $T_g$                     | Temperatura da fase gás                                                | K                                             |
| $T_w$                     | Temperatura das vizinhanças                                            | K                                             |
| $U_{TC}$                  | Coeficiente global de troca térmica                                    | $\text{J m}^{-2}\text{s}^{-1} \text{K}$       |
| $q_z$                     | Fluxo de energia por condução na fase gás                              | $\text{J m}^{-2}\text{s}^{-1}$                |
| R                         | Constante universal dos gases                                          | $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$             |
| t                         | Tempo                                                                  | s                                             |
| V                         | Volume                                                                 | $\text{m}^3$                                  |
| $v_z$                     | Velocidade intersticial da fase gás na direção axial                   | $\text{m s}^{-1}$                             |
| $x_j$                     | Fração molar do componente j na fase gás                               | -                                             |
| z                         | Coordenada axial                                                       | m                                             |
| $\Delta H_{\text{mix}}$   | Entalpia de mistura                                                    | $\text{J mol}^{-1}$                           |
| $\Delta H_{R_i}$          | Entalpia de reação                                                     | $\text{J mol}^{-1}$                           |
| $\Delta H_{\text{ref},j}$ | Entalpia do componente j na temperatura de referência                  | $\text{J mol}^{-1}$                           |
| $\varepsilon$             | Porosidade do leito                                                    | -                                             |
| $\lambda_L$               | Condutividade térmica efetiva da fase gás                              | $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| $\lambda_w$               | Condutividade térmica da parede                                        | $\text{J s}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ |
| $\nu_{i,j}$               | Coeficiente estequiométrico do componente j na reação i                | -                                             |

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.3.3 Equação de estado

De acordo com Cengel e Boles (2013), quando a temperatura reduzida ( $T_R$ ) tem valores acima de 2 e a pressão reduzida ( $P_R$ ) é menor que 1, o gás exibe um comportamento próximo ao do gás ideal.

Tabela 11: Dados sobre temperatura e pressão críticas extraídos de (CENGEL; BOLES, 2013) dos componentes e cálculos dos valores reduzidos.

| Componente      | Temperatura Crítica<br>$T_c$ [K] | Pressão Crítica<br>$P_c$ [bar] | Temperatura Reduzida<br>$T_R = \frac{T}{T_c}$ | Pressão Reduzida<br>$P_R = \frac{P}{P_c}$ |
|-----------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|
| CH <sub>4</sub> | 190,56                           | 46,00                          | $\geq 3,67$                                   | 0,02                                      |
| CO <sub>2</sub> | 304,18                           | 73,80                          | $\geq 2,30$                                   | 0,01                                      |
| N <sub>2</sub>  | 126,19                           | 33,98                          | $\geq 5,55$                                   | 0,03                                      |
| CO              | 134,45                           | 34,98                          | $\geq 5,21$                                   | 0,03                                      |
| H <sub>2</sub>  | 33,18                            | 13,00                          | $\geq 21,10$                                  | 0,08                                      |

Fonte: Elaborada pelo autor.

De acordo com a Tabela 11, os principais gases envolvidos na reforma à seco do metano possuem  $T_R$  superior a 2 e  $P_R$  inferior a 1. Pelo método de Kay (HIMMELBLAU; RIGGS, 2022), a temperatura e a pressão reduzidas da mistura são dadas respectivamente pela soma das frações molares multiplicadas pelas temperaturas/pressões reduzidas dos elementos puros. Assim, tem-se que  $T_R$  da mistura deve ser superior a 2 e  $P_c$  da mistura deve ser inferior a 1. Deste modo, pode-se assumir o comportamento de gás ideal e, portanto, a equação de estado que correlaciona as variáveis  $C_j$ ,  $P$  e  $T_g$  é dada por:

$$\sum_{j=1}^{nc} C_j = \frac{P}{R T_g} \quad (90)$$



#### 4.3.4 Equações do modelo matemático pseudo-homogêneo

Além das hipóteses estabelecidas na Seção 4.3.2, consideramos a difusão interna e externa desprezíveis, sendo a etapa limitante para transferência de massa apenas as reações na superfície do catalisador. Além disso, será considerado o equilíbrio termodinâmico entre as fases.

##### 4.3.4.1 Balanço Molar por Componente na fase gás

Considerando um elemento de volume  $\Delta V = A_z \Delta z$  e aplicando o princípio de conservação de massa para um componente  $j$  dentre as espécies  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , na fase gás, temos que:

$$\begin{aligned} (v_z A_z \varepsilon C_j)|_z - (v_z A_z \varepsilon C_j)|_{z+\Delta z} + (A_z \varepsilon J_j)|_z - (A_z \varepsilon J_j)|_{z+\Delta z} \pm \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{nr} v_{ji} R_{ji} \\ = \frac{\partial}{\partial t} (\Delta V \varepsilon C_j) \end{aligned} \quad (91)$$

Onde o termo  $(v_z A_z \varepsilon C_j)|_z - (v_z A_z \varepsilon C_j)|_{z+\Delta z}$  representa a transferência de massa do componente  $j$  na fase gás associada a efeitos convectivos,  $(A_z \varepsilon J_j)|_z - (A_z \varepsilon J_j)|_{z+\Delta z}$  representa a transferência de massa do componente  $j$  na fase gás associada a efeitos difusivos,  $\frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{nr} v_{ji} R_{ji}$  representa geração/consumo massa do componente  $j$  do seio da fase gás proveniente das reações químicas,  $\frac{\partial}{\partial t} (\Delta V \varepsilon C_j)$  representa a taxa de acúmulo do componente  $j$  na fase gás.

Dividindo a Equação (91) por  $\Delta V$ , tomando o limite  $\Delta z \rightarrow 0$  e aplicando a definição de derivada, obtemos:

$$-\frac{1}{A_z} \frac{\partial}{\partial z} (v_z A_z \varepsilon C_j) - \frac{1}{A_z} \frac{\partial}{\partial z} (A_z \varepsilon J_j) \pm \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{nr} v_{ji} R_{ji} = \frac{\partial}{\partial t} (\varepsilon C_j) \quad (92)$$

Considerando a área transversal ( $A_z$ ) e a porosidade ( $\varepsilon$ ) constantes, tem-se:

$$-\frac{\partial}{\partial z}(v_z C_j) - \frac{\partial J_j}{\partial z} \pm \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{nr} v_{ji} R_{ji} = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (93)$$

Definindo o fluxo difusivo a partir da lei de Fick, considerando a dispersão axial ( $D_{L,j}$ ) constante e, aplicando na Equação 92, temos que o balanço molar por componente na fase gás é dado por:

$$-\frac{\partial}{\partial z}(v_z C_j) + D_{L,j} \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2} \pm \frac{1}{\varepsilon} \sum_{i=1}^{nr} v_{ji} R_{ji} = \frac{\partial C_j}{\partial t} \quad (94)$$

As condições iniciais e de contorno para o balanço de massa (94) foram dadas pelas Equações (95)-(97).

$$C_j(z, t = 0) = C_{j0} \quad (95)$$

$$C_j(z = 0, t > 0) = C_{jF} \quad (96)$$

$$\left. \frac{\partial C_j}{\partial z} \right|_{z=L} = 0 \quad (97)$$

#### 4.3.4.2 Balanço de Energia na fase gás

Considerando um elemento de volume  $\Delta V = A_z \Delta z$ , e aplicando o princípio de conservação de energia na fase gás, temos que:

$$\begin{aligned} & (v_z A_z \varepsilon C H)_z - (v_z A_z \varepsilon C H)_{z+\Delta z} + (A_z \varepsilon q_z)_z - (A_z \varepsilon q_z)_{z+\Delta z} \\ & - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} R_{ji} \Delta H_{R_i} \right) - U_{TC} \pi D_t A_z (T_g - T_w) \\ & = \frac{\partial}{\partial t} (\Delta V \varepsilon C U) \end{aligned} \quad (98)$$

Onde o termo  $(v_z A_z \varepsilon C H)_z - (v_z A_z \varepsilon C H)_{z+\Delta z}$  representa a transferência de energia na fase gás associada a efeitos convectivos,  $(A_z \varepsilon q_z)_z - (A_z \varepsilon q_z)_{z+\Delta z}$  representa a transferência de energia associada a efeitos difusivos,  $-\frac{\partial}{\partial z} (\sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} R_{ji} \Delta H_{R_i})$  representa a geração/consumo de energia provenientes das reações químicas,  $U_{TC} \pi D_t A_z (T_g - T_w)$  representa a transferência de energia entre a fase gás e o ambiente e  $\frac{\partial}{\partial t} (\Delta V \varepsilon C U)$  é a taxa de acúmulo de energia.

Dividindo a equação (98) por  $\Delta V$  (constante em relação ao tempo), sendo  $A_{TC} = \pi D_t \Delta z$ , tomando o limite  $\Delta z \rightarrow 0$  e aplicando a definição de derivada, obtemos:

$$-\varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (v_z CH) - \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (q_z) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} R_{ji} \Delta H_{R_i} \right) - \frac{4U_{TC}}{D_t} (T_g - T_w) = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (CU) \quad (99)$$

Aplicando a seguinte relação da termodinâmica:

$$U = H - PV \Rightarrow CU = CH - P \quad (100)$$

Temos que a equação (99) é escrita como:

$$-\varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (v_z CH) - \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (q_z) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} R_{ji} \Delta H_{R_i} \right) - \frac{4U_{TC}}{D_t} (T_g - T_w) = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} (CH - P) \quad (101)$$

Considerando uma mistura de gases ideais, temos que  $\Delta H_{mix} = 0$  e a entalpia da mistura pode ser escrita como o somatório das contribuições individuais (CENGEL; BOLES, 2013):

$$H = \Delta H_{mix} + \sum_{j=1}^{nc} x_j H_j = \sum_{j=1}^{nc} x_j H_j \quad (102)$$

Em que, para cada um dos componentes puros da mistura:

$$H_j = H_{ref,j} + \int_{T_{ref}}^{T_g} C p_j dT \quad (103)$$

Sendo  $C x_j = C_j$ , substituindo as equações (102) e (103) na equação (101), temos:

$$-\varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left( v_z \sum_{j=1}^{nc} C_j (H_{ref} + C p_j (T_g - T_{ref})) \right) - \varepsilon \frac{\partial}{\partial z} (q_z) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} R_{ji} \Delta H_{R_i} \right) - \frac{4U_{TC}}{D_t} (T_g - T_w) = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{j=1}^{nc} C_j (H_{ref,j} + C p_j (T_g - T_{ref})) - P \right) \quad (104)$$

Sendo:

Assim, aplicando a Lei de Fourier  $q = \lambda_L \frac{\partial T_g}{\partial z}$  na equação (104), temos:

$$\begin{aligned}
 & -\varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left( v_z \sum_{j=1}^{nc} C_j \left( H_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_g} C p_j dT \right) \right) - \varepsilon \lambda_L \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} R_{ji} \Delta H_{R_i} \right) \\
 & - \frac{4U_{TC}}{D_t} (T_g - T_w) = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{j=1}^{nc} C_j \left( H_{ref} + \int_{T_{ref}}^{T_g} C p_j dT \right) - P \right)
 \end{aligned} \tag{105}$$

Considerando  $C p_j$  constante, o balanço de energia na fase gás é dado pela Eq. (106).

$$\begin{aligned}
 & -\varepsilon \frac{\partial}{\partial z} \left( v_z \sum_{j=1}^{nc} C_j \left( H_{ref} + C p_j (T_g - T_{ref}) \right) \right) - \varepsilon \lambda_L \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} \\
 & - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} R_{ji} \Delta H_{R_i} \right) - \frac{4U_{TC}}{D_t} (T_g - T_w) \\
 & = \varepsilon \frac{\partial}{\partial t} \left( \sum_{j=1}^{nc} C_j \left( H_{ref} + C p_j (T_g - T_{ref}) \right) - P \right)
 \end{aligned} \tag{106}$$

As condições iniciais e de contorno para o balanço de energia são dadas pelas Equações (107)-(109).

$$T_g(z, t = 0) = T_{g0} \tag{107}$$

$$T_g(z = 0, t > 0) = T_{gF} \tag{108}$$

$$\left. \frac{\partial T_g}{\partial z} \right|_{z=L, t>0} = 0 \tag{109}$$

#### 4.4 Resolução do Modelo Matemático

O modelo desenvolvido na seção anterior foi resolvido numericamente utilizando o método das linhas. Particionando o intervalo  $[0, L]$  em  $N$  subintervalos  $[z^{(i)}, z^{(i+1)}]$  de mesmo tamanho  $\Delta z$ , com  $0 = z^{(0)} < z^{(1)} < \dots < z^{(N)} = L$ , referente à coordenada espacial e utilizando diferenças finitas

centradas para cada variável dependente do modelo pseudo-homogêneo, temos a discretização descrita na Tabela 12.

Assim, as  $nc + 1$  variáveis dependentes do tempo e da posição  $z$  ( $C_j$  e  $T_g$ ) são substituídas por  $(N + 1)(nc + 1)$  variáveis dependentes apenas do tempo. O sistema de equações diferenciais parciais e ordinárias será substituído por um sistema de equações diferenciais ordinárias de primeira ordem e equações algébricas, como descrito a seguir.

O balanço molar para fase gás dado pela Equação (94), aplicando-se a discretização apresentada na Tabela 12, passa a ser:

$$\begin{aligned}
 -C_j^{(i)}(t) \left( \frac{v_z^{(i+1)}(t) - v_z^{(i-1)}(t)}{2\Delta z} \right) - v_z^{(i)}(t) \left( \frac{C_j^{(i)}(t) - C_j^{(i)}(t)}{2\Delta z} \right) \\
 + D_{L,j} \left( \frac{C_j^{(i+1)}(t) - 2C_j^{(i)}(t) + C_j^{(i-1)}(t)}{\Delta z^2} \right) - \sum_{k=1}^{nr} \sum_{j=1}^{nc} v_{kj} R_k \\
 = \frac{d}{dt} C_j^{(i)}(t)
 \end{aligned} \quad (110)$$

As condições iniciais para o balanço de massa discretizado, dado pela Equação (110), são:

$$C_j^{(i)}(0) = C_{j0} \quad (111)$$

Além disso, as equações referentes às variáveis na entrada do reator (condições de contorno do balanço não discretizado) geram as Equações:

$$C_j^{(0)}(t) = C_{j0} \quad (112)$$

Aplicando-se a discretização ao balanço de energia na fase gás dado pela Equação (106), obtemos:

$$\begin{aligned}
& -\varepsilon \left( \frac{v_z^{(i+1)}(t) - v_z^{(i-1)}(t)}{2 \Delta z} \right) \left( \sum_{j=1}^{nc} C_j^{(i)}(t) \left( H_{ref,j} + Cp_j \left( T_g^{(i)}(t) - T_{ref} \right) \right) \right) \\
& - v_z \left( \sum_{j=1}^{nc} \left[ \left( \frac{C_j^{(i+1)}(t) - C_j^{(i-1)}(t)}{2 \Delta z} \right) \left( H_{ref,j} + Cp_j \left( T_g^{(i)}(t) - T_{ref} \right) \right) \right. \right. \\
& \left. \left. + C_j^{(i)}(t) Cp_j \left( \frac{T_g^{(i+1)}(t) - T_g^{(i-1)}(t)}{2 \Delta z} \right) \right] \right) \\
& - \varepsilon \lambda_L \left( \frac{T_g^{(i+1)}(t) - 2 T_g^{(i)}(t) + T_g^{(i-1)}(t)}{\Delta z^2} \right) \\
& - \frac{\partial}{\partial z} \left( \sum_{j=1}^{nc} \sum_{i=1}^{nr} R_{ji} \Delta H_{R_i} \right) - \frac{4U_{TC}}{D_t} \left( T_g^{(i)}(t) - T_w \right) \\
& = \varepsilon \frac{d}{dt} \left( \sum_{j=1}^{nc} C_j^{(i)}(t) \left( H_{ref} + Cp_j \left( T_g^{(i)}(t) - T_{ref,j} \right) \right) - P \right)
\end{aligned} \tag{113}$$

As condições iniciais e de contorno para o balanço de energia são:

$$T_g^{(i)}(0) = T_{g0} \tag{114}$$

$$T_g^0(t > 0) = T_{gF} \tag{115}$$

$$\left. \frac{T_g^{(N)}(t) - T_g^{(N-1)}(t)}{2 \Delta z} \right|_{t>0} = 0 \tag{116}$$

#### 4.4.1 Identificação dos parâmetros dos modelos matemáticos

Os modelos desenvolvidos possuem parâmetros que podem ser estimados por correlações da literatura, as quais estão disponibilizadas na Tabela 13.

Tabela 12: Discretização das variáveis dependentes dos modelos 1 e/ou 2.

| Variável Dependente              | Derivada de Primeira Ordem                                                                         | Derivada de Segunda Ordem                                                                                               |
|----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $v_z(z^{(i)}, t) = v_z^{(i)}(t)$ | $\frac{\partial}{\partial z} v_z(z^{(i)}, t) = \frac{v_z^{(i+1)}(t) - v_z^{(i-1)}(t)}{2 \Delta z}$ | $\frac{\partial^2}{\partial z^2} v_z(z^{(i)}, t) = \frac{v_z^{(i+1)}(t) - 2 v_z^{(i)}(t) + v_z^{(i-1)}(t)}{\Delta z^2}$ |
| $C_j(z^{(i)}, t) = C_j^{(i)}(t)$ | $\frac{\partial}{\partial z} C_j(z^{(i)}, t) = \frac{C_j^{(i+1)}(t) - C_j^{(i-1)}(t)}{2 \Delta z}$ | $\frac{\partial^2}{\partial z^2} C_j(z^{(i)}, t) = \frac{C_j^{(i+1)}(t) - 2 C_j^{(i)}(t) + C_j^{(i-1)}(t)}{\Delta z^2}$ |
| $T_g(z^{(i)}, t) = T_g^{(i)}(t)$ | $\frac{\partial}{\partial z} T_g(z^{(i)}, t) = \frac{T_g^{(i+1)}(t) - T_g^{(i-1)}(t)}{2 \Delta z}$ | $\frac{\partial^2}{\partial z^2} T_g(z^{(i)}, t) = \frac{T_g^{(i+1)}(t) - 2 T_g^{(i)}(t) + T_g^{(i-1)}(t)}{\Delta z^2}$ |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13: Correlações para os parâmetros dos modelos matemáticos propostos.

| Parâmetro   | Método                                                                                                                                                                                                                               | Observações                         | Referência                                                    |
|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------------------------|
| $Re$        | $\frac{\rho_{mix} v_z d_p}{\mu_{mix}}$                                                                                                                                                                                               | -                                   | (FROMENT; BISCHOFF, 1990)                                     |
| $D_{L,j}$   | $D_{j,mix}(\lambda_1 + \lambda_2 Sc Re)$                                                                                                                                                                                             | $\lambda_1 = 0,5, \lambda_2 = 20,0$ | (YAGI; KUNII; WAKAO, 1960)                                    |
| $D_{j,mix}$ | $\frac{1}{\sum_{i=1, i \neq j}^{nc} \frac{x_i}{D_{j,i}}}$                                                                                                                                                                            | -                                   | (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987)                               |
| $D_{j,i}$   | $\frac{0,001 T^{1,75}}{P^{1,286} (\sqrt[3]{V_i} + \sqrt[3]{V_j})^2} \sqrt{\frac{1}{M_j} + \frac{1}{M_i}}$                                                                                                                            | -                                   | (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966)                           |
| $V_j$       | $V_j$ assume os valores 15,9; 2,31; 6,11; 26,9; 18,0; 18,5; 6,12 e 13,1 para as espécies $C$ , $H$ , $O$ , $CO_2$ , $CO$ , $N_2$ , $H_2$ e $H_2O$ respectivamente.                                                                   | -                                   | (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966)                           |
| $\lambda_L$ | $\lambda_g(\lambda_3 + \lambda_4 Pr Re)$                                                                                                                                                                                             | $\lambda_3 = 0,5, \lambda_4 = 20,0$ | (YAGI; KUNII; WAKAO, 1960)                                    |
| $\lambda_g$ | $\sum_{i=1}^{nc} \frac{x_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^{nc} x_j A_{i,j}}$                                                                                                                                                                  | -                                   | (1904, apud REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987 p. 530)             |
| $A_{i,j}$   | $\begin{cases} 1, & se \ i = j \\ \frac{\left(1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{\frac{1}{4}}\right)^2}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)}}, & se \ i \neq j \end{cases}$ | -                                   | Mason e Saxena (1963), modificada por Tondon e Saxena (1968), |



| Parâmetro | Método                                                                                                                     | Observações                                                                            | Referência                                        |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| $k_{f,j}$ | $\frac{J_{D,j} Re Sc_j^{\frac{1}{3}} D_{j,s}}{d_p}$                                                                        | -                                                                                      | (FOGLER, 2009; FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966) |
| $J_{D,j}$ | $\frac{1}{\varepsilon} (0,765 Re^{-0,82} + 0,365 Re^{-0,398})$                                                             | $0,01 < Re < 1500$<br>$0,6 < Sc_j < 7000$<br>$0,25 < \varepsilon < 0,96$               | (FAHEEM et al., 2021)                             |
| $j_{D,j}$ | $\begin{cases} 1,66 Re^{-0,51} & , \quad se \quad Re \leq 190 \\ 0,983 Re^{-0,41} & , \quad se \quad Re > 190 \end{cases}$ | -                                                                                      | (FROMENT; BISCHOFF, 1990)                         |
| $Sh_j$    | $2 + 0,6 Re^{\frac{1}{2}} Sc_j^{\frac{1}{3}}$                                                                              | -                                                                                      | (FOGLER, 2009)                                    |
| $Sc_j$    | $\frac{\mu_j}{\rho_j D_{j,s}}$                                                                                             | -                                                                                      | (FOGLER, 2009)                                    |
| $U_{TC}$  | $U_{TC} = \frac{1}{\frac{1}{h_{ext}} + \frac{\delta}{\lambda_w} + \frac{1}{h}}$                                            | Em que $\delta$ é a espessura da parede do reator                                      | (HAARLEMMER; BENSABATH, 2016)                     |
| $h_{ext}$ | $\frac{k_{g,ar}}{L} \left( 0,68 + 0,67 \sqrt[4]{Ra} \left( 1 + \frac{0,492}{Pr_{ar}} \right)^{-\frac{4}{9}} \right)$       | Onde $Pr_{ar}$ é o número de Prandtl do ar, $k_{g,ar}$ é a condutividade térmica do ar | (KOTHANDARAMAN, 2006)                             |
| $Ra$      | $Gr Pr_{ar}$                                                                                                               | Em que $Gr$ é o número de Grashof                                                      | (KOTHANDARAMAN, 2006)                             |

| Parâmetro    | Método                                                                         | Observações                                                          | Referência                                                |
|--------------|--------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $Gr$         | $\frac{2gL^3\rho_{ar}^2Cp_{ar}(T_w - T_{ar})}{k_{g,ar}\mu_{ar} T_w + T_{ar} }$ | Em que $g = 9,8 \text{ [m/s}^2\text{]}$ é a aceleração da gravidade. | (KOTHANDARAMAN, 2006)                                     |
| $h$          | $\frac{k_{cond,S} Nu}{d_p}$                                                    | -                                                                    | (FOGLER, 2009; HAARLEMMER; BENSABATH, 2016)               |
| $Nu$         | $2 + 0,6 Re^{\frac{1}{2}} Pr^{\frac{1}{3}}$                                    | -                                                                    | (FOGLER, 2009)                                            |
| $Pr$         | $\frac{\mu_{mix} Cp}{k_S}$                                                     | -                                                                    | (FOGLER, 2009)                                            |
| $\mu_j$      | $A + B T + C T^2 + D T^3$                                                      | -                                                                    | (MÉNDEZ; ANCHEYTA, 2019)                                  |
| $\mu_{mix}$  | $\sum_{j=1}^{nc} x_j \mu_j$                                                    | -                                                                    | (FULLER; SCHETTLER; GIDDINGS, 1966)<br>FULLER 1966 PG 153 |
| $H_{ref,j}$  | Constante - Literatura                                                         | -                                                                    |                                                           |
| $Cp_{g,mix}$ | $\sum_{j=1}^{nc} x_j Cp_j$                                                     | -                                                                    | (REID; PRAUSNITZ; POLING, 1987)                           |
| $Cp_j$       | $A + B T' + C T'^2 + D T'^3 + \frac{E}{T'^2}$                                  | Em que $T' = \frac{T}{1000}$ ,                                       | (TECHNOLOGY, 1988)                                        |

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4.1 Equações para determinação dos parâmetros cinéticos

Além dos parâmetros obtidos a partir de correlações da literatura, é necessário, para resolução dos modelos matemáticos e posterior simulação do processo de RSM em reator de leito fixo, a determinação das leis de velocidade. Neste trabalho, o mecanismo cinético da reação de RSM foi descrito para Equação (119), os modelos empíricos de lei de potência (reversível e irreversível), e quatro modelos mecanísticos separados em dois grupos, dois modelos de Langmuir-Hinshelwood e dois modelos Eley-Rideal foram utilizados na elaboração das leis de velocidades, as quais foram confrontadas com dados experimentais obtidos neste trabalho.

As taxas de reação experimentais  $r_{\text{obs}}$  [mol/kg<sub>cat</sub>h] foram calculadas com base na Equação (117), mantendo a massa do catalisador  $W$  constante igual a 3 g.

$$r_{\text{obs}} = \frac{dX_{\text{CH}_4}}{d\left(\frac{W}{N_{\text{CH}_4,\text{in}}}\right)} \approx \frac{X_{\text{CH}_4,\text{out}} - X_{\text{CH}_4,\text{in}}}{\frac{W_{\text{out}} - W_{\text{in}}}{N_{\text{CH}_4,\text{in}}}} \quad (117)$$

Em que a conversão do metano  $X_{\text{CH}_4}$  é dada pela Equação (118). As derivadas foram aproximadas pela variação que ocorre entre a entrada e saída do reator.

$$X_{\text{CH}_4} = \frac{N_{\text{CH}_4,\text{in}} - N_{\text{CH}_4,\text{out}}}{N_{\text{CH}_4,\text{in}}} \quad (118)$$

#### 4.4.2 Identificação das leis de velocidade

Apresentamos, nesta seção, o desenvolvimento dos termos  $r_i$  para cada um dos mecanismos que foram trabalhados: Potência, Langmuir-Hinshelwood (LH) e Eley-Rideal (ER). Para cada mecanismo adotado, foram testadas diferentes hipóteses tais como equações envolvidas no processo de reforma à seco do metano e etapa limitante (adsorção, dissociação, reação e dessorção) no caso dos mecanismos de LH e ER.

Principal reação da reforma a seco dada pela Eq. (119).



#### 4.4.2.1 Modelo de Potências

A cinética de reação irreversível dada pela Lei de Potência é descrita pela Equação (120).

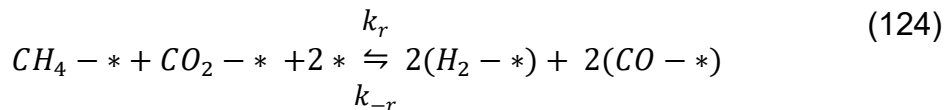
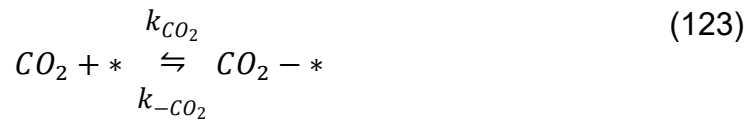
$$r_1 = A_1 \cdot e^{-\frac{E_{a1}}{RT}} P_{CH_4}^{m_1} P_{CO_2}^{n_1} \quad (120)$$

Em que  $m_1$  e  $n_1$  são constantes a determinar,  $A_1$  é o fator pré-exponencial e  $E_{a1}$  é a energia de ativação. A cinética de reação reversível dada pela Lei de Potência é descrita pela Equação (121), sendo  $K_p$  a constante de equilíbrio.

$$r_2 = A_2 \cdot e^{-\frac{E_{a2}}{RT}} P_{CH_4}^{m_2} P_{CO_2}^{n_2} - \frac{P_{H_2}^{p_2} P_{CO}^{q_2}}{K_p} \quad (121)$$

#### 4.4.2.2 Mecanismo de Langmuir-Hinshelwood

Os modelos de Langmuir-Hinshelwood aqui adotados consideram a adsorção de metano e dióxido de carbono na superfície de um único tipo de sítio ativo, onde reagem formando monóxido de carbono e hidrogênio, que posteriormente dessorvem, conforme mostrado nas Equações (122)(126).





Sendo a constante de equilíbrio para adsorção dada pela Eq. 127.

$$\overline{K}_i = \frac{k_i}{k_{-i}} \quad (127)$$

Considerando a reação na superfície como etapa limitante (Eq. (124)), tem-se que:

$$[CH_4 - *] = \overline{K}_{CH_4}[CH_4][*] \quad [CO_2 - *] = \overline{K}_{CO_2}[CO_2][*] \quad (128)$$

$$[H_2 - *] = \overline{K}_{H_2}[H_2][*] \quad [CO - *] = \overline{K}_{CO}[CO][*] \quad (129)$$

Sendo que a taxa de reação  $r$  se escreve como na Eq. (130).

$$r = k_r[CH_4 - *][CO_2 - *] - k_{-r}[H_2 - *]^2[CO - *]^2 \quad (130)$$

Sendo a constante de equilíbrio  $K_p = \frac{k_r}{k_{-r}}$ , e substituindo as Equações (128) e (129) na Equação (130), tem-se que:

$$r = k_r \left( \overline{K}_{CH_4}[CH_4][*] \overline{K}_{CO_2}[CO_2][*][*]^2 - \frac{(\overline{K}_{H_2}[H_2][*])^2 (\overline{K}_{CO}[CO][*])^2}{K_p} \right) \quad (131)$$

Em que a concentração total de sítios ativos pode ser escrita como:

$$C_T = [*] + [CH_4 - *] + [CO_2 - *] + [H_2 - *] + [CO - *] \quad (132)$$

Assim, tem-se que a concentração de sítios ativos disponíveis é dada por:

$$[*] = \frac{C_T}{1 + \overline{K}_{CH_4}[CH_4] + \overline{K}_{CO_2}[CO_2] + \overline{K}_{H_2}[H_2] + \overline{K}_{CO}[CO]} \quad (133)$$

Substituindo (133) em (134), tem-se que a taxa de reação é dada por:

$$r = \frac{k_r C_T^4 \left( \overline{K}_{CH_4} \overline{K}_{CO_2} [CH_4] [CO_2] - \frac{(\overline{K}_{H_2}[H_2])^2 (\overline{K}_{CO}[CO])^2}{K_p} \right)}{(1 + \overline{K}_{CH_4}[CH_4] + \overline{K}_{CO_2}[CO_2] + \overline{K}_{H_2}[H_2] + \overline{K}_{CO}[CO])^4} \quad (134)$$

Escrevendo  $k_r C_T^4 = A_i e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , tem-se que a taxa de reação reversível pelo mecanismo de Langmuir-Hinshelwood descrito neste trabalho é dada pela Eq. (135).

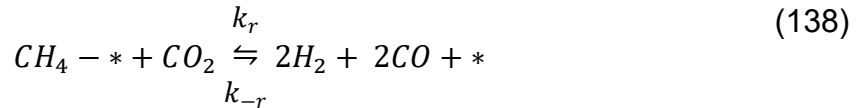
$$r_4 = \frac{A_4 e^{-\frac{E_a}{RT}} \left( \frac{\overline{K_{CH_4}} \overline{K_{CO_2}} [CH_4] [CO_2]}{K_p} - \frac{(\overline{K_{H_2}} [H_2])^2 (\overline{K_{CO}} [CO])^2}{K_p} \right)}{(1 + \overline{K_{CH_4}} [CH_4] + \overline{K_{CO_2}} [CO_2] + \overline{K_{H_2}} [H_2] + \overline{K_{CO}} [CO])^4} \quad (135)$$

Assim, de forma simplificada, a taxa de reação para o mesmo mecanismo, mas irreversível, é dada pela Eq. (136):

$$r_3 = \frac{A_3 e^{-\frac{E_a}{RT}} (\overline{K_{CH_4}} \overline{K_{CO_2}} [CH_4] [CO_2])}{(1 + \overline{K_{CH_4}} [CH_4] + \overline{K_{CO_2}} [CO_2] + \overline{K_{H_2}} [H_2] + \overline{K_{CO}} [CO])^4} \quad (136)$$

#### 4.4.2.3 Mecanismo de Eley-Rideal

Para o mecanismo de Eley-Rideal, consideramos inicialmente apenas a reação principal da reforma a seco do metano. O mecanismo adotado neste trabalho assume a adsorção do metano no sítio ativo do catalisador, seguido da reação na superfície com o dióxido de carbono na fase gás, seguida do produto (hidrogênio e monóxido de carbono) desorvidos na fase gás, como descrito nas Equações (137) e (138).



A etapa limitante para as taxas de reação foi considerada como a reação irreversível e reversível na superfície. Adaptando a dedução da cinética realizada para o mecanismo de Langmuir-Hinshelwood, tem-se que a taxa de reação é dada pela Eq. (139).

$$r = k_r [CH_4 - *][CO_2] - k_{-r} [H_2]^2 [CO]^2 [*] \quad (139)$$

Substituindo (137) e (138) em (139), tem-se que:

$$r = k_r[*]([CH_4][CO_2] - [H_2]^2[CO]^2) \quad (140)$$

Em que a concentração total de sítios ativos pode ser escrita como:

$$C_T = [*] + [CH_4 - *] \quad (141)$$

Assim, tem-se que a concentração de sítios ativos disponíveis é dada por:

$$[*] = \frac{C_T}{1 + \overline{K_{CH_4}}[CH_4]} \quad (142)$$

Escrevendo  $k_r C_T = A_i e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , tem-se que as taxas de reação irreversível e reversível pelo mecanismo de Eley-Rideal utilizado neste trabalho são dados, respectivamente, pelas Equações (143) e (144).

$$r_6 = \frac{k_r K_{CH_4} [CH_4] [CO_2]}{1 + K_{CH_4} [CH_4]} \quad (143)$$

$$r_5 = \frac{k_r K_{CH_4} \left( [CH_4] [CO_2] - \frac{[H_2]^2 [CO]^2}{K_{eq}} \right)}{1 + K_{CH_4} [CH_4]} \quad (144)$$

#### 4.4.3 Aplicação do método PSO para determinação dos parâmetros presentes nas leis de velocidade

Parâmetros usados em modelos cinéticos baseados em dados experimentais foram estimados com base no método Particle Swarm Optimization (PSO) apresentado por Schwaab (2008). Inicialmente, cada partícula  $x_p$  é um vetor apresentando valores aleatórios para cada parâmetro a ser estimado. A partícula  $x_p^k$  a cada iteração  $k$  é atualizada pela Equação (145) e  $v_p^{k+1}$  é descrito pela Equação (146).

$$x_p^{k+1} = x_p^k + v_p^{k+1} \quad (145)$$

$$v_p^{k+1} = \omega v_p^k + c_1 \lambda_1 (x_p^{ind} - x_p^k) + c_2 \lambda_2 (x_p^{glo} - x_p^k) \quad (146)$$

Onde:  $x_p^{ind}$  e  $x_p^{glo}$  são as melhores partículas locais e globais, respectivamente. As constantes do método PSO foram definidas como o número de iterações  $nI = 10^4$ , o número de partículas  $nP = 10^2$ , peso de aprendizado individual  $c_1 = 0,5$ , peso de aprendizado coletivo  $c_2 = 2,0$ , controle de velocidade

dado pela Equação 83, com  $\omega_i = 0,9$  e  $\omega_f = 0,4$ , e velocidade inicial da partícula  $v_p^0 = 0$  (SCHWAAB et al., 2008). A função objetivo definida para o processo de estimação é descrita na Equação (147).

$$F_{obj} = |r_i^{calc} - r_i^{exp}| \quad (147)$$

Os erros entre os dados preditos e experimentais foram calculados pelo erro absoluto médio (MAE) e pela raiz do desvio quadrático médio (RMSD), dados respectivamente pelas Equações

$$MAE = \sum_{i=1}^n |y_{predito,i} - y_{experimental,i}| \quad (148)$$

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_{predito,i} - y_{experimental,i})^2} \quad (149)$$



## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Conversão no Equilíbrio

A análise de equilíbrio termodinâmico foi realizada para determinar o limite de conversão de  $\text{CH}_4$  e a faixa de temperatura a ser analisada. Para esta etapa, utilizou-se apenas a equação principal da reforma à seco do metano (Eq. (119)). A concentração de cada componente no equilíbrio foi calculada para temperaturas variando de 600 a 1.300 K,  $P = 1$  bar, na razão molar de alimentação  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$  de 1:1. Posteriormente, a conversão de equilíbrio de  $\text{CH}_4$  foi determinada e exibida na Figura 18.

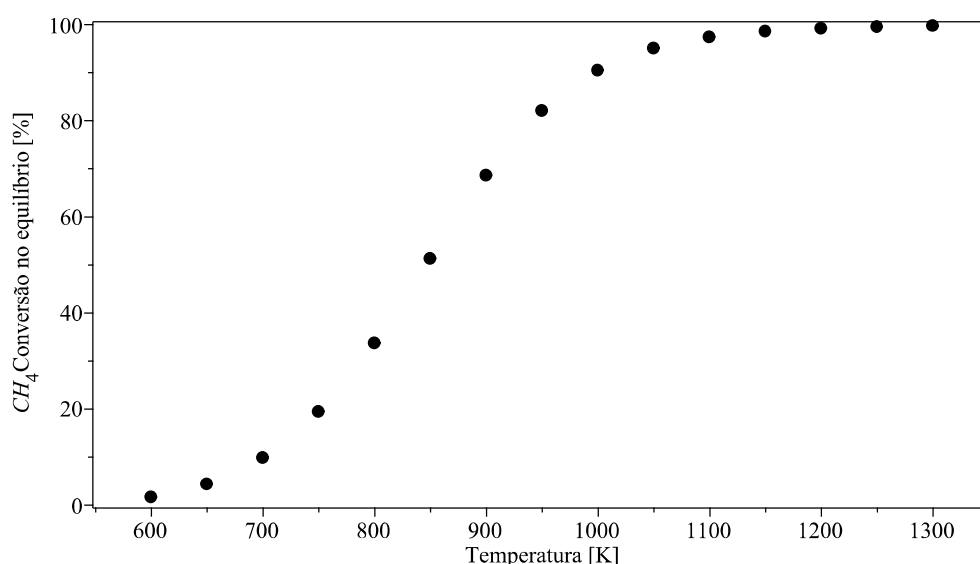


Figura 18: Conversão no equilíbrio calculada para metano na reação dada pela Eq. (119).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como a energia livre de Gibbs torna-se negativa em temperaturas acima de 700 K, foi possível observar maior crescimento da curva de conversão, que tendeu a diminuir em temperaturas muito altas (superiores a 1.050 K, em média). Com base nesse comportamento, as temperaturas selecionadas para determinar a lei de velocidade variaram de 873 K a 973 K. Com base na Figura 18, foi

possível observar uma maior variação de conversão conforme a variação da temperatura. Machado e colaboradores (2022; 2021) observaram conversões próximas a 100% a 1.073 K, fato que corrobora a opção feita pela adoção de uma faixa de temperatura menor.

Além disso, com base na análise de equilíbrio termodinâmico e nos dados termodinâmicos disponibilizados em NIST (1988), foi possível encontrar valores para constantes de equilíbrio e energia livre de Gibbs na faixa de temperatura investigada. Esses valores foram consistentes com os relatados na literatura (AKPAN et al., 2007; GOKON et al., 2011), conforme exposto na Tabela 14.

Tabela 14: Constante de equilíbrio  $K_p$  e variação da energia livre de Gibbs calculados para temperaturas selecionadas.

| T<br>[K] | $\Delta H_{\text{DRM}}$<br>[kJ/mol] | $\Delta S_{\text{DRM}}$<br>[J/molK] | $\Delta G_{\text{DRM}}$<br>[kJ/mol] | $K_p$         |       |       |
|----------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------|-------|-------|
|          |                                     |                                     |                                     | Este trabalho | Akpan | Gokon |
| 873      | 260.190                             | 284.246                             | 12.044                              | 0.190         | 0.190 | 0.180 |
| 898      | 260.311                             | 284.383                             | 4.935                               | 0.516         | -     | -     |
| 923      | 260.408                             | 284.489                             | -2.175                              | 1.328         | 0.130 | 1.250 |
| 948      | 260.481                             | 284.567                             | -9.288                              | 3.249         | -     | -     |
| 973      | 260.531                             | 284.619                             | -16.403                             | 7.597         | 7.460 | 7.140 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.2 Ensaios de RSM: Efeito da temperatura e vazão volumétrica

Ensaios de RSM foram conduzidos em diferentes condições de alimentação para temperatura (873 - 973 K), vazão volumétrica (300 - 600 mL min<sup>-1</sup>, STP), e condições fixas de razão molar (CH<sub>4</sub>:CO<sub>2</sub> = 1:1) e pressão absoluta (P = 1 bar). Em todos os experimentos, foi monitorada, ao longo do tempo, a composição de saída do reator para constatação do estado estacionário. Conforme apresentado na Figura 19, é possível verificar que, em todos os experimentos, o processo atinge o estado estacionário em tempos inferiores a 15 minutos.

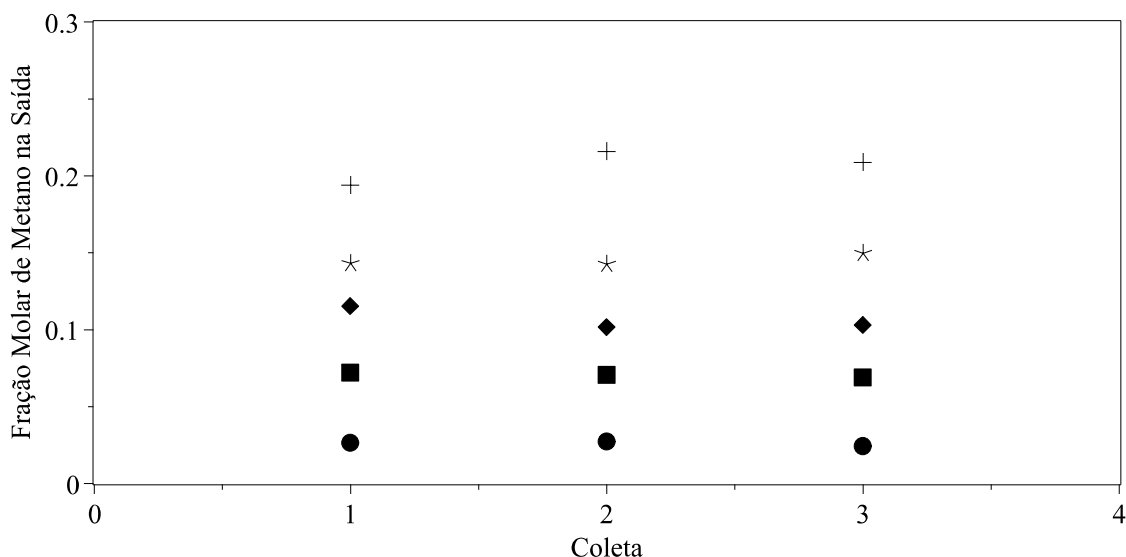


Figura 19: Fração molar de metano na saída do reator em cada coleta nas condições  $T = 873 \text{ K}$  e  $Q_{\text{mix}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$  (\*),  $T = 923 \text{ K}$  e  $Q_{\text{mix}} = 600 \text{ mL min}^{-1}$  (◆),  $T = 923 \text{ K}$  e  $Q_{\text{mix}} = 600 \text{ mL min}^{-1}$  (+),  $T = 973 \text{ K}$  e  $Q_{\text{mix}} = 500 \text{ mL min}^{-1}$  (■),  $T = 973 \text{ K}$  e  $Q_{\text{mix}} = 300 \text{ mL min}^{-1}$  (●).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Em todos os experimentos, também foram monitorados, na corrente de alimentação e de saída do reator, a temperatura, pressão, composição e vazão volumétrica. Dessa forma, foi possível aferir que, no estado estacionário, o princípio de conservação de massa (entrada = saída) foi satisfeito com desvio máximo observado de 1%.

Na Tabela 15 são apresentados valores experimentais de vazão molar dos componentes na entrada ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) e na saída do reator ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ), bem como a taxa de reação experimental, calculada a partir da Equação (117). Visando explicitar de forma mais clara os efeitos da temperatura e vazão volumétrica de alimentação no processo de RSM são apresentadas, nas Figura 20 e Figura 21, respectivamente, a conversão do metano e taxa de reação para as condições experimentais avaliadas.

Em todas as vazões volumétricas de alimentação, constatou-se um aumento da conversão e da taxa de reação com a temperatura, fato associado a RSM ser uma reação endotérmica ( $\Delta H_{\text{reação}, 298\text{K}} = + 247 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Por outro lado, enquanto a conversão do metano foi favorecida com a diminuição da vazão volumétrica, a taxa de reação não demonstrou uma tendência definida,

principalmente nas temperaturas de 948 e 973 K. Nas temperaturas de 873, 898 e 923 K, observou-se uma influência negativa leve da vazão sobre a taxa de reação.

Na catálise heterogênea, o processo pode ser limitado pelas etapas difusionais (externa e interna) e pelas etapas de adsorção-reação (e/ou reação-dessorção). O catalisador Ni/Si-MCM41 apresenta uma distribuição de tamanho de poros ( $d_{\text{poro}} = 1,8 \text{ nm}$ ) que indica que as moléculas presentes na RSM, em particular,  $\text{CH}_4$  ( $d_{\text{cinético}} = 0,38 \text{ nm}$ ),  $\text{CO}_2$  ( $d_{\text{cinético}} = 0,33 \text{ nm}$ ),  $\text{CO}$  ( $d_{\text{cinético}} = 0,38 \text{ nm}$ ) e  $\text{H}_2$  ( $d_{\text{cinético}} = 0,29 \text{ nm}$ ), têm acesso facilitado à superfície interna do catalisador em função do diâmetro cinético e, por consequência, aos sítios ativos, fato que sugere que a difusão interna não é uma das etapas limitantes do processo. Além disso, as altas temperaturas utilizadas nos experimentos favorecem a difusão.

Tabela 15: Resultados experimentais e taxas de reação observadas para vazão volumétrica da mistura na entrada 300-600 ml/min (STP), fração molar 1:1 para  $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ , no intervalo de temperatura 873 – 973 K, e pressão fixa  $P = 1 \text{ bar}$ .

| Exp. | T [K] | $Q_{\text{mix,in}}$ [ml/min] | $N_{\text{CH}_4,\text{in}}$ [mol/h] | $N_{\text{CH}_4,\text{out}}$ [mol/h] | $N_{\text{CO}_2,\text{in}}$ [mol/h] | $N_{\text{CO}_2,\text{out}}$ [mol/h] | $N_{\text{H}_2,\text{out}}$ [mol/h] | $N_{\text{CO},\text{out}}$ [mol/h] | $r_{\text{obs}}$ [mol/g <sub>cat</sub> h] |
|------|-------|------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1    | 873   | 600                          | 0.8187                              | 0.6994                               | 0.8187                              | 0.4722                               | 0.1867                              | 0.5413                             | 0.0364                                    |
| 2    | 873   | 500                          | 0.6823                              | 0.5576                               | 0.6823                              | 0.3654                               | 0.1874                              | 0.495                              | 0.0381                                    |
| 3    | 873   | 400                          | 0.5458                              | 0.4164                               | 0.5458                              | 0.2671                               | 0.2086                              | 0.4724                             | 0.0395                                    |
| 4    | 873   | 300                          | 0.4094                              | 0.2435                               | 0.4094                              | 0.1676                               | 0.256                               | 0.4299                             | 0.0507                                    |
| 5    | 898   | 600                          | 0.8187                              | 0.6897                               | 0.8187                              | 0.4455                               | 0.2382                              | 0.6332                             | 0.0394                                    |
| 6    | 898   | 500                          | 0.6823                              | 0.5116                               | 0.6823                              | 0.3229                               | 0.2798                              | 0.6247                             | 0.0521                                    |
| 7    | 898   | 400                          | 0.5458                              | 0.3325                               | 0.5458                              | 0.2056                               | 0.3294                              | 0.604                              | 0.0651                                    |
| 8    | 898   | 300                          | 0.4094                              | 0.1854                               | 0.4094                              | 0.1273                               | 0.3472                              | 0.5172                             | 0.0684                                    |
| 9    | 923   | 600                          | 0.8187                              | 0.6156                               | 0.8187                              | 0.3807                               | 0.3363                              | 0.7544                             | 0.0620                                    |
| 10   | 923   | 500                          | 0.6823                              | 0.4367                               | 0.6823                              | 0.2638                               | 0.3806                              | 0.7381                             | 0.0750                                    |
| 11   | 923   | 400                          | 0.5458                              | 0.2686                               | 0.5458                              | 0.1584                               | 0.4347                              | 0.7169                             | 0.0847                                    |
| 12   | 923   | 300                          | 0.4094                              | 0.1434                               | 0.4094                              | 0.0974                               | 0.4236                              | 0.593                              | 0.0812                                    |
| 13   | 948   | 600                          | 0.8187                              | 0.4937                               | 0.8187                              | 0.2853                               | 0.4862                              | 0.9019                             | 0.0992                                    |
| 14   | 948   | 500                          | 0.6823                              | 0.3577                               | 0.6823                              | 0.2076                               | 0.5161                              | 0.8717                             | 0.0991                                    |
| 15   | 948   | 400                          | 0.5458                              | 0.1868                               | 0.5458                              | 0.1109                               | 0.5683                              | 0.8195                             | 0.1096                                    |
| 16   | 948   | 300                          | 0.4094                              | 0.0901                               | 0.4094                              | 0.0675                               | 0.5181                              | 0.6621                             | 0.0975                                    |
| 17   | 973   | 600                          | 0.8187                              | 0.4307                               | 0.8187                              | 0.2150                               | 0.6544                              | 1.1079                             | 0.1185                                    |
| 18   | 973   | 500                          | 0.6823                              | 0.2372                               | 0.6823                              | 0.1270                               | 0.7199                              | 1.0563                             | 0.1359                                    |
| 19   | 973   | 400                          | 0.5458                              | 0.1238                               | 0.5458                              | 0.0728                               | 0.6588                              | 0.8836                             | 0.1289                                    |
| 20   | 973   | 300                          | 0.4094                              | 0.0582                               | 0.4094                              | 0.0487                               | 0.5609                              | 0.6967                             | 0.1072                                    |

Fonte: Elaborada pelo autor.

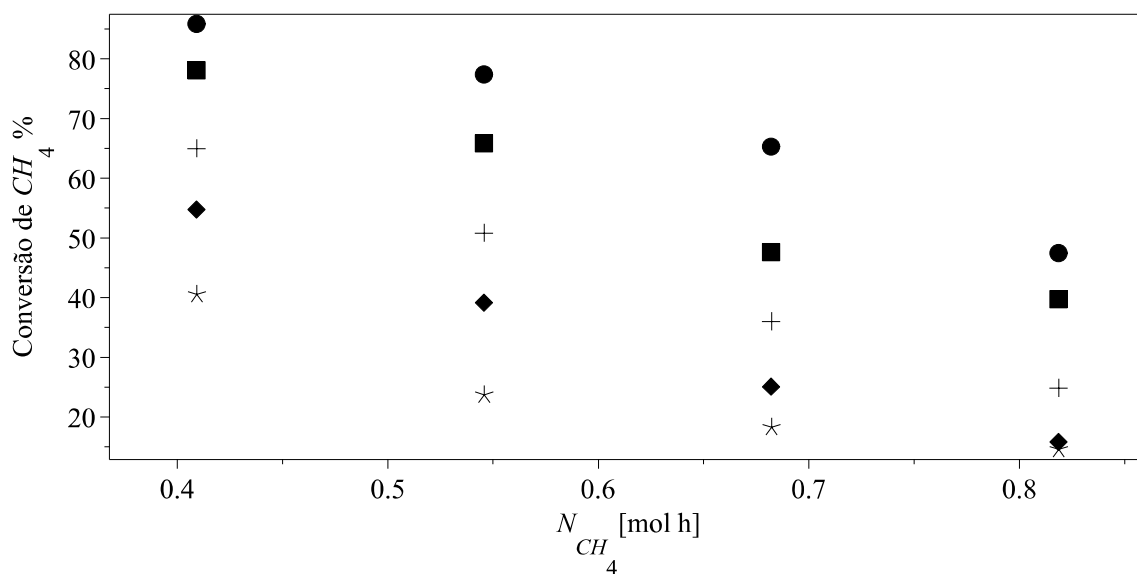


Figura 20: Conversão observada para vazão molar 0,41-0,82 mol h<sup>-1</sup> nas temperaturas 873 K (\*), 898 K (♦), 923 K (+), 948 K (■) e 973 K (●).

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores de conversão observados nas temperaturas experimentais selecionadas (873 - 973 K) foram menores do que a conversão de equilíbrio mostrada na Figura 18. O experimento realizado na temperatura de 973 K com vazão de 300 mL min<sup>-1</sup> para mistura foi a configuração mais próxima da conversão de equilíbrio, sendo também a mais indicada com vistas à produção de gás de síntese.

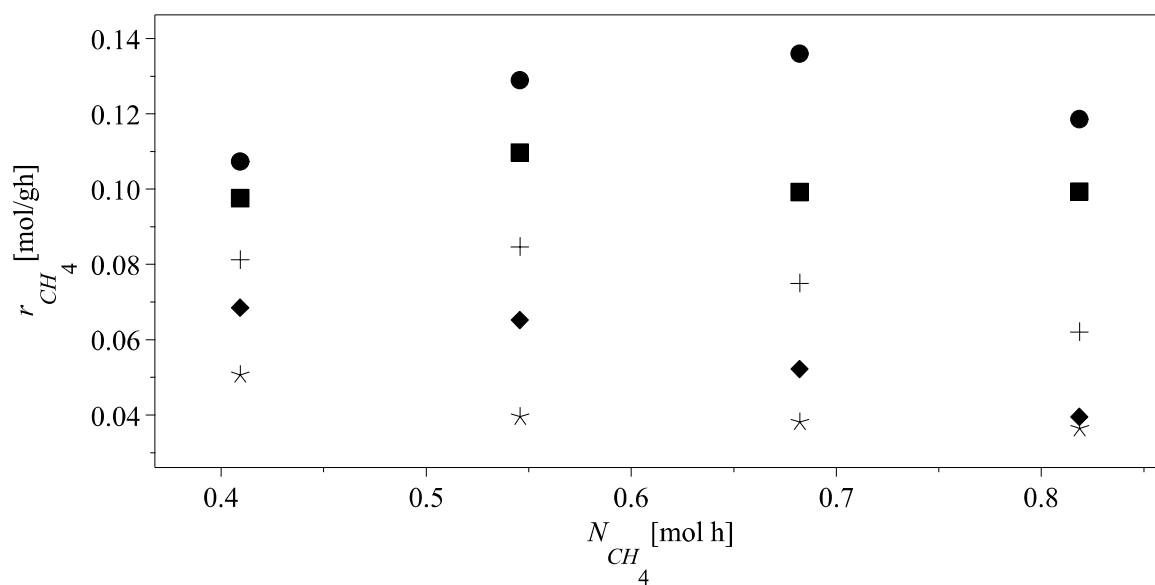


Figura 21: Taxa de reação observada  $r_{CH_4}$  para vazão molar 0,41-0,82 mol h<sup>-1</sup> nas temperaturas 873 K (\*), 898 K (♦), 923 K (+), 948 K (■) e 973 K (●).

Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 22 permite ver que a relação  $H_2:CO$  ficou próxima de 1:1, em altas temperaturas. Esses resultados estão de acordo com os observados por Oliveira e colaboradores (2022), que realizaram experimentos com o catalisador Ni/Si-MCM-41, com diferentes concentrações de níquel, e encontraram conversões de  $CH_4$  próximas a 100% para a concentração de catalisador adotada (20% Ni), bem como a relação  $H_2:CO$  próxima a 1 à temperatura de 1.073 K e vazão de mistura de

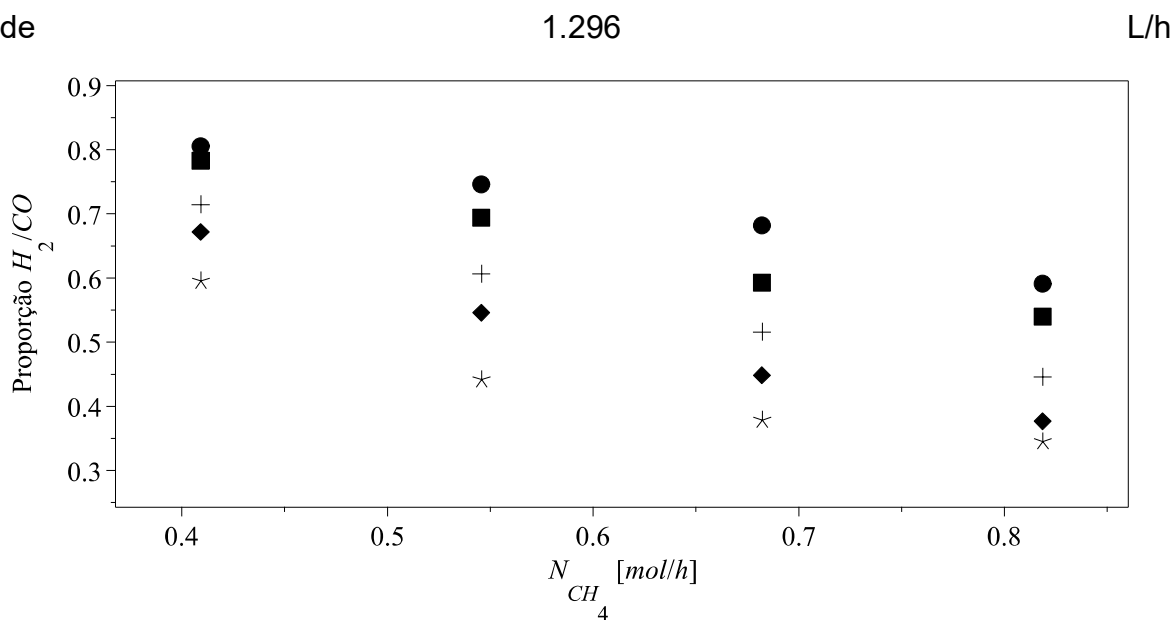


Figura 22: Proporção  $H_2/CO$  na saída do reator para vazão molar 0,41-0,82 mol h<sup>-1</sup>, nas temperaturas 873 K (\*), 898 K (♦), 923 K (+), 948 K (■) e 973 K (●).

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3 Determinação da lei de velocidade para RSM catalisada por Ni/Si-MCM-41

Com os dados experimentais, o método de estimação de parâmetros foi aplicado para os modelos de Lei de potência irreversível (Eq.(120)), e reversível (Eq. (121)), para os modelos de Langmuir-Hinshelwood irreversível (Eq. (136)) e reversível (Eq. (135)) e para os modelos de Eley-Rideal irreversível (Eq. (143)) e reversível (Eq. (144)). Os valores obtidos para a energia de ativação estão dispostos na Tabela 16, que também dispõe os valores obtidos para esse parâmetro por outras referências da literatura. Além disso, os valores das outras constantes obtidas estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16: Energia de ativação estimada para cada modelo em comparação com a literatura.

| Catalisador                                                                              | Temperatura<br>[K] | $E_{a,CH_4}$<br>[kJ/mol] | Referência                     |
|------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------------|
| Ni – SiO <sub>2</sub>                                                                    | 850-1030           | 40.1                     | (TAKANO; TAGAWA; GOTO, 1994)   |
| Ni – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                      | 850-1030           | 43.7                     | (TAKANO; TAGAWA; GOTO, 1994)   |
| Ni/ $\gamma$ – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                            | 773-973            | 80.5                     | (WANG; LU, 1999)               |
| Ni/CeO <sub>2</sub> – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                     | 773-973            | 87                       | (WANG; LU, 2000)               |
| Ni/CaO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                  | 893-963            | 106.7                    | (LEMONIDOU; VASALOS, 2002)     |
| Ni/MgAl <sub>2</sub> – O <sub>4</sub>                                                    | 973-1223           | 26.4                     | (GUO et al., 2004)             |
| Ni – K/CaO – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                              | 873-1073           | 46.0                     | (NANDINI; PANT; DHINGRA, 2006) |
| Ce <sub>0.7</sub> La <sub>0.2</sub> Ni <sub>0.1</sub> O <sub>2-<math>\delta</math></sub> | 873-1023           | 70.5                     | (PINO et al., 2020)            |
| Ni/Si – MCM – 41                                                                         | 873 - 973          | 77.7                     | Este trabalho - $r_1$          |
| Ni/Si – MCM – 41                                                                         | 873 - 973          | 75.7                     | Este trabalho - $r_2$          |
| Ni/Si – MCM – 41                                                                         | 873 - 973          | 59.0                     | Este trabalho - $r_3$          |
| Ni/Si – MCM – 41                                                                         | 873 - 973          | 76.6                     | Este trabalho - $r_4$          |
| Ni/Si – MCM – 41                                                                         | 873 - 973          | 60.0                     | Este trabalho - $r_5$          |
| Ni/Si – MCM – 41                                                                         | 873 - 973          | 58.9                     | Este trabalho - $r_6$          |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 17: Parâmetros cinéticos estimados com os dados experimentais para os modelos  $r_1 - r_6$  através do método de enxame de partículas, com  $10^4$  iterações e  $10^2$  partículas.

| Modelo                               | $k_0$    | $m^{(a)}$<br>$K_{CH_4}^{(b)}$ | $n^{(a)}$<br>$K_{CO_2}^{(b)}$ | $p^{(a)}$<br>$K_{H_2}^{(b)}$ | $q^{(a)}$<br>$K_{CO}^{(b)}$ | MAE   | RMSD  | $r^2$ | $r_{adj}^2$ |
|--------------------------------------|----------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-----------------------------|-------|-------|-------|-------------|
| $r_1^{(a)}$ : Potências Irreversível | 1695,08  | -0,102                        | -0,102                        | -                            | -                           | 0,007 | 0,009 | 0,91  | 0,90        |
| $r_2^{(a)}$ : Potências Reversível   | 1363,64  | -1,589                        | 1,431                         | 53,672                       | 3,863                       | 0,007 | 0,009 | 0,91  | 0,91        |
| $r_3^{(b)}$ : LH Irreversível        | 22221,91 | 1,461                         | 0,275                         | 0,0034                       | 0,002                       | 0,008 | 0,011 | 0,94  | 0,94        |
| $r_4^{(b)}$ : LH Reversível          | 2025,61  | 0,048                         | 0,039                         | $3,11 \cdot 10^{-7}$         | $3,14 \cdot 10^{-7}$        | 0,007 | 0,009 | 0,91  | 0,91        |
| $r_5^{(b)}$ : ER Irreversível        | 1091.48  | 0.489                         | -                             | -                            | -                           | 0,032 | 0,037 | 0.21  | 0.16        |
| $r_6^{(b)}$ : ER Reversível          | 5087.25  | 0.062                         | 1.541                         | -                            | -                           | 0,025 | 0,028 | 0.35  | 0.32        |

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base nos parâmetros estimados, cada dado de comparação estimado em função do observado é mostrado na Figura 23. A sequência dos modelos propostos variando da melhor para a menor descrição dos dados experimentais (com base na menor raiz quadrada do desvio quadrático médio, apresentadas na Tabela 17) foi  $r_4 > r_2 > r_1 > r_3 > r_6 > r_5$ . O melhor modelo ( $r_4$ ) foi o modelo de Langmuir-Hinshelwood reversível de sítio único, com a reação na superfície como etapa limitante da cinética (RDS).

O referido modelo difere de outros modelos encontrados na literatura (AYODELE et al., 2016; EL SOLH; JAROSCH; DE LASA, 2003; KAREMORE et al., 2022; WANG; LU, 1999, 2000) porque leva em consideração o  $H_2$  pós-reação e o CO adsorvido no sítio ativo. Os modelos Eley-Rideal  $r_5$  e  $r_6$  apresentaram baixo índice de determinação ( $r^2$ ) (0,21 e 0,35, respectivamente) e alto RMSD (0,037 e 0,028, respectivamente), portanto, esses modelos não devem ser usados para prever a cinética.



Além disso, todos os outros modelos apresentaram um bom índice de determinação, que variou de 0,90 para o modelo de lei de potência irreversível  $r_1$  a 0,93 para o modelo irreversível de Langmuir-Hinshelwood  $r_3$ . Os valores também foram calculados para os índices de determinação ajustados  $r_{adj}^2$  e apresentados na Tabela 17.

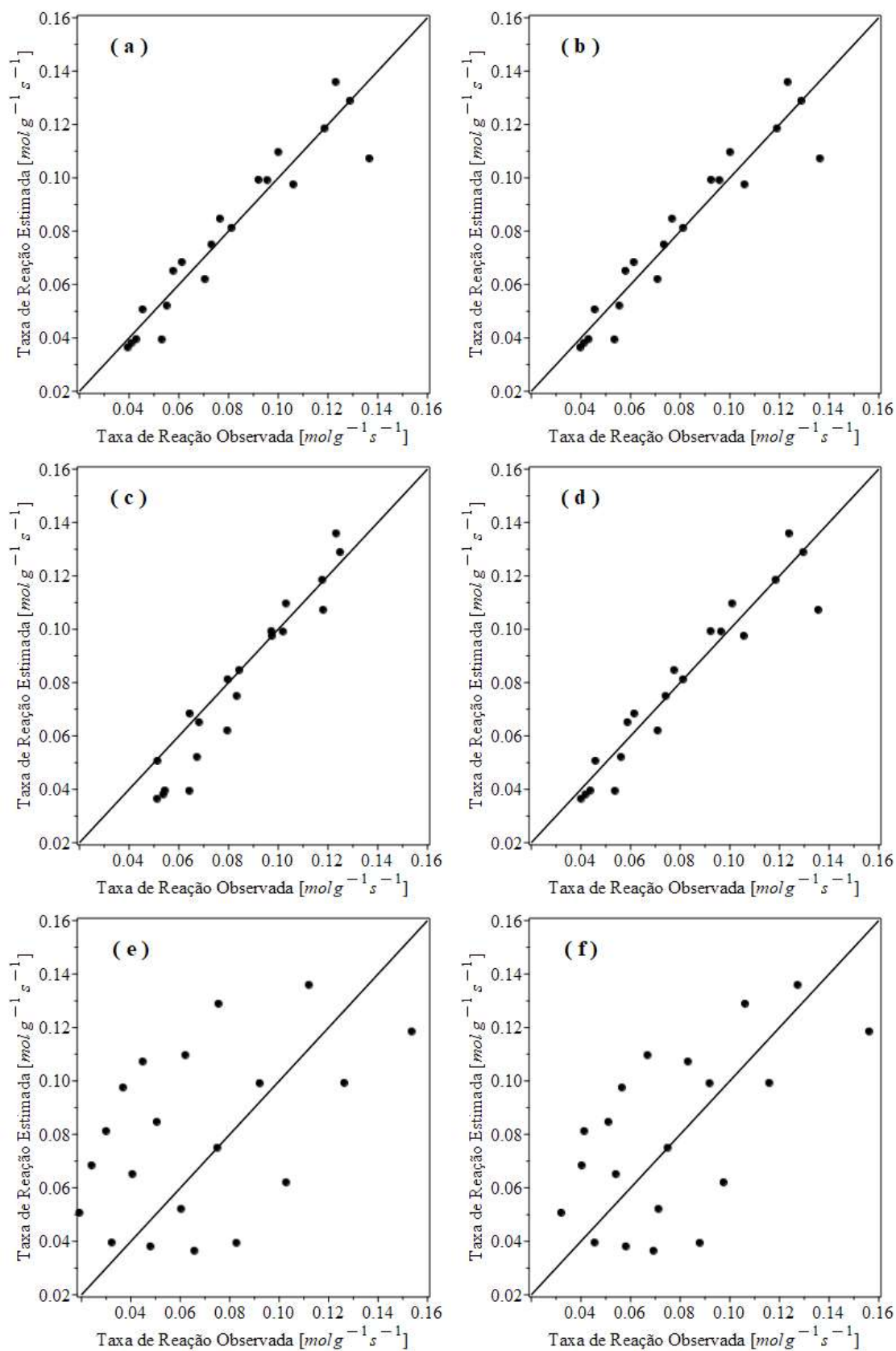


Figura 23: Taxa de reação estimada em função da observada para os modelos  $r_1 - r_6$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.4 Simulações para o modelo Pseudo-Homogêneo

Nesta seção serão apresentados os resultados das simulações para o modelo pseudo-homogêneo dado pelas Equações (94) e (106). As simulações serão separadas por lei de velocidade, desconsiderando as leis  $r_5$  e  $r_6$  (Eley-Rideal) que não descreveram a taxa de reação experimental de maneira satisfatória.

### 5.4.1 Modelo de Potências Irreversível ( $r_1$ )

O modelo de potencias irreversível, dado pela Equação (120), foi reescrito em termos de vazão molar conforme taxa  $r_{obs}$  estimado por Nakajima e colaboradores (2023c). Assim tem-se que:

$$r_1 = k_{1,1} e^{-\frac{E_a}{RT}} N_{CH_4}^m N_{CO_2}^n \quad (188)$$

Em que  $k_{1,1} = A e^{-\frac{H}{RT}}$  foi escrito como dependente da temperatura. Assim, pelo método de enxame de partículas, através da taxa experimental  $r_{CH_4}$  dada pela Equação 117, os parâmetros  $A$  e  $H$  foram estimados enquanto os valores de  $m = n = -0,102$  foram adotados como os mesmos estimados por Nakajima e colaboradores (2023c).

Os dados simulados para o modelo pseudo-homogêneo com a lei de velocidade  $r_1$  estão dispostos na Tabela 19. É possível observar que a conversão de metano é descrita com precisão uma vez que os parâmetros foram estimados baseando-se na taxa experimental  $r_{CH_4}$  dada pela Equação 117. Os perfis de concentração de metano foram apresentados na Figura 24.

Os valores dos erros absolutos médios para concentração de  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$  na saída do reator foram calculados iguais a 0,32, 1,23, 1,43 e 2,04, respectivamente. O valor do coeficiente de determinação também foi calculado para concentração de cada espécie na saída do reator como 0,97, 0,93, 0,98 e 0,91. Esses valores confirmam que o modelo descreve bem o comportamento da concentração todos os componentes. Os erros absolutos de concentração na saída do reator, no entanto, indicam que apesar de prever com precisão a concentração de metano, os demais componentes possuem erro elevado.

Tabela 18: Concentração molar simulada (a) e observada (b) de cada espécie na saída do reator para T = 873 – 973 K, Q<sub>mix</sub> = 300 – 600 ml/min e P = 1 bar.

| T   | Q <sub>mix</sub> | C <sub>CH4</sub><br>Obs. | C <sub>CH4</sub><br>Sim. | Erro<br>Abs.       | C <sub>CO2</sub><br>Obs. | C <sub>CO2</sub><br>Obs. | Erro<br>Abs.       | C <sub>H2</sub><br>Obs. | C <sub>H2</sub> Sim. | Erro<br>Abs.       | C <sub>CO</sub><br>Obs. | C <sub>CO</sub> Sim | Erro<br>Abs.       |
|-----|------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------|-------------------------|----------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| K   | ml/min           | mol/m <sup>3</sup>       | mol/m <sup>3</sup>       | mol/m <sup>3</sup> | mol/m <sup>3</sup>       | mol/m <sup>3</sup>       | mol/m <sup>3</sup> | mol/m <sup>3</sup>      | mol/m <sup>3</sup>   | mol/m <sup>3</sup> | mol/m <sup>3</sup>      | mol/m <sup>3</sup>  | mol/m <sup>3</sup> |
| 873 | 600              | 5,96                     | 5,58                     | 0,38               | 4,19                     | 5,57                     | 1,38               | 0,65                    | 2,80                 | 2,15               | 1,88                    | 2,89                | 1,01               |
| 873 | 500              | 5,70                     | 5,29                     | 0,41               | 3,89                     | 5,28                     | 1,39               | 0,88                    | 3,33                 | 2,45               | 2,33                    | 3,47                | 1,14               |
| 873 | 400              | 5,32                     | 4,84                     | 0,48               | 3,55                     | 4,48                     | 0,93               | 1,30                    | 4,09                 | 2,79               | 2,93                    | 3,35                | 0,42               |
| 873 | 300              | 4,15                     | 4,11                     | 0,04               | 2,97                     | 4,11                     | 1,14               | 3,24                    | 5,22                 | 1,98               | 5,44                    | 5,75                | 0,31               |
| 898 | 600              | 5,71                     | 5,04                     | 0,67               | 3,84                     | 5,04                     | 1,20               | 1,40                    | 3,43                 | 2,03               | 3,72                    | 3,56                | 0,16               |
| 898 | 500              | 5,09                     | 4,70                     | 0,39               | 3,34                     | 4,68                     | 1,34               | 2,12                    | 4,05                 | 1,93               | 4,73                    | 4,26                | 0,47               |
| 898 | 400              | 4,13                     | 4,16                     | 0,03               | 2,66                     | 4,14                     | 1,48               | 3,41                    | 4,94                 | 1,53               | 6,25                    | 5,31                | 0,94               |
| 898 | 300              | 3,07                     | 3,26                     | 0,19               | 2,20                     | 3,22                     | 1,02               | 5,38                    | 6,22                 | 0,84               | 8,02                    | 6,97                | 1,05               |
| 923 | 600              | 4,96                     | 4,53                     | 0,43               | 3,19                     | 4,51                     | 1,32               | 2,57                    | 4,05                 | 1,48               | 5,76                    | 4,24                | 1,52               |
| 923 | 500              | 4,22                     | 4,10                     | 0,12               | 2,66                     | 4,09                     | 1,43               | 3,64                    | 4,76                 | 1,12               | 7,05                    | 5,06                | 1,99               |
| 923 | 400              | 3,25                     | 3,45                     | 0,20               | 1,99                     | 3,43                     | 1,44               | 5,49                    | 5,76                 | 0,27               | 9,05                    | 6,27                | 2,78               |
| 923 | 300              | 2,31                     | 2,36                     | 0,05               | 1,63                     | 2,32                     | 0,69               | 8,22                    | 7,20                 | 1,02               | 11,51                   | 8,18                | 3,33               |
| 948 | 600              | 3,87                     | 4,01                     | 0,14               | 2,33                     | 3,99                     | 1,66               | 3,95                    | 4,66                 | 0,71               | 7,33                    | 4,91                | 2,42               |
| 948 | 500              | 3,37                     | 3,52                     | 0,15               | 2,03                     | 3,50                     | 1,47               | 5,29                    | 5,45                 | 0,16               | 8,94                    | 5,84                | 3,10               |
| 948 | 400              | 2,20                     | 2,76                     | 0,56               | 1,36                     | 2,73                     | 1,37               | 7,63                    | 6,55                 | 1,08               | 11,00                   | 7,22                | 3,78               |
| 948 | 300              | 1,61                     | 1,44                     | 0,17               | 1,10                     | 1,41                     | 0,31               | 10,86                   | 8,14                 | 2,72               | 13,88                   | 9,38                | 4,50               |
| 973 | 600              | 3,29                     | 3,50                     | 0,21               | 1,71                     | 3,48                     | 1,77               | 4,67                    | 5,25                 | 0,58               | 7,91                    | 5,57                | 2,34               |
| 973 | 500              | 2,18                     | 2,94                     | 0,76               | 1,21                     | 2,92                     | 1,71               | 6,25                    | 6,11                 | 0,14               | 9,17                    | 6,61                | 2,56               |
| 973 | 400              | 1,42                     | 2,06                     | 0,64               | 0,87                     | 2,04                     | 1,17               | 8,45                    | 7,31                 | 1,14               | 11,34                   | 8,14                | 3,20               |
| 973 | 300              | 0,89                     | 0,49                     | 0,40               | 0,77                     | 0,47                     | 0,30               | 11,62                   | 9,05                 | 2,57               | 14,43                   | 10,57               | 3,86               |
|     |                  | Média dos Erros          |                          | 0,32               | Média dos Erros          |                          | 1,23               | Média dos Erros         |                      | 1,43               | Média dos Erros         |                     | 2,04               |
|     |                  | RMSD                     |                          | 0,39               | RMSD                     |                          | 1,29               | RMSD                    |                      | 1,66               | RMSD                    |                     | 2,42               |
|     |                  | r <sup>2</sup>           |                          | 0,973              | r <sup>2</sup>           |                          | 0,935              | r <sup>2</sup>          |                      | 0,984              | r <sup>2</sup>          |                     | 0,964              |

Fonte: Elaborada pelo autor.

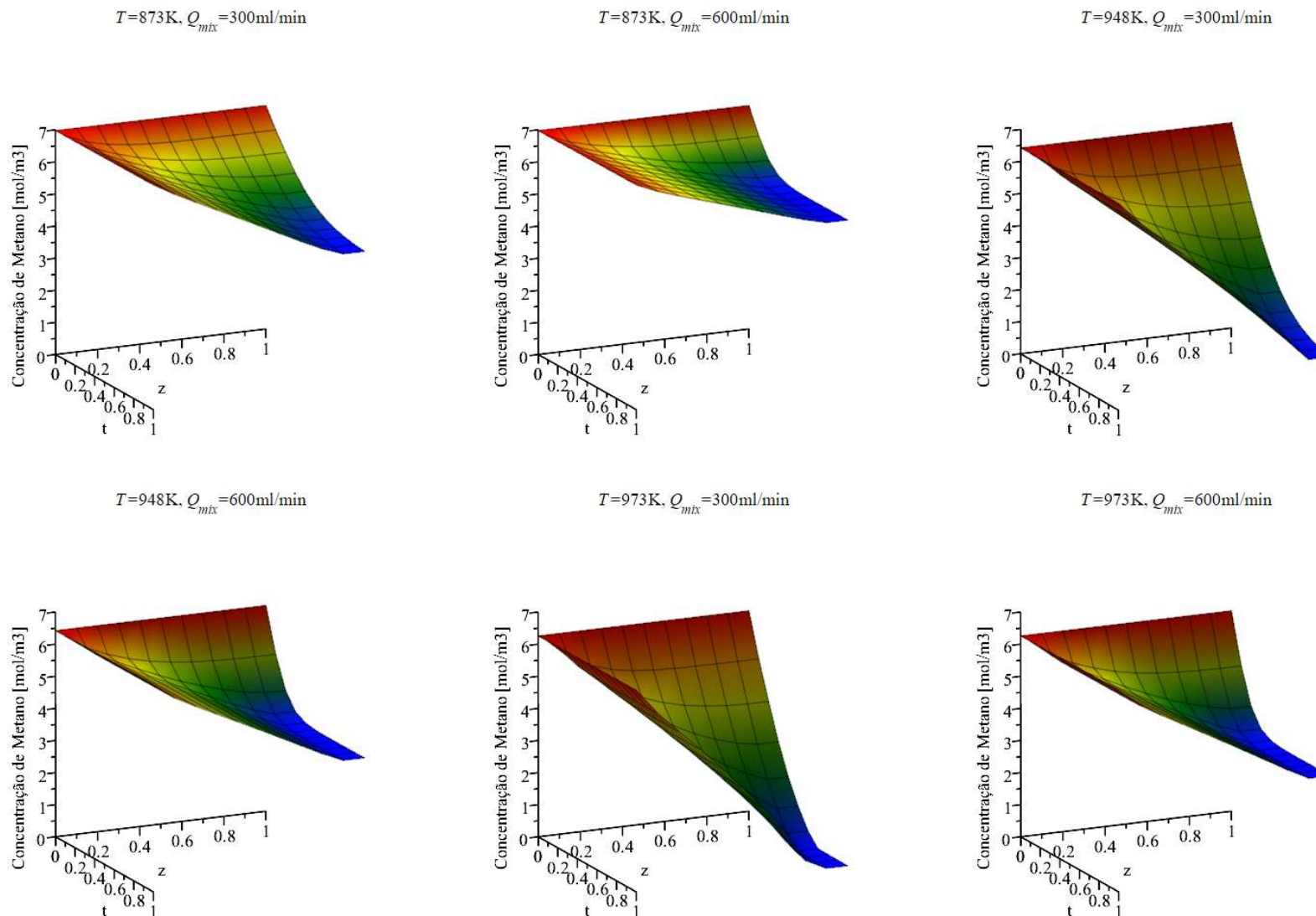


Figura 24: Perfil de concentração ao longo do eixo axial  $z$  normalizado e do tempo  $t$  variando entre 0 e 1 s, para temperaturas 873, 948 e 973 K, e vazões da mistura na entrada do reator de 600 e 300 ml/min.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Ainda para o modelo de potências irreversível, a Figura 25 apresenta a concentração simulada para cada componente em função da concentração experimental.

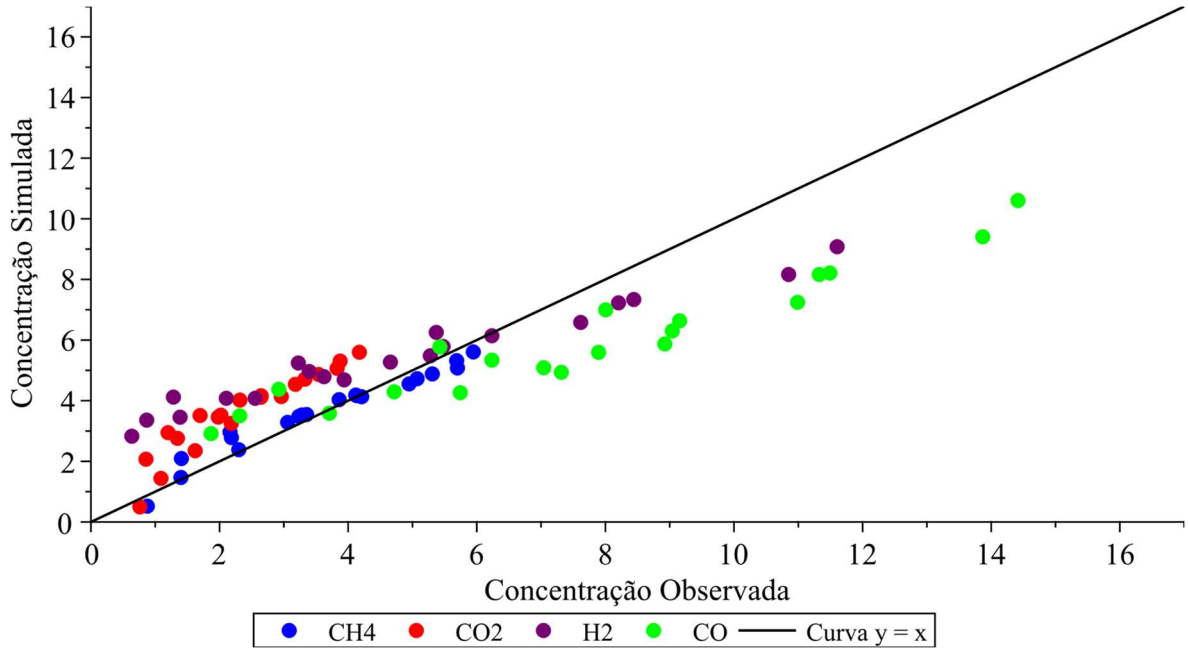


Figura 25: Concentração simulada em função da concentração observada para os componentes  $CH_4$  (●),  $CO_2$  (●),  $H_2$  (●) e  $CO$  (●) para  $T = 873 - 973$  K,  $Q_{mix} = 300 - 600$  ml/min e  $P = 1$  bar.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 5.4.2 Langmuir-Hinshelwood Irreversível ( $r_3$ )

Para o modelo de Langmuir-Hinshelwood irreversível, dado pela Equação (136), as constantes  $\overline{K}_{H_2}$  e  $\overline{K}_{CO}$  foram consideradas nulas (conforme valores estimados por Nakajima et al. (2023c)). Assim, a Equação (136) em termos de vazão molar, pode ser reescrita como:

$$r_3 = \frac{k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} (\overline{K}_{CH_4} \overline{K}_{CO_2} N_{CH_4} N_{CO_2})}{(1 + \overline{K}_{CH_4} N_{CH_4} + \overline{K}_{CO_2} N_{CO_2})^4} \quad (136)$$

Em que  $K_j = k_{0,j} e^{-\frac{E_{a,j}}{RT}}$  e  $k_0 = A_3 e^{-\frac{H_3}{RT}}$ . Os valores das constantes  $A_3$ ,  $k_{0,j}$ ,  $E_{a,j}$  e  $H_3$  foram estimados novamente para captar os efeitos da velocidade provenientes da vazão molar. Os valores estimados para os parâmetros foram:  $A_3 = 5,15 E8$ ;  $H = -5,71 E4$ ;  $E_{a,CH_4} = 7,52 E4$ ;  $E_{a,CO_2} = 5,15 E5$ ;  $k_{0,CH_4} = 5,77 E3$

e  $k_{0,CO_2} = 4,32 E3$ . Os dados simulados para o modelo pseudo-homogêneo com a lei de velocidade  $r_3$  estão dispostos na Tabela 19. É possível observar que a conversão de metano é descrita com precisão uma vez que os parâmetros foram estimados baseando-se na taxa experimental  $r_{CH_4}$  dada pela Equação 117. Os perfis de concentração de metano foram apresentados na Figura 27.

Os valores dos erros absolutos médios para concentração de  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$  na saída do reator foram calculados iguais a 0,38, 0,45, 1,36 e 2,24 respectivamente. O valor do coeficiente de determinação também foi calculado para concentração de cada espécie na saída do reator como 0,95, 0,96, 0,95 e 0,91. Esses valores confirmam que o modelo descreve bem o comportamento da concentração de todos os componentes envolvidos. A Figura 26 apresenta a concentração simulada para cada componente em função da concentração experimental.

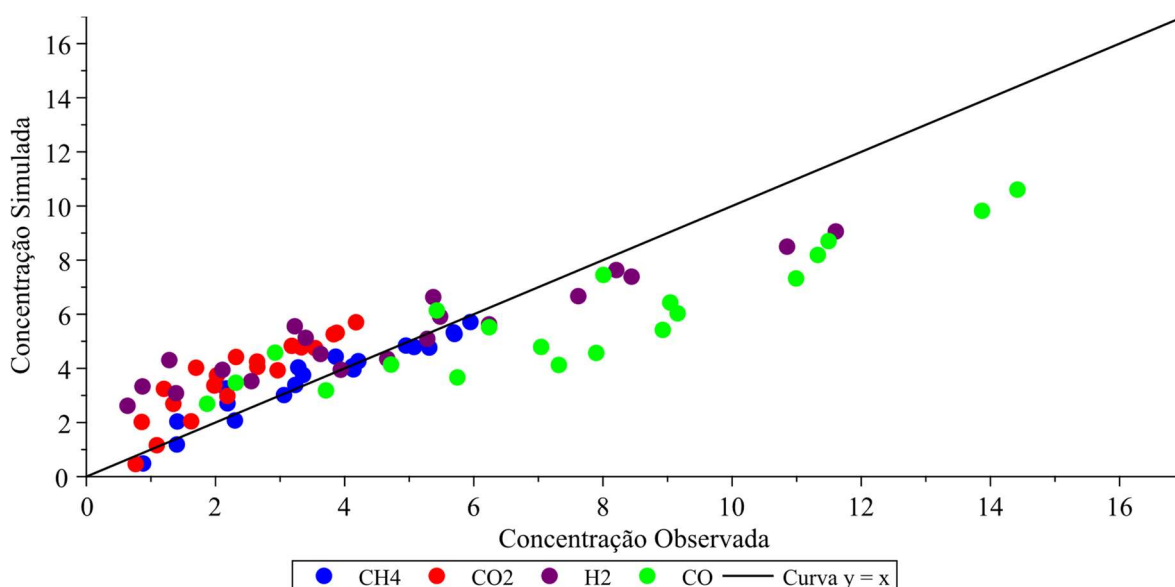


Figura 26: Concentração simulada em função da concentração observada para os componentes  $CH_4$  (●),  $CO_2$  (●),  $H_2$  (●) e  $CO$  (●) para  $T = 873 - 973$  K,  $Q_{mix} = 300 - 600$  ml/min e  $P = 1$  bar.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 19: Concentração molar simulada (a) e observada (b) de cada espécie na saída do reator para T = 873 – 973 K, Q<sub>mix</sub> = 300 – 600 ml/min e P = 1 bar.

| T               | Qmix   | C <sub>CH4</sub><br>Obs. | C <sub>CH4</sub><br>Sim. | Erro<br>Abs. | C <sub>CO2</sub><br>Obs. | C <sub>CO2</sub><br>Obs. | Erro<br>Abs. | C <sub>H2</sub><br>Obs. | C <sub>H2</sub><br>Sim. | Erro<br>Abs.    | C <sub>CO</sub><br>Obs. | C <sub>CO</sub> Sim | Erro<br>Abs. |       |                 |  |       |
|-----------------|--------|--------------------------|--------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------|--------------|-------|-----------------|--|-------|
| K               | ml/min | mol/m³                   | mol/ m³                  | mol/ m³      | mol/ m³                  | mol/ m³                  | mol/ m³      | mol/ m³                 | mol/ m³                 | mol/ m³         | mol/ m³                 | mol/ m³             | mol/ m³      |       |                 |  |       |
| 873             | 600    | 5,96                     | 5,69                     | 0,27         | 4,19                     | 4,02                     | 0,17         | 0,65                    | 2,59                    | 1,94            | 1,88                    | 2,66                | 0,78         |       |                 |  |       |
| 873             | 500    | 5,70                     | 5,30                     | 0,40         | 3,89                     | 3,70                     | 0,19         | 0,88                    | 3,31                    | 2,43            | 2,33                    | 3,44                | 1,11         |       |                 |  |       |
| 873             | 400    | 5,32                     | 4,74                     | 0,58         | 3,55                     | 3,36                     | 0,19         | 1,30                    | 4,28                    | 2,98            | 2,93                    | 4,55                | 1,62         |       |                 |  |       |
| 873             | 300    | 4,15                     | 3,93                     | 0,22         | 2,97                     | 3,10                     | 0,13         | 3,24                    | 5,53                    | 2,29            | 5,44                    | 6,11                | 0,67         |       |                 |  |       |
| 898             | 600    | 5,71                     | 5,24                     | 0,47         | 3,84                     | 3,42                     | 0,42         | 1,40                    | 3,06                    | 1,66            | 3,72                    | 3,16                | 0,56         |       |                 |  |       |
| 898             | 500    | 5,09                     | 4,76                     | 0,33         | 3,34                     | 3,01                     | 0,33         | 2,12                    | 3,92                    | 1,80            | 4,73                    | 4,11                | 0,62         |       |                 |  |       |
| 898             | 400    | 4,13                     | 4,05                     | 0,08         | 2,66                     | 2,55                     | 0,11         | 3,41                    | 5,10                    | 1,69            | 6,25                    | 5,49                | 0,76         |       |                 |  |       |
| 898             | 300    | 3,07                     | 2,99                     | 0,08         | 2,20                     | 2,10                     | 0,10         | 5,38                    | 6,61                    | 1,23            | 8,02                    | 7,43                | 0,59         |       |                 |  |       |
| 923             | 600    | 4,96                     | 4,82                     | 0,14         | 3,19                     | 2,87                     | 0,32         | 2,57                    | 3,50                    | 0,93            | 5,76                    | 3,64                | 2,12         |       |                 |  |       |
| 923             | 500    | 4,22                     | 4,24                     | 0,02         | 2,66                     | 2,38                     | 0,28         | 3,64                    | 4,50                    | 0,86            | 7,05                    | 4,76                | 2,29         |       |                 |  |       |
| 923             | 400    | 3,25                     | 3,36                     | 0,11         | 1,99                     | 1,80                     | 0,19         | 5,49                    | 5,89                    | 0,40            | 9,05                    | 6,41                | 2,64         |       |                 |  |       |
| 923             | 300    | 2,31                     | 2,05                     | 0,26         | 1,63                     | 1,20                     | 0,43         | 8,22                    | 7,61                    | 0,61            | 11,51                   | 8,67                | 2,84         |       |                 |  |       |
| 948             | 600    | 3,87                     | 4,40                     | 0,53         | 2,33                     | 2,36                     | 0,03         | 3,95                    | 3,92                    | 0,03            | 7,33                    | 4,10                | 3,23         |       |                 |  |       |
| 948             | 500    | 3,37                     | 3,73                     | 0,36         | 2,03                     | 0,80                     | 1,23         | 5,29                    | 5,06                    | 0,23            | 8,94                    | 5,39                | 3,55         |       |                 |  |       |
| 948             | 400    | 2,20                     | 2,68                     | 0,48         | 1,36                     | 1,11                     | 0,25         | 7,63                    | 6,64                    | 0,99            | 11,00                   | 7,30                | 3,70         |       |                 |  |       |
| 948             | 300    | 1,61                     | 1,16                     | 0,45         | 1,10                     | 0,45                     | 0,65         | 10,86                   | 8,47                    | 2,39            | 13,88                   | 9,79                | 4,09         |       |                 |  |       |
| 973             | 600    | 3,29                     | 4,01                     | 0,72         | 1,71                     | 1,89                     | 0,18         | 4,67                    | 4,33                    | 0,34            | 7,91                    | 4,54                | 3,37         |       |                 |  |       |
| 973             | 500    | 2,18                     | 3,23                     | 1,05         | 1,21                     | 1,26                     | 0,05         | 6,25                    | 5,60                    | 0,65            | 9,17                    | 6,01                | 3,16         |       |                 |  |       |
| 973             | 400    | 1,42                     | 2,01                     | 0,59         | 0,87                     | 0,51                     | 0,36         | 8,45                    | 7,36                    | 1,09            | 11,34                   | 8,16                | 3,18         |       |                 |  |       |
| 973             | 300    | 0,89                     | 0,46                     | 0,43         | 0,77                     | 0,06                     | 0,71         | 11,62                   | 9,03                    | 2,59            | 14,43                   | 10,58               | 3,85         |       |                 |  |       |
| Média dos Erros |        |                          |                          | 0,38         | Média dos Erros          |                          |              |                         | 0,32                    | Média dos Erros |                         |                     |              | 1,36  | Média dos Erros |  | 2,24  |
| RMSD            |        |                          |                          | 0,45         | RMSD                     |                          |              |                         | 0,42                    | RMSD            |                         |                     |              | 1,61  | RMSD            |  | 2,56  |
| r²              |        |                          |                          | 0,954        | r²                       |                          |              |                         | 0,963                   | r²              |                         |                     |              | 0,948 | r²              |  | 0,907 |

Fonte: Elaborada pelo autor.



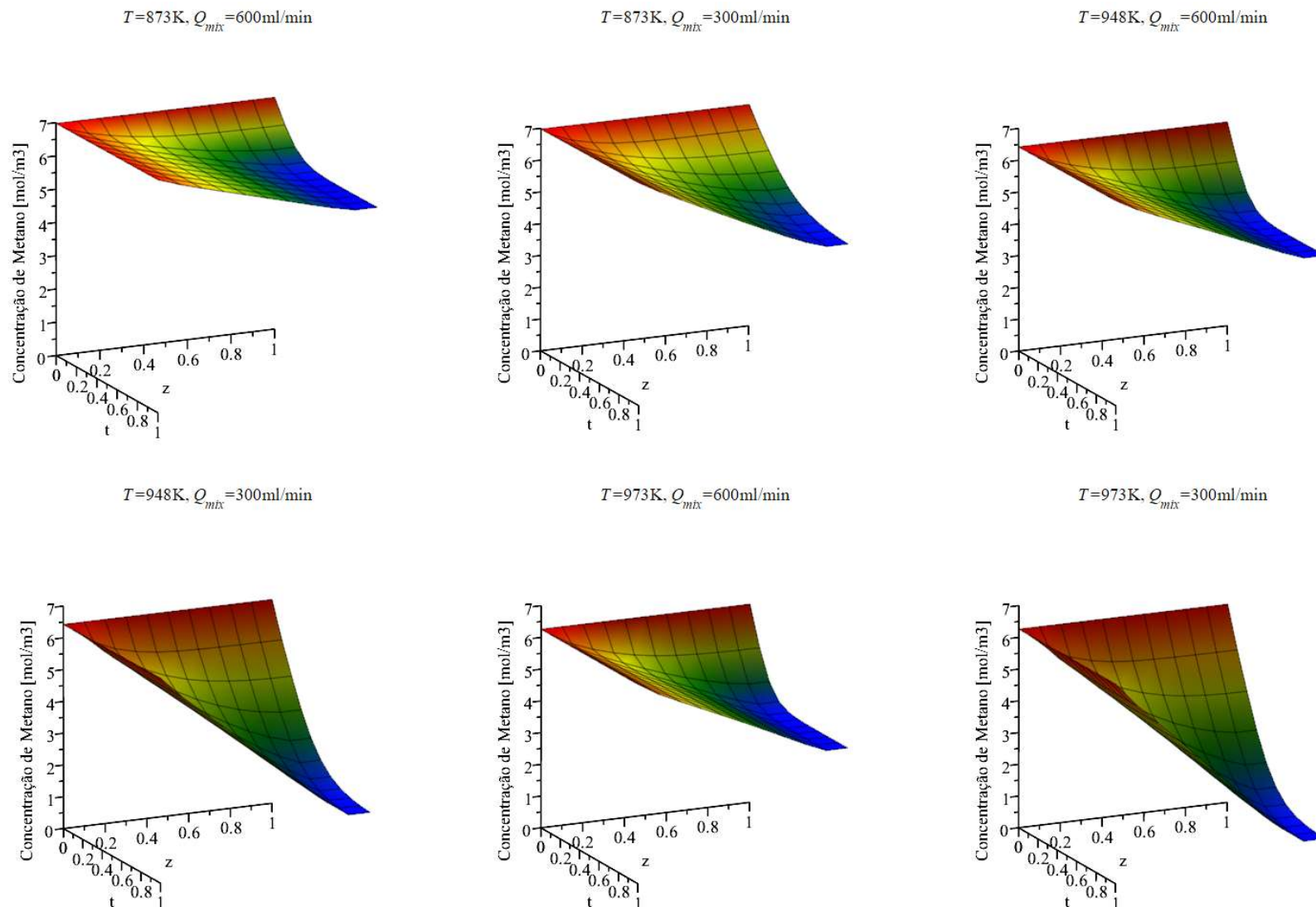


Figura 27: Perfil de concentração ao longo do eixo axial z normalizado e do tempo t variando entre 0 e 1 s, para temperaturas 873, 948 e 973 K, e vazões da mistura na entrada do reator de 600 e 300 ml/min.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Para os dados apresentados nesta seção, foi realizada a simulação para  $T = 1073 \text{ K}$ ,  $600 \text{ ml/min}$  e  $P = 1 \text{ bar}$ . A conversão do metano nessas condições foi de  $99,84 \%$ , sendo a proporção  $H_2/CO = 0,92$ . Esses valores são os mesmos encontrados em condições experimentais similares apresentados por Oliveira et. al (2022), no qual para mesma temperatura e pressão, com vazão da mistura na entrada do reator igual a  $672 \text{ ml/min}$  obteve  $99 \%$  de conversão para  $CH_4$  e proporção  $H_2/CO$  entre  $0,90$  e  $0,94$ . Os perfis de concentração para cada espécie  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $H_2$  e  $CO$  são apresentados na Figura 28.

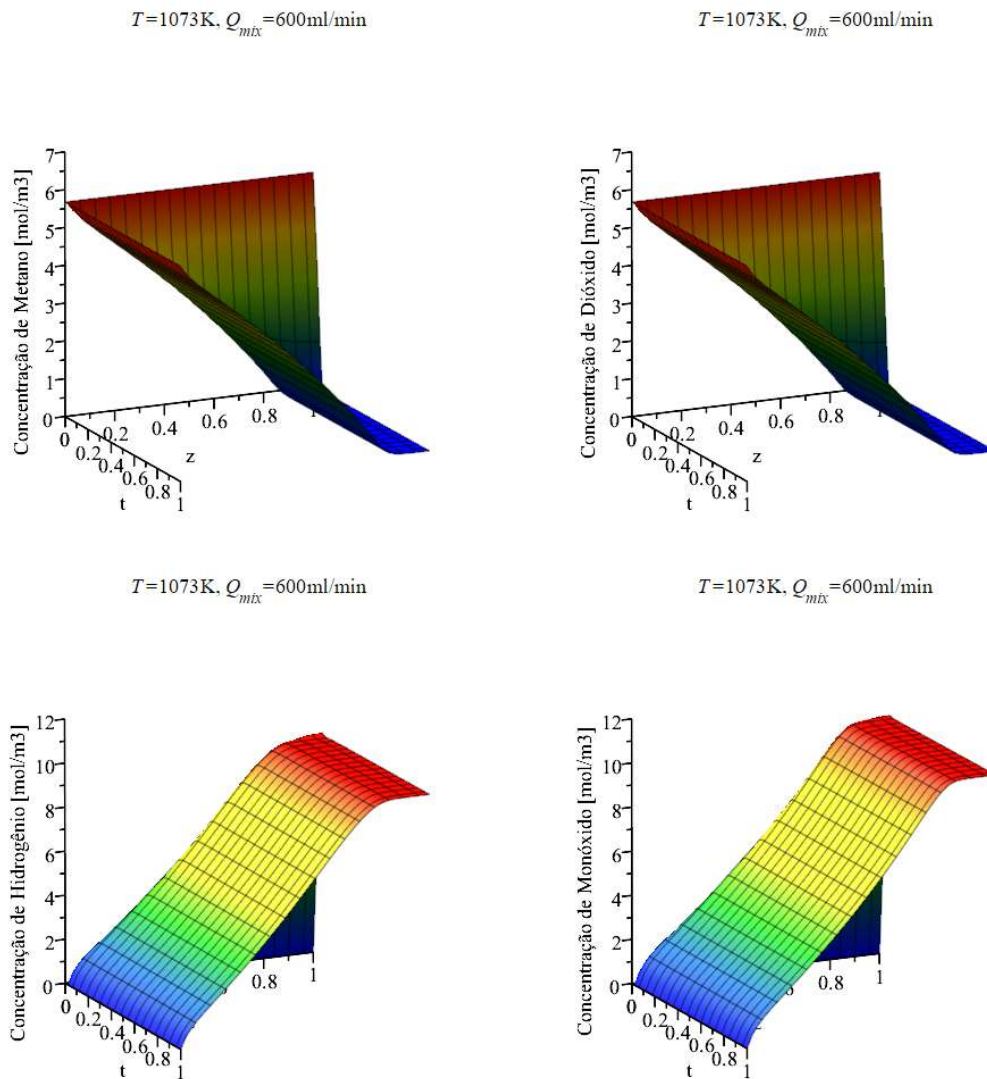


Figura 28: Perfil de concentração de cada espécie ao longo do eixo axial  $z$  normalizado e do tempo  $t$  variando entre 0 e 1 s, com  $T_w = 973 \text{ K}$ , e  $Q_{mix} = 600 \text{ ml/min}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

O perfil de temperatura é apresentado na

$$T=1073\text{K}, Q_{mix}=600\text{ml/min}$$

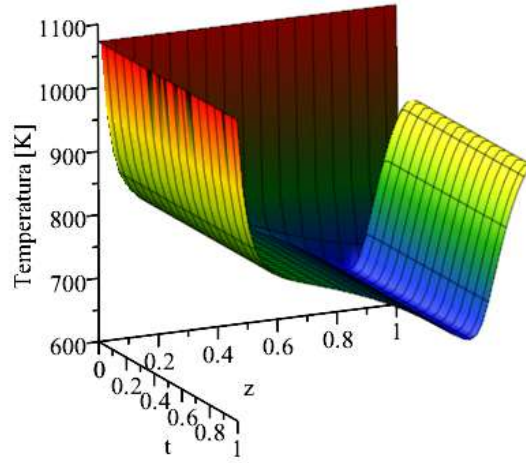


Figura 29: Perfil de Temperatura ao longo do eixo axial  $z$  normalizado e do tempo  $t$  variando entre 0 e 1 s, com  $T_w = 973$  K, e  $Q_{mix} = 600$  ml/min.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O perfil da temperatura indica que a reação termina para  $t > 0,1$  e aproximadamente 80 % do comprimento do reator, visto que a temperatura volta a subir para esses pontos.

#### 5.4.3 Langmuir-Hinshelwood Irreversível ( $r_3$ ) para RSM com o Modelo de Potências Irreversível para WGS reverso

Para reação de reforma a seco do metano foi considerado o modelo de Langmuir-Hinshelwood irreversível com os mesmos parâmetros estimados na seção 5.4.2. Adicionalmente, considerou-se a reação de Water-Gas-Shift reversa através do modelo de potências reversível dado pela Equação:

$$r_7 = k_{WGS} e^{-\frac{E_{a,WGS}}{RT}} \left( N_{CO_2}^{m_{WGS}} N_{H_2}^{n_{WGS}} - \frac{N_{CO}^{p_{WGS}} N_{H_2O}^{q_{WGS}}}{K_{eq,WGS}} \right) \quad (188)$$

Em que  $K_{eq,WGS}$  é a constante de equilíbrio.

Os valores dos parâmetros ajustáveis  $k_{0,WGS}$ ,  $E_{a,WGS}$ ,  $m_{WGS}$ ,  $n_{WGS}$ ,  $p_{WGS}$  e  $q_{WGS}$  foram estimados através do método de enxame de partículas acoplado com o modelo pseudo-homogêneo em que a função objetivo foi dada como a soma dos erros absolutos das concentrações de metano, dióxido de carbono, hidrogênio e monóxido de carbono. Para cada partícula (com valores aleatórios para os parâmetros ajustáveis), em cada iteração, o modelo pseudo-homogêneo foi resolvido pelo método das linhas e o valor da concentração para cada componente no final do reator foi comparado com os valores experimentais, gerando-se assim um erro a ser minimizado.

Assim, os valores estimados para os parâmetros ajustáveis foram:  $k_{0,WGS} = 8,61 \cdot 10^{-2}$ ;  $E_{a,WGS} = 1,18 \cdot 10^5$ ;  $m_{WGS} = 1,21$ ;  $n_{WGS} = 1,06$ ;  $p_{WGS} = 1,86$  e  $q_{WGS} = 1,47$ . Para estes valores, o modelo pseudo-homogêneo foi resolvido e as comparações com os valores experimentais estão dispostos na Tabela 20.

A Figura 30 apresenta as concentrações simuladas dos componentes em função das concentrações experimentais ao final do reator. É possível observar, tanto pela Tabela 20 quanto pela Figura 30 que metano e dióxido de carbono tem um ótimo ajuste. O comportamento das concentrações de hidrogênio e monóxido são bem descritos pelo modelo, apesar de possuírem erros superiores.

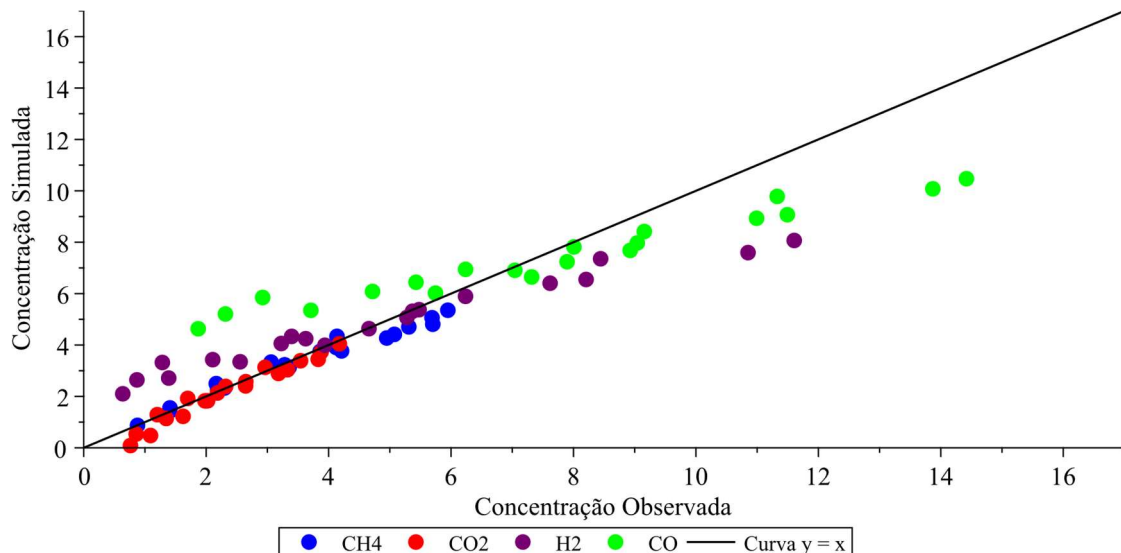


Figura 30: Concentração simulada em função da concentração observada para os componentes  $CH_4$  (●),  $CO_2$  (●),  $H_2$  (●) e  $CO$  (●) para  $T = 873 - 973$  K,  $Q_{mix} = 300 - 600$  ml/min e  $P = 1$  bar.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma simulação para temperatura de entrada e do reator iguais a 1073 K, vazão da mistura na entrada de 600 ml/min e pressão constante  $P = 1$  bar foi realizada para este modelo, sendo os perfis de concentração de metano e água apresentados na Figura 31.

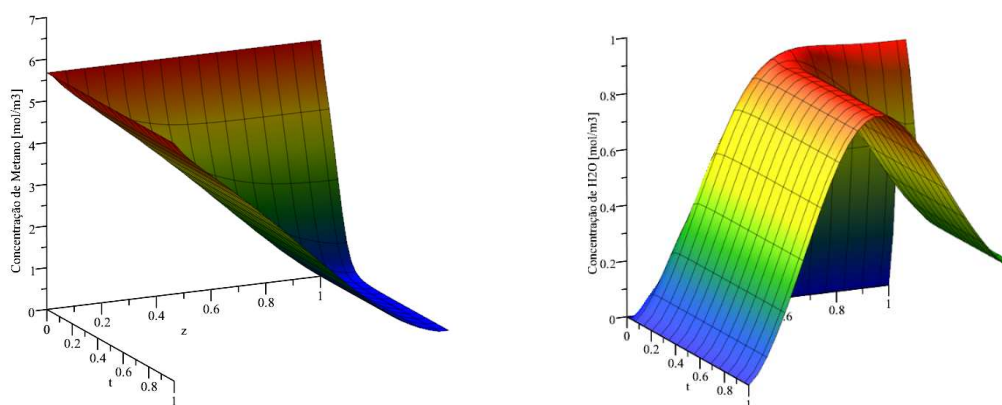


Figura 31: Concentração simulada de metano e água para  $T = 1073$  K,  $Q_{mix} = 600$  ml/min e  $P = 1$  bar.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores encontrados para essa simulação são condizentes com os valores encontrados por Oliveira e colaboradores (2022), que em condições experimentais similares encontraram conversões de metano e dióxido próximas a 100% (simulado 97 e 99%, respectivamente) com razão molar de  $H_2/CO$  próximas a 90% (simulado 90%).

Tabela 20: Concentração molar simulada (a) e observada (b) de cada espécie na saída do reator para T = 873 – 973 K, Q<sub>mix</sub> = 300 – 600 ml/min e P = 1 bar.

| T               | Qmix   | C <sub>CH4</sub><br>Obs. | C <sub>CH4</sub><br>Sim. | Erro<br>Abs. | C <sub>CO2</sub><br>Obs. | C <sub>CO2</sub><br>Obs. | Erro<br>Abs. | C <sub>H2</sub><br>Obs. | C <sub>H2</sub><br>Sim. | Erro<br>Abs.    | C <sub>CO</sub><br>Obs. | C <sub>CO</sub> Sim | Erro<br>Abs. |       |
|-----------------|--------|--------------------------|--------------------------|--------------|--------------------------|--------------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|---------------------|--------------|-------|
| K               | ml/min | mol/m3                   | mol/m3                   | mol/m3       | mol/m3                   | mol/m3                   | mol/m3       | mol/m3                  | mol/m3                  | mol/m3          | mol/m3                  | mol/m3              | mol/m3       |       |
| 873             | 600    | 5,96                     | 5,33                     | 0,63         | 4,19                     | 4,02                     | 0,17         | 0,65                    | 2,07                    | 1,42            | 1,88                    | 4,60                | 2,72         |       |
| 873             | 500    | 5,70                     | 5,03                     | 0,67         | 3,89                     | 3,70                     | 0,19         | 0,88                    | 2,61                    | 1,73            | 2,33                    | 5,18                | 2,85         |       |
| 873             | 400    | 5,32                     | 4,68                     | 0,64         | 3,55                     | 3,36                     | 0,19         | 1,30                    | 3,29                    | 1,99            | 2,93                    | 5,82                | 2,89         |       |
| 873             | 300    | 4,15                     | 4,31                     | 0,16         | 2,97                     | 3,10                     | 0,13         | 3,24                    | 4,03                    | 0,79            | 5,44                    | 6,41                | 0,97         |       |
| 898             | 600    | 5,71                     | 4,78                     | 0,93         | 3,84                     | 3,42                     | 0,42         | 1,40                    | 2,69                    | 1,29            | 3,72                    | 5,32                | 1,60         |       |
| 898             | 500    | 5,09                     | 4,39                     | 0,70         | 3,34                     | 3,01                     | 0,33         | 2,12                    | 3,40                    | 1,28            | 4,73                    | 6,06                | 1,33         |       |
| 898             | 400    | 4,13                     | 3,88                     | 0,25         | 2,66                     | 2,55                     | 0,11         | 3,41                    | 4,31                    | 0,90            | 6,25                    | 6,92                | 0,67         |       |
| 898             | 300    | 3,07                     | 3,31                     | 0,24         | 2,20                     | 2,10                     | 0,10         | 5,38                    | 5,29                    | 0,09            | 8,02                    | 7,79                | 0,23         |       |
| 923             | 600    | 4,96                     | 4,25                     | 0,71         | 3,19                     | 2,87                     | 0,32         | 2,57                    | 3,32                    | 0,75            | 5,76                    | 5,99                | 0,23         |       |
| 923             | 500    | 4,22                     | 3,74                     | 0,48         | 2,66                     | 2,38                     | 0,28         | 3,64                    | 4,22                    | 0,58            | 7,05                    | 6,88                | 0,17         |       |
| 923             | 400    | 3,25                     | 3,08                     | 0,17         | 1,99                     | 1,80                     | 0,19         | 5,49                    | 5,35                    | 0,14            | 9,05                    | 7,95                | 1,10         |       |
| 923             | 300    | 2,31                     | 2,30                     | 0,01         | 1,63                     | 1,20                     | 0,43         | 8,22                    | 6,52                    | 1,70            | 11,51                   | 9,04                | 2,47         |       |
| 948             | 600    | 3,87                     | 3,72                     | 0,15         | 2,33                     | 2,36                     | 0,03         | 3,95                    | 3,96                    | 0,01            | 7,33                    | 6,62                | 0,71         |       |
| 948             | 500    | 3,37                     | 3,10                     | 0,27         | 2,03                     | 0,80                     | 1,23         | 5,29                    | 5,04                    | 0,25            | 8,94                    | 7,65                | 1,29         |       |
| 948             | 400    | 2,20                     | 2,28                     | 0,08         | 1,36                     | 1,11                     | 0,25         | 7,63                    | 6,38                    | 1,25            | 11,00                   | 8,90                | 2,10         |       |
| 948             | 300    | 1,61                     | 1,39                     | 0,22         | 1,10                     | 0,45                     | 0,65         | 10,86                   | 7,57                    | 3,29            | 13,88                   | 10,05               | 3,83         |       |
| 973             | 600    | 3,29                     | 3,20                     | 0,09         | 1,71                     | 1,89                     | 0,18         | 4,67                    | 4,61                    | 0,06            | 7,91                    | 7,21                | 0,70         |       |
| 973             | 500    | 2,18                     | 2,47                     | 0,29         | 1,21                     | 1,26                     | 0,05         | 6,25                    | 5,87                    | 0,38            | 9,17                    | 8,39                | 0,78         |       |
| 973             | 400    | 1,42                     | 1,52                     | 0,10         | 0,87                     | 0,51                     | 0,36         | 8,45                    | 7,33                    | 1,12            | 11,34                   | 9,75                | 1,59         |       |
| 973             | 300    | 0,89                     | 0,84                     | 0,05         | 0,77                     | 0,06                     | 0,71         | 11,62                   | 8,04                    | 3,58            | 14,43                   | 11,02               | 3,41         |       |
| Média dos Erros |        |                          |                          | 0,34         | Média dos Erros          |                          |              |                         | 0,32                    | Média dos Erros |                         |                     |              | 1,58  |
| RMSD            |        |                          |                          | 0,43         | RMSD                     |                          |              |                         | 0,42                    | RMSD            |                         |                     |              | 1,92  |
| r <sup>2</sup>  |        |                          |                          | 0,985        | r <sup>2</sup>           |                          |              |                         | 0,963                   | r <sup>2</sup>  |                         |                     |              | 0,979 |

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.5 Software para Simulação da Reforma a Seco do Metano

Como produto desta tese foi desenvolvido um software livre, em linguagem e programação Java, denominado DRMSimulator (NAKAJIMA et al., 2023a), que se propõe a simular a reforma a seco do metano a partir dos balanços de massa e energia propostos nas Equações (94) e (106) para reatores de escala laboratorial. Este software, disponível em NAKAJIMA et al. 2023, possui cinco telas principais no módulo de simulação, que serão detalhadas a seguir.

A primeira tela (Figura 32 - esquerda), denominada “Inlet Flows”, é encarregada de coletar os dados de vazão volumétrica de metano e dióxido de carbono, além da pressão do reator utilizada no processo. Na segunda tela (Figura 32 - direita), denominada “Reactor”, o usuário deve fornecer os dados referentes ao leito catalítico, indicando o comprimento/altura (do eixo axial), diâmetro, porosidade e densidade do leito. O usuário nas duas telas pode optar pela unidade de medida conveniente em cada caso (vazão volumétrica e comprimento) uma vez que o programa possui um módulo de conversão para unidades de medida.

The figure displays two side-by-side screenshots of the DRMSimulator software interface. Both screens feature a top navigation bar with five icons: Inlet Flows, Reactor, Kinetics, Heat, and Simulate. The left screenshot, titled 'Inlet Flows', shows input fields for 'Lenght' (0.03 m), 'Diameter' (0.0063 m), 'Porosity' (1.0), and 'Catalyst Density [kg/m³]' (53.5). The right screenshot, titled 'Reactor', shows input fields for 'Inlet Methane Flow' (80 mL/min), 'Inlet Carbon Dioxide Flow' (80 mL/min), and 'Pressure' (1.0 bar). A note at the bottom of the right screen states: '\* Flows of methane and cabon dioxide at inlet temperature and pressure'.

Figura 32: Telas Inlet Flows (esquerda) e Reactor (direita) do software DRMSimulator.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A terceira tela (Figura 33) aborda a reação de reforma a seco do metano em si, sendo solicitado ao usuário a inserção de dados como: tipo de mecanismo (Lei de Potências, Langmuir-Hinshelwood e Eley-Rideal), reversível ou irreversível, a lei de velocidade e seus respectivos parâmetros.

Simulator Parameter Estimation

Inlet Flows Reactor **Kinetics** Heat Simulate

Kinetics Modelo de Potências

Reaction Reversible Rate

$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$  ☐  $r = Ae^{-\frac{E}{RT}} [\text{CH}_4]^m [\text{CO}_2]^n$  kg<sub>CH<sub>4</sub></sub>/kg<sub>cat</sub>h

A E m n

1.45E12 1.49E5 0.524 0

\*Energy of Activation (Ea) in J/mol

Figura 33: Tela Kinetics do software DRMSimulator, com modelo de potências irreversível selecionado.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na quarta tela (Figura 34), denominada “Heat”, o usuário deve fornecer a temperatura de entrada da mistura no leito, a temperatura externa e o coeficiente global de troca térmica ( $U_{TC}$ ).

Na quinta e última tela (Figura 35), denominada “Simulate”, o usuário deve fornecer dados referentes à simulação matemática, como o número de partições do eixo axial, o tempo final da simulação, os passos mínimos e máximos que podem ser adotados pelo método numérico (Runge-Kutta-Felhberg, RKF45) utilizado para resolução do sistema de equações diferenciais ordinárias, proveniente da discretização das equações diferenciais parciais que compõem os balanços de massa e energia adotados pelo software.



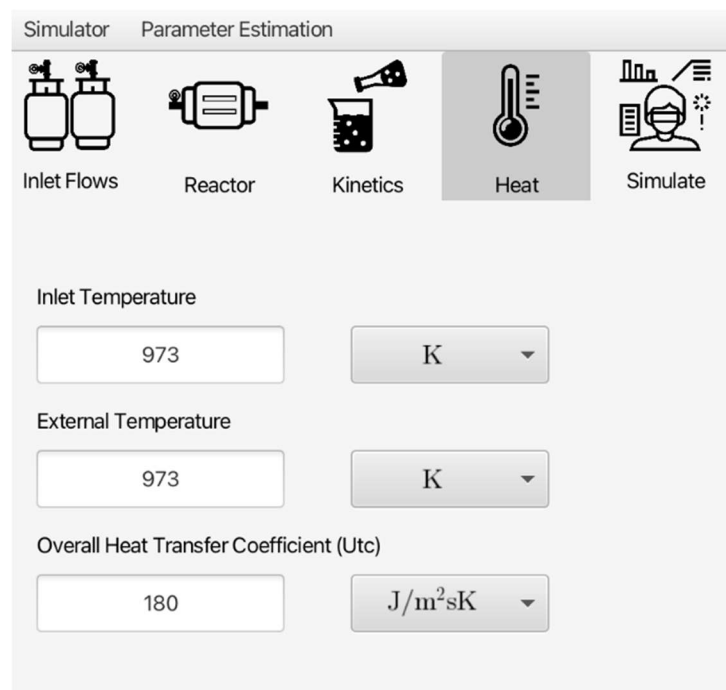


Figura 34: Tela Heat do software DRMSimulator.

Fonte: Elaborada pelo autor.

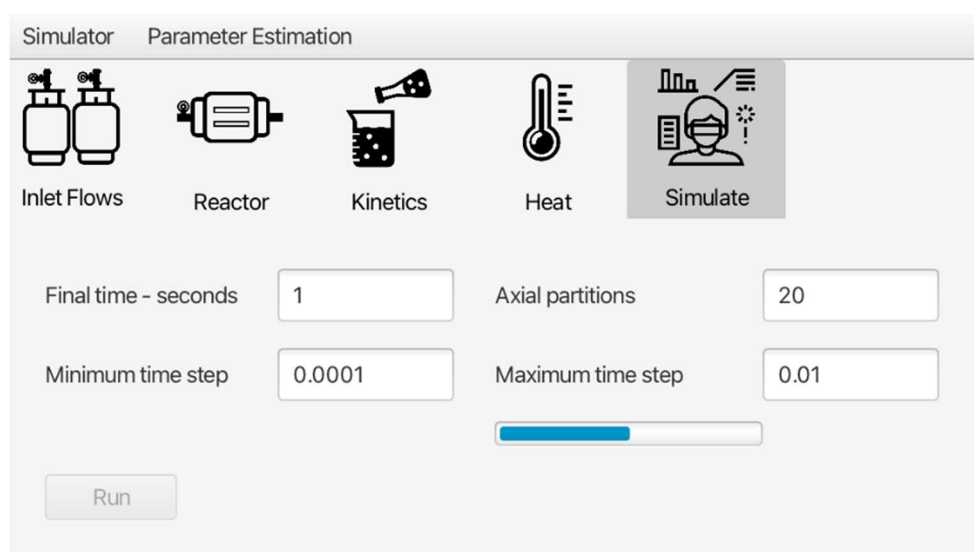


Figura 35: Tela Simulate do software DRMSimulator.

Fonte: Elaborada pelo autor.

O controlador da tela “Simulate”, denominado TabSimulateController, é responsável por coletar os dados fornecidos nas outras telas (que são gerenciadas por seus respectivos Controllers), converter as unidades de medida

para as unidades dos balanços de massa e energia (Equações (94) e (106)), criar um objeto “Entity” que contém todas as informações da simulação desejada, tais como vazão, pressão, temperaturas de entrada e exterior que são fornecidas pelo usuário, bem como a densidade da mistura, viscosidade, coeficiente de dispersão axial, entre outros parâmetros que são calculados pelas correlações apresentadas na Tabela 13 a partir dos dados fornecidos.

A Figura 36 apresenta o diagrama de classes do DRMSimulator, e a relação que as principais classes apresentam. Na mesma tela “Simulate”, após o usuário iniciar a simulação (através do botão “Run”), os valores da concentração de cada espécie e temperatura são calculados pelas equações indicadas e os resultados são disponibilizados nessa mesma tela. Nesse ponto, também são exibidos valores calculados relevantes para a simulação: capacidade calorífica da mistura ( $Cp_{mix}$ ), velocidade superficial ( $v_z$ ), densidade da mistura ( $\rho_g$ ), coeficiente de dispersão axial ( $D_L$ ), entalpia da reação ( $\Delta H$ ), condutividade térmica efetiva ( $\lambda_L$ ) e a conversão de metano ( $X_{CH_4}$ ).

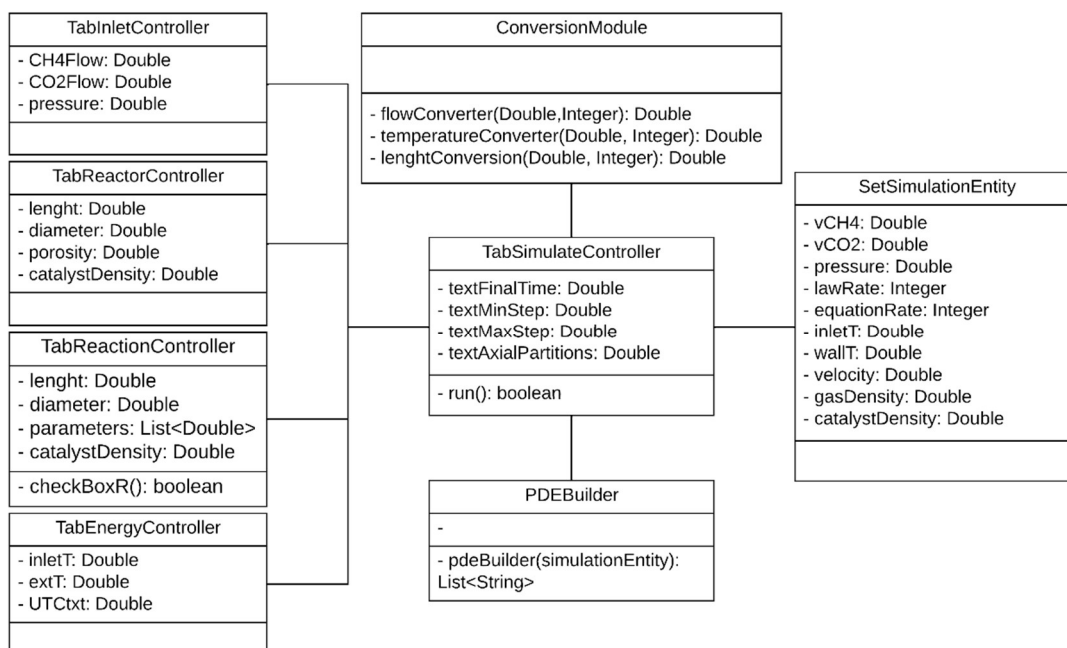


Figura 36: Diagrama de classes do software DRMSimulator.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Simulações foram realizadas comparando os resultados disponíveis na literatura com os dos modelos implementados. Os valores adotados para os parâmetros cinéticos foram extraídos do estudo realizado por Akpan e colaboradores (2007), que forneceu diversos dados de entrada e saída das espécies envolvidas.

As temperaturas simuladas de entrada e externa foram 873, 923, 973, 1.023 e 1.073 K; o coeficiente geral de troca de calor foi fixado como  $U_{TC} = 180$  J/msK (AKPAN et al., 2007). Os valores dos parâmetros adotados no modelo de lei de potência irreversível foram  $k_0 = 1,45 \cdot 10^{12}$ ,  $E_a = 1,49 \cdot 10^5$ ,  $m = 0,524$  e  $n = 0$ .

Para as simulações, vazões variando de 20 a 100 ml/min foram adotadas para cada componente, para cada temperatura de entrada. O comprimento e o diâmetro do reator foram fixados em 0,03 m e 0,0063 m, respectivamente, seguindo os valores informados por Akpan e colaboradores (2007). A pressão foi fixada em 1 bar. A porosidade do catalisador não foi informada em Akpan e colaboradores (2007); assim, foi assumido como 1,0 para fins da simulação. A densidade do catalisador também foi retirada do trabalho realizado por Akpan e colaboradores (2007) e fixada em 53,5 kg/m<sup>3</sup>.

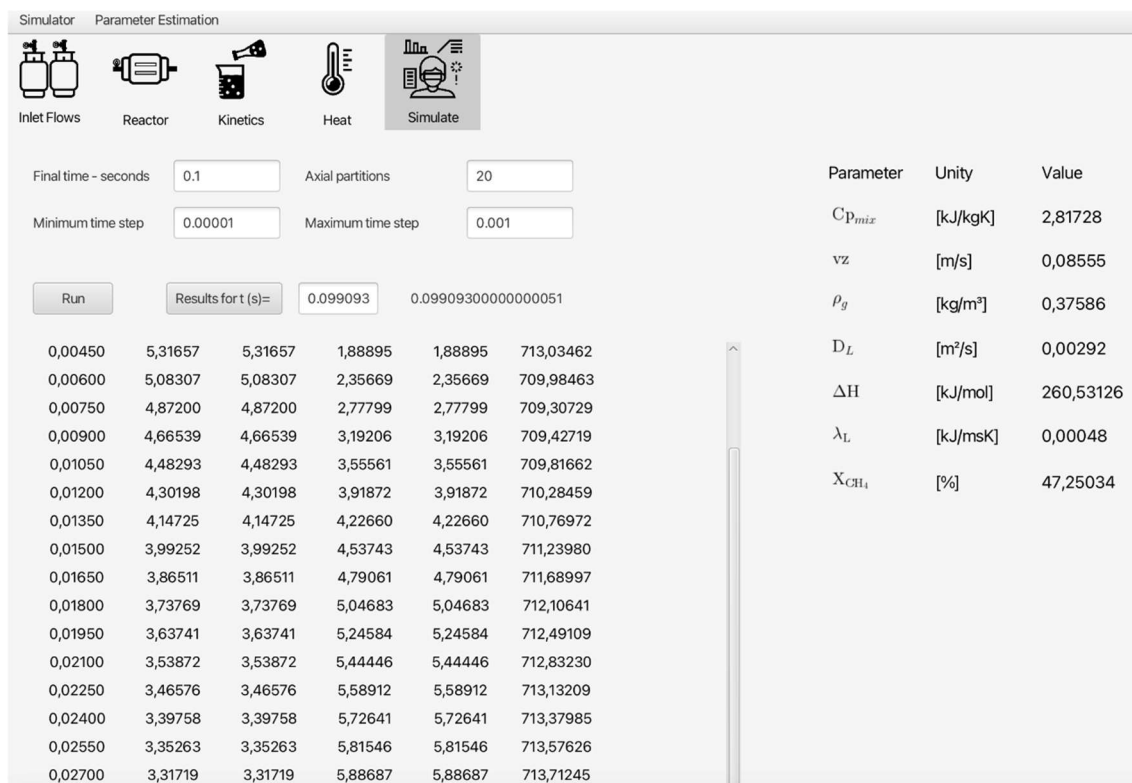


Figura 37: Tela de resultados calculados no DRMSimulator.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Com base na Figura 38 e na Tabela 21, os valores observados nas simulações foram semelhantes aos relatados por Akpan e colaboradores (2007) e a conversão calculada para a temperatura de 873 K variou de aproximadamente 38% a 53%. Com base em estudos disponíveis na literatura (LEMONIDOU; VASALOS, 2002; PICHAS et al., 2010; TAKANO; TAGAWA; GOTO, 1994; WANG; LU, 1999), temperaturas mais altas tendem a gerar maiores conversões de metano. Os valores de conversão observados a 973 K variaram de 56% a 74%, enquanto a faixa de valores observada a 1.073 K foi próxima a 93%.

Os valores de temperatura observados na saída do reator são apresentados na Tabela 21, bem como os valores de velocidade registrados para cada vazão e os valores de densidade da mistura calculados pelo software aqui adotado. A entalpia de reação ( $\Delta H$ ) apresentou pequena variação na faixa de temperatura simulada de 260,19 a 260,53 kJ/mol. Os valores calculados para dispersão axial e condutividade térmica efetiva não se alteraram significativamente, assim, não foram exibidos na Tabela 21.

Tabela 21: Resultados de dados de simulação para  $T_{in} = 873-973$  K,  $Q_{CH_4} = 20-100$  ml/min,  $P = 1$  bar.

| $Q_{CH_4}$ | $T_{in}$ | $X_{CH_4}$ | $T_{out}$ | $v_z$ | $\rho_g$             |
|------------|----------|------------|-----------|-------|----------------------|
| [ml/min]   | [K]      | [%]        | [K]       | [m/s] | [kg/m <sup>3</sup> ] |
| 20         | 873      | 53.73      | 702.56    | 0.021 | 0.419                |
| 40         | 873      | 48.81      | 701.3     | 0.043 | 0.419                |
| 60         | 873      | 44.72      | 700.34    | 0.064 | 0.419                |
| 80         | 873      | 41.29      | 699.59    | 0.085 | 0.419                |
| 100        | 873      | 38.39      | 698.99    | 0.107 | 0.419                |
| 20         | 923      | 64.47      | 713.04    | 0.021 | 0.396                |
| 40         | 923      | 59.1       | 711.19    | 0.043 | 0.396                |
| 60         | 923      | 54.55      | 709.81    | 0.064 | 0.396                |
| 80         | 923      | 50.67      | 708.74    | 0.085 | 0.396                |

| 100        | 923      | 47.35      | 707.88    | 0.107 | 0.396                |
|------------|----------|------------|-----------|-------|----------------------|
| 20         | 973      | 74.69      | 723.84    | 0.021 | 0.376                |
| 40         | 973      | 69.05      | 721.09    | 0.043 | 0.376                |
| 60         | 973      | 64.17      | 719.09    | 0.064 | 0.376                |
| 80         | 973      | 59.96      | 717.57    | 0.085 | 0.376                |
| $Q_{CH_4}$ | $T_{in}$ | $X_{CH_4}$ | $T_{out}$ | $v_z$ | $\rho_g$             |
| [ml/min]   | [K]      | [%]        | [K]       | [m/s] | [kg/m <sup>3</sup> ] |
| 100        | 973      | 56.29      | 716.39    | 0.107 | 0.376                |
| 20         | 1023     | 84.25      | 736.13    | 0.021 | 0.357                |
| 40         | 1023     | 78.54      | 731.73    | 0.043 | 0.357                |
| 60         | 1023     | 73.49      | 728.74    | 0.064 | 0.357                |
| 80         | 1023     | 69.06      | 726.57    | 0.085 | 0.357                |
| 100        | 1023     | 65.14      | 723.18    | 0.107 | 0.357                |
| 20         | 1073     | 92.85      | 752.9     | 0.021 | 0.341                |
| 40         | 1073     | 87.43      | 744.56    | 0.043 | 0.341                |
| 60         | 1073     | 82.41      | 739.64    | 0.064 | 0.341                |
| 80         | 1073     | 77.85      | 736.29    | 0.085 | 0.341                |
| 100        | 1073     | 73.76      | 733.84    | 0.107 | 0.341                |

Fonte: Elaborada pelo autor.

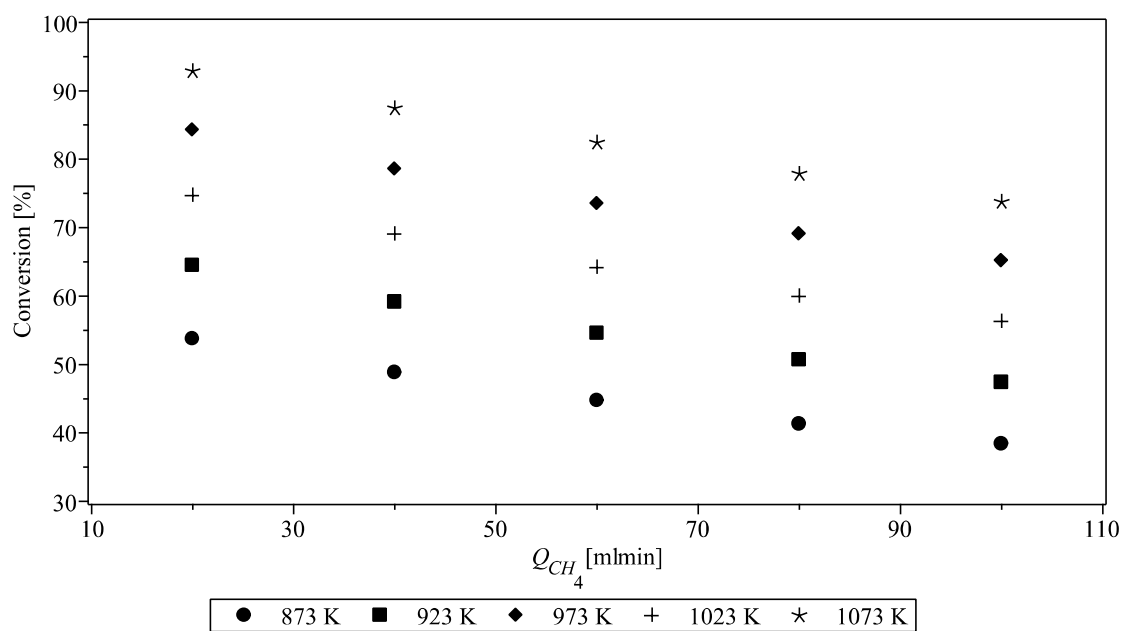


Figura 38: Conversão de metano simulada para os dados de Akpan e colaboradores (2007) para um reator de comprimento 0,1 m e condições de entrada:  $T = 973 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ bar}$ ,  $Q_{mix} = 40 - 200 \text{ ml/min}$ .

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um reator de 0,1 m de comprimento foi simulado com base na vazão de entrada igual a 450 ml/min a 973 K para cada componente e mantendo os demais parâmetros inalterados (Figura 38). A taxa de conversão final atingiu 97%, indicando que o tempo de residência teve forte influência nessa temperatura, pois o ganho de conversão superou o aumento de escala no reator. Este tipo de simulação permitiu ver os prováveis ganhos de usar uma simulação de processo para prever resultados em diferentes dimensões e sob diferentes condições.

## 5.6 Simulação da Reforma a Seco do Metano pelo DRMSimulator – Modelos de Potência

Com os valores estimados para energia de ativação (Tabela 16) e os valores das constantes de equilíbrio de adsorção (Tabela 17), foi possível realizar a simulação da reforma a seco do metano.

Na Tabela 22 são exibidos os valores observados para conversão do metano segundo as condições experimentais, comparados com os valores simulados pelo programa utilizando-se os modelos de potência irreversível ( $r_1$ ) e reversível ( $r_2$ ).

Tabela 22: Conversão observada em função de conversão estimada pelos DRMSimulator a partir das leis de velocidade  $r_1$  e  $r_2$ .

| T   | $Q_{mix}$      | $X_{obs}$ | $X_{r_1}$ | $X_{r_2}$ |
|-----|----------------|-----------|-----------|-----------|
| [K] | [ml/min – STP] | [%]       | [%]       | [%]       |
| 973 | 300            | 85.7      | 89.1      | 81.9      |
| 973 | 400            | 77.3      | 62.0      | 58.8      |
| 973 | 500            | 65.2      | 47.8      | 45.9      |
| 973 | 600            | 47.3      | 38.7      | 37.6      |
| 948 | 300            | 77.9      | 70.1      | 65.7      |

|     |                  |                  |                            |                            |
|-----|------------------|------------------|----------------------------|----------------------------|
| 948 | 400              | 65.7             | 49.9                       | 47.7                       |
| 948 | 500              | 47.5             | 38.5                       | 37.3                       |
| 948 | 600              | 39.6             | 30.7                       | 30.5                       |
| 923 | 300              | 64.9             | 55.1                       | 52.2                       |
| 923 | 400              | 50.7             | 39.5                       | 38.0                       |
| 923 | 500              | 35.9             | 30.6                       | 29.8                       |
| T   | Q <sub>mix</sub> | X <sub>obs</sub> | X <sub>r<sub>1</sub></sub> | X <sub>r<sub>2</sub></sub> |
| [K] | [ml/min – STP]   | [%]              | [%]                        | [%]                        |
| 923 | 600              | 24.8             | 24.8                       | 24.3                       |
| 898 | 300              | 54.6             | 42.8                       | 40.9                       |
| 898 | 400              | 39.0             | 30.7                       | 29.8                       |
| 898 | 500              | 25.0             | 23.8                       | 23.3                       |
| 898 | 600              | 15.7             | 19.2                       | 18.9                       |
| 873 | 300              | 40.5             | 32.6                       | 31.4                       |
| 873 | 400              | 23.7             | 23.4                       | 22.9                       |
| 873 | 500              | 18.2             | 18.1                       | 17.9                       |
| 873 | 600              | 14.5             | 14.6                       | 14.6                       |

---

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores obtidos para RSMD dos modelos  $r_1$  e  $r_2$  foram, respectivamente, 9,06 e 10,56, sendo que os coeficientes de determinação calculados foram iguais a 0,92 e 0,94, respectivamente. Para os valores obtidos, é possível afirmar que o modelo matemático para reforma a seco do metano dado pelos balanços de massa e energia representam de forma adequada o processo. A Figura 39 mostra a comparação entre valores de conversão observados em função de preditos pela simulação utilizando o modelo irreversível (a) e reversível (b) como lei de velocidade.

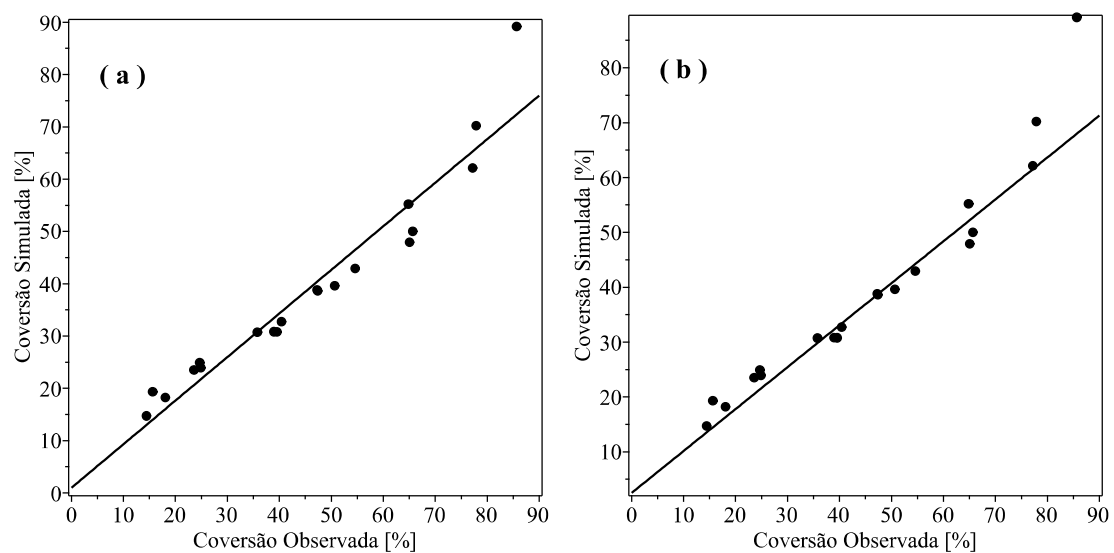


Figura 39: Convers $\ddot{\text{a}}$ o observada em fun $\ddot{\text{c}}$ o de simulada pelo DRMSimulator para mistura  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  na propor $\ddot{\text{c}}$ o 1:1 mol,  $P = 1$  bar.

Fonte: Elaborada pelo autor.



## 6. CONCLUSÃO

A cinética de reforma do metano a seco catalisada por Ni/Si-MCM41 foi avaliada por meio de seis modelos diferentes, baseados nos mecanismos de Power Law (PL), Langmuir-Hinshelwood (LH) e Eley-Rideal (ER). O modelo cinético baseado no mecanismo LH reversível, que considera a reação na superfície como etapa limitante, apresentou o melhor ajuste dos dados experimentais originais obtidos em diferentes temperaturas (873-973 K) e vazões volumétricas (0,3 - 0,4 L/min), em pressão fixa (1 bar) e relação molar de alimentação ( $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  1:1).

Entre os modelos propostos, o mecanismo Langmuir-Hinshelwood reversível de sítio único ( $r_4$ ) apresentou o menor RSMD. Os valores das constantes de adsorção de equilíbrio deste modelo cinético, especificamente  $K_{\text{H}_2} = 3,11 \cdot 10^{-7}$  e  $K_{\text{CO}} = 3,14 \cdot 10^{-7}$ , sugerem que o processo de adsorção/dessorção de hidrogênio e monóxido de carbono é extremamente rápido, indicando que, logo após a reação, é praticamente viável considerar que o produto já se encontra desorvido na fase gasosa. O valor estimado para a energia de ativação  $E_a = 76,6$  kJ/mol é similar aos valores obtidos em diversos estudos na literatura.

Adicionalmente, dados experimentais indicaram condições favoráveis para a obtenção do gás de síntese ( $\text{H}_2/\text{CO}$  1:1 - 973 K, 300 ml/min). Na faixa de temperatura analisada (873 – 973 K) é possível afirmar que temperaturas mais altas favorecem não só a conversão do metano, mas também a produção de  $\text{H}_2$ . Vazões menores apresentaram melhor conversão, porém é possível observar que para temperaturas de 973 K e vazão molar de 0,4 mol/h a conversão se aproxima de 90%, indicando que as conversões em vazões menores não devem diferir muito dessas condições.

Em resumo, como o modelo de Langmuir-Hinshelwood apresentou valores de  $r^2$  e  $r_{\text{adj}}^2$  acima de 0,9, com baixo RSMD e MAE, foi viável estabelecer um modelo cinético que tem a capacidade de ser empregado na matemática, modelagem e simulação de um reator de leito fixo. Além disso, foi possível delinear condições preliminares para a obtenção de gás de síntese ou de um gás com alto teor de  $\text{H}_2$ .

O modelo pseudo-homogêneo foi implementado no software Maple e foi utilizado para simular a reforma a seco do metano para as leis de velocidade baseadas no modelo de potências irreversível e no modelo de Langmuir-Hinshelwood irreversível. Os valores de conversão do metano simulados nas condições experimentais se mostraram próximos aos valores observados com baixo MAE, além de apresentar coeficiente de determinação  $r^2$  superior a 0,9, descrevendo assim o comportamento da conversão/concentração de metano ao longo do tempo e do eixo axial. Apesar dos valores obtidos para dióxido de carbono não serem tão promissores quanto do metano, o modelo foi capaz de prever o comportamento, com coeficiente de determinação também superior a 0,9.

O modelo apresentou uma previsão ruim em relação tanto a hidrogênio quanto monóxido de carbono. Esse fato, somado ao erro da concentração de dióxido de carbono ser superior ao de metano, é um indicativo de que a reação de water-gas-shift reversa pode ocorrer. Para a faixa de temperatura e vazão selecionada, os dados experimentais indicam que reações paralelas ocorrem, uma vez que a proporção  $H_2/CO$  não atinge 1. Com base na simulação realizada com  $T = 1073$  K, é possível verificar que o modelo se aproxima com os dados experimentais apresentados por Oliveira et al. (2022), uma tendência esperada uma vez que temperaturas superiores a 1000 K tendem a inibir as reações paralelas da reforma a seco do metano.

Como sugestão de trabalhos futuros é possível a inclusão das reações paralelas, principalmente as reações de water-gas-shift com outros modelos para RSM e a deposição de carbono. Tais reações irão permitir que o modelo faça uma previsão mais precisa da produção de hidrogênio e monóxido de carbono, assim como foi possível observar com a reação de WGS combinada com LH irreversível para RSM, bem como uma previsão do tempo para desativação do catalisador, possibilitando assim que a recuperação do catalisador ocorra em tempo otimizado. Além das reações paralelas o balanço de movimento e o modelo heterogêneo propostos neste trabalho também podem ser implementados, possibilitando resultados ainda mais precisos, além de uma maior compreensão da reação em termos da interação gás/catalisador.

Por fim, é possível afirmar que este trabalho apresenta resultados significativos para o estudo da reação de reforma do metano, especialmente catalisada por Ni/Si-MCM-41. Os parâmetros cinéticos aqui apresentados, bem como os modelos matemáticos e o software livre desenvolvido podem contribuir significativamente para futuros estudos da reforma a seco que visem o aumento de escala na produção de hidrogênio por essa tecnologia.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBASI, S. et al. Syngas production plus reducing carbon dioxide emission using dry reforming of methane: Utilizing low-cost Ni-based catalysts. **Oil and Gas Science and Technology**, v. 75, n. 10, p. 1–19, 2020.

AKPAN, E. et al. Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new Ni / CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalyst in a packed bed tubular reactor. **Chemical Engineering Science**, v. 62, n. 15, p. 4012–4024, 2007.

ALVES, H. J. et al. Overview of hydrogen production technologies from biogas and the applications in fuel cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 38, n. 13, p. 5215–5225, 2013.

AMARAL, A. C. DO; STEINMETZ, R. L. R.; KUNZ, A. O Processo de Biodigestão. In: **Fundamentos da digestão anaeróbia, purificação do biogás, uso e tratamento do digestato**. Concórdia - SC: Embrapa, 2019.

ARAMOUNI, N. A. K. et al. Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 82, n. September 2017, p. 2570–2585, 2018.

AYODELE, B. V. et al. Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalt catalyst: Kinetic and mechanistic studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 8, p. 4603–4615, 2 mar. 2016.

BALLARINI, A. D. et al. Reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> on Pt-supported catalysts: Effect of the support on the catalytic behaviour. **Catalysis Today**, v. 107–108, p. 481–486, 2005.

BARCA, S. Energy, property, and the industrial revolution narrative. **Ecological Economics**, v. 70, p. 1309–1315, 2011.

BARROSO-QUIROGA, M. M.; CASTRO-LUNA, A. E. Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 35, n. 11, p. 6052–6056, 2010.

BIEMBENGUT, M. S.; HEIN, N. **Modelagem matemática no ensino**. 2. ed. São Paulo: Contexto, 2002.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Transport Phenomena, Revised 2nd Edition**. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2006.

BRASIL, M. DE M. E E. **Indicadores de 60 anos do Ministério de Minas e Energia** Brasília - DF, 2020.

BRASIL, S. N. DE S. A. P. **Tecnologias De Digestão Anaeróbia Com Relevância Para O Brasil**. 1. ed. Brasília - DF: PROBIOGÁS, 2015.

BROUN, R.; SATTler, M. A comparison of greenhouse gas emissions and potential electricity recovery from conventional and bioreactor landfills. **Journal of Cleaner Production**, v. 112, n. July 2014, p. 2664–2673, 2016.

BRUNGS, A. J. et al. Dry reforming of methane to synthesis gas over supported molybdenum carbide catalysts. **Catalysis Letters**, v. 70, n. 3–4, p. 117–122, 2000.

CASSINI, S. T.; COELHO, S. T.; PECORA, V. CASSINI, S. T.; COELHO, S. T.; PECORA, V. . Biogás- Biocombustíveis ANP. In: Carlos Augusto G. Perlingeiro. (Org.). Biocombustíveis no Brasil - Fundamentos, Aplicações e Perspect... n. January, 2014.

CENGEL, Y. A.; BOLES, Ml. A. **Termodinâmica**. Nova York: Mc Graw Hill, 2013.

CHALLIWALA, M. S. et al. A combined thermo-kinetic analysis of various methane reforming technologies: Comparison with dry reforming. **Journal of CO2 Utilization**, v. 17, p. 99–111, jan. 2017.

CHANG, J. S. et al. Thermogravimetric analyses and catalytic behaviors of zirconia-supported nickel catalysts for carbon dioxide reforming of methane. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1–4, p. 186–190, 2006.

CHEIN, R.; YANG, Z. Experimental Study on Dry Reforming of Biogas for Syngas Production over Ni-Based Catalysts. **ACS Omega**, v. 4, n. 25, p. 20911–20922, 2019.

CHEN, X. et al. Energy-efficient biogas reforming process to produce syngas: The

enhanced methane conversion by O<sub>2</sub>. **Applied Energy**, v. 185, p. 687–697, 2017.

CHENG, C. K.; FOO, S. Y.; ADESINA, A. A. Glycerol steam reforming over bimetallic Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 21, p. 10804–10817, 2010.

CHO, H. et al. Enhanced speciation in particle swarm optimization for multi-modal problems. **European Journal of Operational Research**, v. 213, n. 1, p. 15–23, 2011.

CI-BIOGAS. **Nota Técnica CIBIOGÁS - ER - 002/2020: Panorama do Biogás no Brasil em 2019** Foz do Iguaçu CIBIOGÁS, , 2020.

COLDEBELLA, A. Viabilidade do Uso do Biogás da Bovinocultura e Suinocultura para Geração de Energia Elétrica e Irrigação em Propriedades Rurais. p. 74, 2006.

DALAI, A. K.; ISSARIYAKUL, T.; BAROI, C. **Catalysis for Alternative Energy Generation**. New York: Springer International Publishing, 2012.

DEHIMI, L. et al. Investigation of dry reforming of methane over Mo-based catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 46, p. 24657–24669, 2020.

DEL VALLE-ZERMEÑO, R. et al. Biogas upgrading using MSWI bottom ash: An integrated municipal solid waste management. **Renewable Energy**, v. 80, p. 184–189, 2015.

DEUBLEIN, D.; STEINHAUSER, A. **Biogas from Waste and Renewable Resources: An Introduction**. Weinheim: Wiley-VCH, 2011.

DÍEZ-RAMÍREZ, J. et al. Kinetic, energetic and exergetic approach to the methane tri-reforming process. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 42, p. 19339–19348, 2016.

DJINOVIĆ, P. et al. Catalytic syngas production from greenhouse gasses: Performance comparison of Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh-CeO<sub>2</sub> catalysts. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 50, n. 10, p. 1054–1062, 2011.

EDSBERG, L. **INTRODUCTION TO COMPUTATION AND MODELING FOR DIFFERENTIAL EQUATIONS**. Second edi ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

EFFENDI, A. et al. Characterisation of carbon deposits on Ni/SiO<sub>2</sub> in the reforming of CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> using fixed- and fluidised-bed reactors. **Catalysis Communications**, v. 4, n. 4, p. 203–207, 2003.

EL SOLH, T.; JAROSCH, K.; DE LASA, H. Catalytic dry reforming of methane in a CREC riser simulator kinetic modeling and model discrimination. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 12, p. 2507–2515, 2003.

FAHEEM, H. H. et al. Comparative study of conventional steam-methane-reforming (SMR) and auto-thermal-reforming (ATR) with their hybrid sorption enhanced (SE-SMR & SE-ATR) and environmentally benign process models for the hydrogen production. **Fuel**, v. 297, n. May 2020, p. 120769, 2021.

FISCHER, F.; TROPSCH, H. Conversion of Methane Into Hydrogen and Carbon Monoxide. **Brennstoff Chem**, v. 9, p. 39–46, 1928.

FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009.

FOGLER, H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 6th Editio ed. London: Pearson Education, 2010.

FOGLER, H. S. **Cálculo de Reatores: O Essencial da Engenharia de Reações Químicas**. 1. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

FOO, S. Y. et al. Kinetic study of methane CO<sub>2</sub> reforming on Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ce-Co-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 164, n. 1, p. 221–226, 2011.

FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical reactor analysis and design**. 3. ed. New York: Wiley, 1990.

FULLER, E. N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C. A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, n. 5, p. 18–27, 1966.

GADALLA, A. M.; BOWER, B. The role of catalyst support on the activity of nickel

for reforming methane with CO<sub>2</sub>. **Chemical Engineering Science**, v. 43, n. 11, p. 3049–3062, 1988.

GADALLA, A. M.; SOMMER, M. E. Carbon dioxide reforming of methane on nickel catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 44, n. 12, p. 2825–2829, 1989.

GANGADHARAN, P.; KANCHI, K. C.; LOU, H. H. Evaluation of the economic and environmental impact of combining dry reforming with steam reforming of methane. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 90, n. 11, p. 1956–1968, nov. 2012.

GAO, J. et al. Dry (CO<sub>2</sub>) Reforming. In: **FUEL CELLS: TECHNOLOGIES FOR FUEL PROCESSING**. Oxford: Elsevier B.V., 2011. p. 191–221.

GATES, B. C. et al. CHEMISTRY OF CATALYTIC PROCESSES. **Chemical Engineering Education**, v. 8, n. 4, 1974.

GOKON, N. et al. Kinetics of methane reforming over Ru/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyzed metallic foam at 650–900 °C for solar receiver-absorbers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 36, n. 1, p. 203–215, 2011.

GUO, J. et al. Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on magnesium aluminate spinels. **Applied Catalysis A: General**, v. 273, n. 1–2, p. 75–82, 2004.

HAARLEMMER, G.; BENSABATH, T. Comprehensive Fischer-Tropsch reactor model with non-ideal plug flow and detailed reaction kinetics. **Computers and Chemical Engineering**, v. 84, p. 281–289, 2016.

HAO, Z. et al. Fluidization characteristics of aerogel Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst in a magnetic fluidized bed and its application to CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming. **Powder Technology**, v. 183, n. 1, p. 46–52, 2008.

HAO, Z. et al. Characterization of aerogel Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts and investigation on their stability for CH<sub>4</sub>-CO<sub>2</sub> reforming in a fluidized bed. **Fuel Processing Technology**, v. 90, n. 1, p. 113–121, 2009.

HE, P. J. Anaerobic digestion: An intriguing long history in China. **Waste Management**, v. 30, n. 4, p. 549–550, 2010.



HIMMELBLAU, D. M.; RIGGS, J. B. **Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering**. 9. ed. London: Pearson, 2022.

HU, Y. H.; RUCKENSTEIN, E. Dry reforming of methane by stable Ni–Mo nanocatalysts on single-crystalline MgO. **Science**, v. 368, n. 6492, p. 777–781, 2020.

ISERLES, A. INTEGRATION OF STIFF EQUATIONS. **Proc. US Nat. Acad. Sci**, v. 38, p. 53–72, 1982.

IYER, M. V. et al. Kinetic modeling for methane reforming with carbon dioxide over a mixed-metal carbide catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 42, n. 12, p. 2712–2721, 2003.

KALAI, D. Y. **Dry reforming of methane: catalyst development and thermodynamic analysis**. Stavanger: University of Stavanger, 2015.

KAPS, P.; POON, S. W. H.; BUI, T. D. Rosenbrock methods for Stiff ODEs: A comparison of Richardson extrapolation and embedding technique. **Computing**, v. 34, n. 1, p. 17–40, 1985.

KAREMORE, A. L. et al. Syngas production by carbon dioxide reforming of methane over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 249, 2022.

KARI, J. et al. Sabatier Principle for Interfacial (Heterogeneous) Enzyme Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 12, p. 11966–11972, 2018.

KARIMIPOURFARD, D. et al. Mathematical Modeling and Optimization of Syngas Production Process: A Novel Axial Flow Spherical Packed Bed Tri-Reformer. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 13, n. 2, p. 1–16, 2018.

KENNEDY, J.; EBERHART, R. **Particle Swarm Optimization**. Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks IV. **Anais...**Piscataway: IEEE, 1995

KENNEMA, M.; ROWNTREE, P. A. The reactivity and initial carbonization of an Unsupported Nickel catalyst in dry reforming of methane. **Journal of Power Sources**, v. 453, n. March, p. 226753, 2020.

KIM, Y. H. et al. Selective CO removal in a H<sub>2</sub>-rich stream over supported Ru catalysts for the polymer electrolyte membrane fuel cell (PEMFC). **Applied Catalysis A: General**, v. 366, n. 2, p. 363–369, 2009.

KO, K. D. et al. Kinetics of steam reforming over a Ni/alumina catalyst. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 12, n. 4, p. 478–480, 1995.

KOTHANDARAMAN, C. . **Fundamental of Heat and Mass Tranfer**. 3. ed. New Delhi: New Age International, 2006. v. 13

LEE, B.; LEE, S.; LIM, H. Numerical modeling studies for a methane dry reforming in a membrane reactor. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 1251–1261, 2016a.

LEE, B.; LEE, S.; LIM, H. Numerical modeling studies for a methane dry reforming in a membrane reactor. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 34, p. 1251–1261, ago. 2016b.

LEMONIDOU, A. A.; VASALOS, I. A. Carbon dioxide reforming of methane over 5 wt.% Ni/CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 228, n. 1–2, p. 227–235, 2002.

LERCHER, J. A. et al. Methane Utilisation Via Synthesis Gas Generation - Catalytic Chemistry and Technology. In: **Environmental Catalysis**. 1. ed. London: Imperial College Press, 1999. p. 103–126.

LUSK, P. Anaerobic Digestion and Opportunities for International Technology Transfer. **The Third Biomass Conference of the Americas**, v. I, p. 1211- 1220., 1997.

MADSEN, M.; HOLM-NIELSEN, J. B.; ESBENSEN, K. H. Monitoring of anaerobic digestion processes: A review perspective. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 6, p. 3141–3155, 2011.

MANZANO, J. A. N. G.; JÚNIOR, R. A. DA C. **Programação de computadores com Java**. 1. ed. São José dos Campos: Saraiva Educação S.A, 2015.

MARK, M. F.; MARK, F.; MAIER, W. F. Reaction kinetics of the CO<sub>2</sub> reforming of methane. **Chemical Engineering and Technology**, v. 20, n. 6, p. 361–370, 1997.

MASON, E. A.; MONCHICK, L. Theory of transport properties of gases. **Symposium (International) on Combustion**, v. 9, n. 1, p. 713–724, 1963.

MEDFORD, A. J. et al. From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis. **Journal of Catalysis**, v. 328, p. 36–42, 2015.

MÉNDEZ, C. I.; ANCHEYTA, J. Dynamic one-dimensional pseudohomogeneous model for Fischer-Tropsch fixed-bed reactors. **Fuel**, v. 252, n. January, p. 371–392, 2019.

MIRODATOS, C. et al. Modeling of transient studies on the reaction kinetics over catalysts with lattice oxygen mobility: Dry reforming of CH<sub>4</sub> over a Pt/PrCeZrO catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 343, n. March, p. 530–543, 2018.

MIYAZAWA, T. et al. Catalytic performance of supported Ni catalysts in partial oxidation and steam reforming of tar derived from the pyrolysis of wood biomass. **Catalysis Today**, v. 115, n. 1–4, p. 254–262, 2006.

NAKAGAWA, K. et al. Effect of support on the conversion of methane to synthesis gas over supported iridium catalysts. **Fuel and Energy Abstracts**, v. 40, n. 1, p. 32, 1999.

NAKAJIMA, E. A. et al. DRMSimulator: Software for simulation of the Dry Reforming of Methane (DRM) process. **SoftwareX**, v. 23, p. 101491, 2023a.

NAKAJIMA, E. A. et al. **DRMSimulator**, 2023b. Disponível em: <<https://github.com/evandronk/DRMSimulator/blob/main/target/DRMSimulator-v1.jar>>

NAKAJIMA, E. A. et al. Kinetics of dry reforming of methane catalyzed by Ni/Si-MCM-41. **International Journal of Hydrogen Energy**, maio 2023c.

NANDINI, A.; PANT, K. K.; DHINGRA, S. C. Kinetic study of the catalytic carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni-K/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. **Applied Catalysis A: General**, v. 308, p. 119–127, 2006.

NIKOO, M. K.; AMIN, N. A. S. Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 678–691, 2011.

OLIVEIRA, L. G. et al. Dry reforming of biogas in a pilot unit: Scale-up of catalyst synthesis and green hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 47, n. 84, p. 35608–35625, 2022.

OLIVEIRA, L. G.; SOUZA, L. P. DE; MACHADO, B. Obtenção de gás de síntese por reforma a seco do metano em unidade piloto. **Revista Matéria**, v. 26, n. 3, p. e13024, 2021.

OLSBYE, U.; WURZEL, T.; MLECZKO, L. Kinetic and Reaction Engineering Studies of Dry Reforming of Methane over a Ni/La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 36, n. 12, p. 5180–5188, 1 dez. 1997.

OSAKI, T. et al. Catalyst performance of MoS<sub>2</sub> and WS<sub>2</sub> for the CO<sub>2</sub>-reforming of CH<sub>4</sub> suppression of carbon deposition. **Applied Catalysis A: General**, v. 155, n. 2, p. 229–238, 1997.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO<sub>2</sub>) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 22, p. 7813–7837, 2014.

PAPADOPOULOU, C.; MATRALIS, H.; VERYKIOS, X. Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane. In: **Catalysis for Alternative Energy Generation**. New York: Springer, 2012. p. 57–127.

PICHAS, C. et al. Kinetic study of the catalytic dry reforming of CH<sub>4</sub> with CO<sub>2</sub> over La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>NiO<sub>4</sub> perovskite-type oxides. **Applied Catalysis A: General**, v. 386, n. 1–2, p. 116–123, 2010.

PINO, L. et al. Kinetic study of the methane dry (CO<sub>2</sub>) reforming reaction over the Ce<sub>0.70</sub>La<sub>0.20</sub>Ni<sub>0.10</sub>O<sub>2-δ</sub> catalyst. **Catalysis Science and Technology**, v. 10, n. 8, p. 2652–2662, 2020.

QUADROS, R. et al. A Importância do Contexto Nacional Industrial na Adoção de Políticas para o Aproveitamento Energético do Biogás Oriundo dos Resíduos Sólidos Urbanos. **Qualitas Revista Eletrônica**, v. 17, n. 2, p. 132, 2016.

REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 1987.

REITMEIER, R. E. et al. Production of Synthetic Gas - Reaction of Light Hydrocarbons with Steam and Carbon Dioxide. **Industrial & Engineering**

**Chemistry**, v. 40, p. 620–626, 1948.

ROUIBAH, K. et al. Dry reforming of methane on nickel-chrome, nickel-cobalt and nickel-manganese catalysts. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 50, p. 29725–29734, 2017.

SANDERSON, S. **Java For Beginners: A Simple Start To Java Programming**. 1. ed. Carolina do Sul: CreateSpace, 2014.

SARUSI, I. et al. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> on doped Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Catalysis Today**, v. 171, n. 1, p. 132–139, 2011.

SCHICHL, H. Models and the History of Modeling. In: **Modeling Languages in Mathematical Optimization**. Massachusetts: Kluwer Academic Publishers, 2004. p. 25–36.

SCHWAAB, M. et al. Nonlinear parameter estimation through particle swarm optimization. **Chemical Engineering Science**, v. 63, n. 6, p. 1542–1552, mar. 2008.

SCHWARTZ, C. E.; SMITH, J. M. Flow Distribution in Packed Beds. **Ind. Eng. Chem.**, v. 45, n. 6, p. 1209–1218, 1953.

SEADI, T. AL et al. **Biogas handbook**. Esbjerg: University of Southern Denmark Esbjerg, 2008.

SHAHKARAMI, P.; FATEMI, S. Mathematical modeling and optimization of combined steam and dry reforming of methane process in catalytic fluidized bed membrane reactor. **Chemical Engineering Communications**, v. 202, n. 6, p. 774–786, 2015.

SHISHIDO, T. et al. Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam reforming of methanol. **Applied Catalysis A: General**, v. 263, n. 2, p. 249–253, 2004.

SILVA, P. R. N. DA; ZANOTELI, K. Evaluation of Nickel Catalysts Supported in Dry Methane Reform Aiming at Hydrogen. v. 12, n. 3, 2020.

SUN, Y. et al. Kinetics and mechanistic studies of methane dry reforming over Ca promoted 1Co-1Ce/AC-N catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, n.

46, p. 531–542, 2021.

TAKANO, A.; TAGAWA, T.; GOTO, S. **Carbon dioxide reforming of methane on supported nickel catalysts** *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1994.

TASMAGANBETOV, A. B. et al. World practice of using biogas as alternative energy. **International Journal of Energy Economics and Policy**, v. 10, n. 5, p. 348–352, 2020.

TECHNOLOGY, N. I. OF S. AND. **NIST Chemistry WebBook - SRD 69**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/>>. Acesso em: 5 out. 2022.

TONDON, P. K.; SAXENA, S. C. Calculation of Thermal Conductivity of Polar-NonPolar Gas Mixtures. **Appl. Sci. Res.**, v. 19, p. 163–170, 1968.

TRIGUEROS, D. E. G. **Avaliação da cinética de biodegradação dos compostos tóxicos: benzeno, tolueno, etilbenzeno, xileno (BTEX) e fenol**. Toledo: UNIOESTE, 2008.

TRIGUEROS, D. E. G. et al. Modeling of biodegradation process of BTEX compounds: Kinetic parameters estimation by using Particle Swarm Global Optimizer. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 8, p. 1355–1361, 2010.

VAZQUEZ-ZAVALA, A. et al. Characterization of structure and catalytic activity of Pt–Sn catalysts supported in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>. **Applied Surface Science**, v. 136, p. 62–72, 1998.

VERMA, S. Biodegradable Organics in Municipal. n. May, 2002.

VITA, A. et al. Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO<sub>2</sub> catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content. **Fuel Processing Technology**, v. 127, p. 47–58, 2014.

VITA, A. et al. Influence of Ce-precursor and fuel on structure and catalytic activity of combustion synthesized Ni/CeO<sub>2</sub> catalysts for biogas oxidative steam reforming. **Materials Chemistry and Physics**, v. 163, p. 337–347, 2015.

WANG, H. Y.; RUCKENSTEIN, E. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: The effect of support. **Applied Catalysis A: General**, v. 204, n. 1, p. 143–152, 2000.

WANG, H. Y.; RUCKENSTEIN, E. CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over Co/MgO solid solution catalysts - effect of calcination temperature and Co loading. **Applied Catalysis A: General**, v. 209, n. 1–2, p. 207–215, 2001.

WANG, S.; LU, G. Q. Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH<sub>4</sub> reforming with carbon dioxide. **Energy and Fuels**, v. 12, n. 2, p. 248–256, 1998.

WANG, S.; LU, G. Q. A comprehensive study on carbon dioxide reforming of methane over Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 38, n. 7, p. 2615–2625, 1999.

WANG, S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Carbon dioxide reforming of methane to produce synthesis gas over metal-supported catalysts: State of the art. **Energy and Fuels**, v. 10, n. 4, p. 896–904, 1996.

WANG, S.; LU, M. G. Chapter 8 - Reaction kinetics and deactivation of Ni-based catalysts in CO<sub>2</sub> reforming of methane. In: ABRAHAM, M. A.; HESKETH, R. P. (Eds.). . **Reaction Engineering for Pollution Prevention**. Amsterdam: Elsevier Science, 2000. p. 75–84.

WELLINGER, A.; MURPHY, J.; BAXTER, D. **The Biogas Handbook: Science, Production and Applications**. Cambridge: Woodhead, 2013.

WIDEGREN, J. A.; FINKE, R. G. A review of the problem of distinguishing true homogeneous catalysis from soluble or other metal-particle heterogeneous catalysis under reducing conditions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 198, n. 1–2, p. 317–341, 2003.

XIE, T. et al. Thermodynamic and kinetic analysis of an integrated solar thermochemical energy storage system for dry-reforming of methane. **Energy**, v. 164, p. 937–950, 2018.

YAGI, S.; KUNII, D.; WAKAO, N. Studies on axial effective thermal conductivities in packed beds. **AIChE Journal**, v. 6, n. 4, p. 543–546, 1960.

YENTEKAKIS, I. V. et al. Dry reforming of methane: Catalytic performance and stability of Ir catalysts supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Zr<sub>0.92</sub>Y<sub>0.08</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (YSZ) or Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (GDC) supports. **Topics in Catalysis**, v. 58, n. 18–20, p. 1228–