

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO
CATALÍTICA DO METANO EM REATOR DE LEITO FLUIDIZADO

Henrique Carvalhais Milanezi

Trabalho de Graduação apresentado ao
Departamento de Engenharia Química da
Universidade Federal de São Carlos

Orientador: Prof. João Batista Oliveira dos Santos

São Carlos – SP

2021

Banca Examinadora

Orientador: João Batista Oliveira dos Santos, DEQ/UFSCar

Convidado: Antonio Carlos Luperni Horta, DEQ/UFSCar

Professor da Disciplina: José Mansur Assaf, DEQ/UFSCar

Trabalho de Graduação apresentado no dia 17 de Novembro de 2021 perante a seguinte banca examinadora:

Agradecimentos

Inicialmente gostaria de agradecer a minha família que me apoiou e deu suporte desde antes de me entender como gente, agradecer a todos os meus professores que pavimentaram o caminho que tenho trilhado, meus amigos que demonstraram que existem infinitas realidades fora do meu pequeno lago, como o CAEQ que me mostrou que um universitário não faz apenas estudar, os grupos de pesquisa de química orgânica do DQ e o LabCat do DEQ que me inseriu no ambiente de pesquisa e tem me conduzido pela mão para não me perder, e não medem esforços para me ajudar. Por fim gostaria de agradecer aos órgãos de fomento que tornaram o meu caminho e o de muitos outros possível.

Resumo

A decomposição catalítica do metano é uma rota promissora para a síntese tanto de hidrogênio como carbono nanométrico, sendo uma rota menos poluente para substituir tanto a reforma a vapor do metano e fornalha que produzem respectivamente o hidrogênio e negro de fumo industrialmente. Entretanto, o conhecimento sobre a decomposição ainda não é maduro o suficiente para aplicações em larga escala de forma competitiva, e uma das vertentes para aperfeiçoar o sistema é substituir o reator de leito fixo por um leito fluidizado para minimizar problemas de difusão e homogeneização muito frequentes no leito fixo. Com isso em mente este trabalho modelou a reação em leito fluidizado no simulador EMSO para melhorar o entendimento sobre o tema e possibilitar estudos mais direcionados, sem a necessidade de realizar de demasiados experimentos.

Abstract

Catalytic decomposition of methane is a promising route for producing both hydrogen and nanometric carbon, being a more eco-friendly route to replace both steam reforming and furnace that produce industrially hydrogen and carbon black respectively. However, the knowledge about the decomposition is still in its infancy for large-scale applications in a competitive view, one of the ways to improve the system is change the fixed bed reactor for a fluidized bed to minimize problems of diffusion and homogenization, very expressive in the fixed bed system. Thus the present work modeled the fluidized bed reaction in the software EMSO to improve the understanding of the subject and enable studies without the need to perform too many experiments.

SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	II
AGRADECIMENTOS	III
RESUMO	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS.....	VII
LISTA DE TABELAS E QUADROS	VIII
NOMENCLATURA	IX
1- INTRODUÇÃO	1
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1- AVALIAÇÃO DO MERCADO	4
2.2- CATALISADORES	7
2.3- LEITO FLUIDIZADO.....	11
2.4- ENVIROMENT FOR MODELLING SIMULATION AND OPTIMISATION (EMSO).....	14
3- MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
3.1- MATERIAIS	15
3.1- PROCEDIMENTO DE CÁLCULO	15
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	25
5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES	32
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
APÊNDICE A	44
CÓDIGO UTILIZADO PARA A IMPLEMENTAÇÃO DO MODELO NO EMSO:	44
APÊNDICE B	58
PERMISSÕES PARA REPRODUÇÃO:	58

Lista de Figuras

Figura 2.1	Alótropos nanométricos de carbono.	5
Figura 2.2	Estrutura do negro de fumo com diâmetros típicos dos componentes.	7
Figura 2.3	Etapas para a síntese de nanotubos de parede única. (a) Adsorção e decomposição. (b) Difusão de carbono na superfície. (c) Supersaturação da superfície. (d) Crescimento do nanotubo.	9
Figura 2.4	Mapa dos regimes de fluidização. Sendo U_t a velocidade terminal; Ar o número de Arquimedes, razão entre as forças gravitacionais e viscosas; Re o número de Reynolds, relação entre as forças inerciais e viscosas.	13
Figura 2.5	Diagrama esquemático da teoria de fluidização em duas fases	13
Figura 4.1	Resultados experimentais e da simulação para o modelo sem modificações; com conversão de metano em função do tempo.	25
Figura 4.2	Resultados experimentais e da simulação para o modelo modificado; com conversão de metano em função de tempo.	26
Figura 4.3	Ajuste para o esclarecimento da área superficial específica [m^2/g] em função do tempo [min].	26
Figura 4.4	Simulações do sistema variando o fator de frequência; conversão de metano por tempo de reação.	28
Figura 4.5	Simulações do sistema variando a área específica inicial; conversão de metano por tempo de reação.	28
Figura 4.6	Simulações do sistema variando a velocidade de entrada do fluxo; conversão de metano por tempo de reação.	29
Figura 4.7	Simulações do sistema variando a massa de catalisador; conversão de metano por tempo de reação.	29
Figura 4.8	Simulações do sistema variando a fração de metano na entrada; conversão de metano por tempo de reação.	30

Lista de Tabelas e Quadros

Quadro 3.1	Valores estabelecidos como base para parâmetros do projeto.	24
-------------------	---	----

Nomenclatura

a	Área específica do catalisador	m^2/g
c_0	Concentração de metano na entrada	mol/m^3
c_b	Concentração de metano na bolha	mol/m^3
c_e	Concentração do metano na fase densa	mol/m^3
D	Difusividade média do metano	m^2/s
d_{b0}	Diâmetro da bolha logo acima do distribuidor	m
d_{bas}	Diâmetro efetivo da bolha em xas	m
d_{bm}	Diâmetro máximo da bolha	m
d_c	Diâmetro da partícula de catalisador	m
D_{CH_4}	Difusividade do metano	m^2/s
D_{eff}	Difusividade no bulk	m^2/s
D_k	Difusividade de Knudsen do metano	m^2/s
d_p	Diâmetro médio do poro	m
D_r	Diâmetro do leito	m
E_1	Energia de ativação do catalisador	J/mol
E_2	Energia de ativação do carbono depositado	J/mol
E_c	Taxa de abrasão do carbono	g/s
g	Gravidade	m/s^2
H	Altura do leito	m
h_{cd}	Espessura do carbono depositado	m
H_{mf}	Altura do leito empacotado	m
k_{01}	Fator de frequência do catalisador	$\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$
k_{02}	Fator de frequência do carbono depositado	$\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$
k_1	Constante cinética intrínseca da superfície do catalisador	$\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$
k_2	Constante cinética intrínseca da superfície do carbono	$\text{m}^3/\text{m}^2.\text{s}$
k_a	Constante de atrito do carbono	1/m
K_{bc}	Coefficiente de troca entre a bolha e a nuvem	1/s
K_{be}	Coefficiente médio de troca de gases ente a bolha e a fase densa	1/s
K_{ce}	Coefficiente de troca entre a fase densa e a nuvem	1/s
k_{ep}	Constante de reação aparente na superfície externa por volume	1/s

k_g	Coeficiente de troca de massa fora da partícula	m/s
k_{ip}	Constante de reação aparente na superfície interna por volume	1/s
k_p	Constante de reação aparente por volume de catalisador	1/s
M_c	Massa molar do carbono	g/mol
M_{CH_4}	Massa molar do metano	g/mol
M_{H_2}	Massa molar do hidrogênio	g/mol
M_i	Massa molar do inerte	g/mol
M_{me}	Massa molar do catalisador metálico	g/mol
N_c	Número de partículas de catalisador	
P_c	Taxa de produção de carbono	g/s
P_{H_2}	Taxa de produção de hidrogênio	g/s
r	Raio do aglomerado	m
R	Constante dos gases ideais	kJ/kmol.K
S_{cd}	Area ocupada por carbono por massa de carbono	m ² /g
S_e	Area externa total	m ²
S_{e1}	Area externa ativa	m ²
S_{e2}	Area externa com carbono depositado	m ²
S_i	Area interna total	m ²
S_{i1}	Area interna ativa	m ²
S_{i2}	Area interna com carbono depositado	m ²
T	Temperatura	K
T^*_m	Temperatura de fusão do bulk	K
T_m	Temperatura de fusão do aglomerado	K
U	Velocidade do gás fluidizado	m/s
U_b	Velocidade da bolha	m/s
U_{br}	Velocidade da bolha isolada	m/s
U_{mf}	Velocidade de mínima fluidização	m/s
U_t	Velocidade terminal	m/s
V_c	Volume da partícula de catalisador	m ³
$V_m(l)$	Volume molar do líquido	m ³ /mol
w_{ec}	Quantidade de carbono depositado na superfície externa	g
w_{ic}	Quantidade de carbono depositado na superfície interna	g
X	Conversão	

x_{as}	Distancia acima do distribuidor correspondente à d_{bas}	m
X_{be}	Índice de troca de gás entre a bolha e a fase densa	
y_{CH_4}	Fração de metano na entrada	
y_{me}	Razão mássica de cobre no catalisador	g/g

Símbolos gregos

$\Delta H_{298 K}$	Entalpia padrão de reação	kJ/mol
β	Excesso de velocidade de fluidização	
ΔH_m	Entalpia de fusão padrão	kJ/mol
ε	Fração de mudança de volume entre conversão completa e sem conversão alguma	
ε_c	Fator de porosidade da partícula	
ε_{mf}	Fração de vazios em mim fluidização	
η	Fator de efetividade da partícula de catalisador	
Θ	Número de Thiele	
μ	Viscosidade dinâmica	kg/m/s
ν	Viscosidade cinemática	m ² /s
ρ_b	Densidade do leito	g/m ³
ρ_c	Densidade do catalisador	g/m ³
ρ_g	Densidade media do gás	kg/m ³
γ_{sl}	Tensão superficial entre a película líquida e o bulk	N/m
τ	Fator de tortuosidade da partícula	

Números Adimensionais

Ar	Número de Arquimedes
Da	Número de Damkohler
Re	Número de Reynolds
Sh	Número de Sherwood

Abreviações

Al ₂ O ₃	Alumina
--------------------------------	---------

C	Carbono
CeO ₂	Céria
CH ₄	Metano
Cl ₂	Dicloro
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de carbono
DCM	Decomposição catalítica do metano
Fe	Ferro
H ₂	Hidrogênio
H ₂ O	Água
MgO	Óxido de magnésio
Ni	Níquel
O ₂	Oxigênio
SiO ₂	Sílica

1- INTRODUÇÃO

Desde o desenvolvimento do cérebro até hoje a aquisição de energia foi uma pedra angular no desenvolvimento humano, sendo projetado que o consumo de energia irá crescer em aproximadamente 50% até 2050 (CAPUANO, 2020). Uma das rotas promissoras para contribuir com a geração de energia é utilizar o hidrogênio como fonte, visto sua aplicabilidade em células a combustível, sendo ainda uma fonte de energia limpa dado que sua combustão gera apenas água (SRILATHA et al., 2017).

A produção anual de H₂ de aproximadamente 60 milhões de toneladas está focada em suprir necessidades industriais como a produção de amônia e hidrocraqueamento (PHILIBERT, 2017), enquanto que de toda a produção, 48% é realizada por reforma a vapor do metano (Reação 1.1), 48% usando combustíveis fósseis e apenas 4% por hidrólise (TOPLER; LEHMANN, 2015) de forma que a produção do H₂ fica fortemente atrelada à emissão de dióxido de carbono, e enquanto a eletrólise continua economicamente inviável, utilizar a decomposição catalítica do metano (DCM) (Reação 1.2) se torna interessante para melhorar a sustentabilidade do processo (MURADOV; VEZIROĞLU, 2005).



Outras vantagens da DCM são que a produção de H₂ é praticamente livre de CO₂ (AMMENDOLA et al., 2009a), sendo ele advindo do oxigênio presente na rede cristalina do catalisador oxidado, de forma que o produto fica menos dependente de uma etapa de purificação, e comparando as Reações 1.1 e 1.2 nota-se que a entalpia padrão de reação da DCM é consideravelmente menor, fazendo com que seja menos custoso energeticamente manter a temperatura da reação. Além do interesse em produzir carbono nanométrico, que também possui valor agregado, não devendo ser considerado como um

mero contaminante que desativa o catalisador, como é feito na rota industrial, na qual o catalisador é modelado para evitar a produção do carbono, sendo periodicamente regenerado pela queima do carbono depositado.

Existem diversos alótropos nanométricos do carbono com diversos graus de organização e formatos, como o grafeno, o composto mais fino conhecido feito de uma folha de átomos de carbono dispostos em hexágonos (RAUTI et al., 2019), nanotubos, que são como essas folhas enroladas, variando quanto a quantidade de paredes (RAFIQUE et al., 2015), ou mesmo o fulereno, com formato de esfera cujas diferentes disposições dos polígonos configuram uma vasta gama de variedades a parte (GIACALONE; MARTÍN, 2010).

Entretanto, essas são formas com estruturas bem organizadas e de difícil síntese, e portanto, sem mercado bem consolidado, o que não é verdade para o negro de fumo (*carbon black*), aplicado inicialmente por Ford, que queria mudar a cor dos pneus, e acabou por descobrir as fantásticas propriedades que os compostos de carbono possuem, mecânicas, elétricas ou químicas, de forma que o negro de fumo tem um mercado consolidado e é comercializado desde a década de 1920 (WANG et al., 2003).

Dessa forma entende-se que estudar a DCM é interessante não apenas pensando no hidrogênio mas também na produção do carbono, pois como vale ressaltar, o carbono produzido fica depositado na superfície do catalisador, o que leva a sua desativação, e visto que essa reação é feita normalmente em leito fixo, haverá obstrução do que antes foram os poros do leito, levando a uma perda de carga considerável (SHAH et al., 2007), além de problemas de difusão (MURADOV; CHEN; SMITH, 2005).

Uma forma de contornar esses problemas é utilizar um reator de leito fluidizado, que além de reduzir drasticamente a queda de pressão (QIAN et al., 2020) também promove a recuperação parcial do catalisador por abrasão (JANG; CHA, 2007), pois como apontado pelos autores, as partículas fluidizadas colidem entre si fazendo com que parte do carbono depositado seja retirado, dando assim uma longevidade maior ao catalisador, e sendo também mais suscetível para aplicação em larga escala por ser passivo de ter alimentação e retirada de catalisador durante o processo (ABBAS; WAN DAUD, 2010), possibilitando uma conversão constante não limitada pelo carbono formado (KELLER; MATSUMURA; SHARMA, 2020).

Dessa forma, o objetivo do presente trabalho é estudar a reação de DCM em um reator de leito fluidizado, para tanto ele será simulado no programa de software livre EMSO, analisando então os efeitos dos diversos parâmetros de projeto envolvidos no processo, possibilitando assim o dimensionamento de um reator de leito fluidizado de bancada.

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Avaliação do mercado

Os EUA produziram cerca de 15 milhões de toneladas métricas de H₂ em 2014, sendo que a reforma a vapor do metano é responsável por 95% dele, do total produzido 47% é utilizado nas refinarias de petróleo, 45% para produção de fertilizantes, 4% do hidrogênio produzido é utilizado para produção de metanol e os demais 3% representam o uso pelas indústrias de eletrônicos, de metais e alimentícias (BROWN, 2016a). Em 2015 desses 10 milhões, 6,4 foram produzidos para uso em site, enquanto que 3,6 foram produzidos por empresas de comércio de gases (DAGLE et al., 2017).

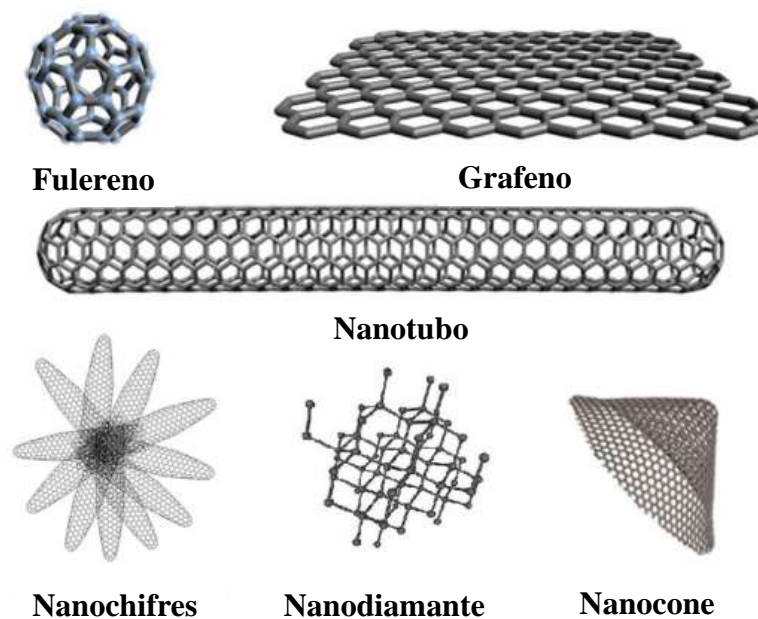
Globalmente foi estimado que em 2015 a demanda por H₂ foi de 87 milhões de toneladas, com 60 deles por produção cativa, dentro do próprio parque industrial, e metade deste para produção de amônia, enquanto que apenas 10% da demanda total do H₂ foi para suprir o mercado. Todavia, esse mercado está sofrendo um rápido crescimento, com taxa anual de 15,3% desde 1990 (BROWN, 2016b), o crescimento da demanda se deve principalmente pelos seguintes fatores, há uma necessidade crescente de que a refinaria de petróleo reduza a quantidade de enxofre na gasolina e no diesel, paralelamente o metanol tem sido cada vez mais utilizado como combustível para transportes e produção de olefinas (BROWN, 2016b), enquanto que o uso de H₂ em células a combustível representa uma tecnologia com potencial para mudar a forma como a energia é armazenada e distribuída, o que teria um profundo impacto na demanda mundial de hidrogênio.

Já os materiais de carbono produzidos podem se apresentar em diversas formas estruturais como apresentado na Figura 2.1, o fulereno por exemplo, descoberto em 1985 engloba uma gama de estruturas, o mais comum, chamado de C₆₀, tem formato de bola de futebol, com 12 pentágonos e 20 hexágonos, atraindo atenção de pesquisadores por sua simetria e estabilidade, sendo usado como supercondutor e em polímeros pelo caráter fortemente hidrofóbico (VOLDER et al., 2011).

O grafeno, uma folha isolada de grafite, que é um material natural, é o precursor de muitas das outras formas, sendo de 100 a 300 vezes mais resistente que o aço e o

melhor condutor térmico e elétrico a temperatura ambiente (RAUTI et al., 2019) devido a liberdade dos elétrons para migrar no plano. O mercado do grafeno é comparativamente pequeno, chegando a 78,7 milhões de dólares estimados para 2019 (GRAPHENE MARKET SIZE, SHARE & GLOBAL INDUSTRY REPORT, 2020), majoritariamente para aplicações em baterias, eletrônicos e compósitos (VOLDER et al., 2011). Paralelamente a demanda de grafite natural é de 1,2 milhões de toneladas por ano, considerando grafite em floco, amorfo e como lâminas e mesmo que seu preço tenha caído muito depois da inserção da China no mercado em 1990 as minas estão sendo exauridas tornando a mineração mais profunda e custosa (NORTHERN GRAPHITE | THE FUTURE OF NORTH AMERICAN GRAPHITE PRODUCTION, [s.d.]), e com a aplicação em eletrônica como baterias de íon-lítio e a crescente aplicação em células a combustível é esperado que a demanda cresça significativamente.

Figura 2.1. Alótropos nanométricos de carbono.



Fonte: Adaptado com a permissão de RAUTI et al., 2019.

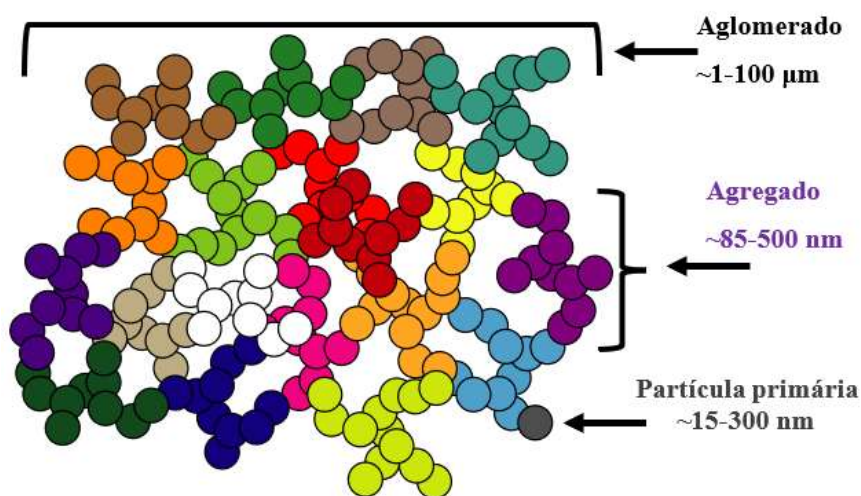
Outro produto muito estudado são os nanotubos de carbono, cujas quantidades de paredes, ou seja, quantos nanotubos estão circunscritos, variam de forma que os de parede única tem de 0,5 até 15 nm, enquanto que os de paredes múltiplas tem diâmetros superiores a 100 nm (CHEUNG et al., 2002). Sendo eles empregados principalmente

como aditivos em compósitos e em filmes, usados em artigos esportivos (VOLDER et al., 2013), termoplásticos (ASC HOMEPAGE, [s.d.]), baterias de íon-lítio, chips de memória flash (ZHAI; ISAACS; ECKELMAN, 2016), suporte para catalisadores e medicina (HE et al., 2013), e mesmo que seu mercado não esteja tão consolidado é estipulado que a demanda por nanotubos crescerá de 5000 toneladas em 2014 para 20000 toneladas em 2022 (CARBON NANOTUBES MARKET SIZE | GLOBAL INDUSTRY ANALYSIS REPORT, 2022, 2015).

Ao passo que as nanofibras de carbono podem ser enxergadas como um filamento feito de folhas de grafeno empilhadas, com típico comprimento e diâmetro medindo de 5 à 100 μm e de 1 à 500 nm (FRACZEK-SZCZYPTA, 2014), e devido a suas excelentes capacidades mecânicas como alta resistência a tração e rigidez combinado com sua baixa densidade e elevada estabilidade tem seus usos crescendo similarmente aos nanotubos, sendo a aplicação específica determinadas pela permutação dessas capacidades. As nanofibras são majoritariamente produzidas com poliacrilonitrila, o que representa 51% do custo de fabricação (MILBRANDT et al., 2016), sendo ainda um método com alto custo energético, sendo que uma alternativa é o processo de *vapor-grown* envolvendo catalisadores sólidos hidrocarbonetos leves como o metano (PARK; LEE, 2014), que comparado com o método atual é mais rápido e a custos mais baixos.

Por fim, o negro de fumo é produzido principalmente pelo processo de fornalha, queimando um combustível, normalmente gás natural, a temperaturas de 1200-1900 $^{\circ}\text{C}$ (RAHMAN et al., 2016), conferindo seu caráter amorfo que o faz ser categorizado quanto sua porosidade, área superficial e tamanho de partícula. Sua estrutura pode ser dividida como na Figura 2.2, onde sua partícula primária é constituída de folhas aromáticas com tamanhos e orientações aleatórias, coesas por ligações de Van der Waals, criando um formato de nódulo (WILBOURN; PARTENSKY; MORGAN, 1996), a junção desses nódulos formam um agregado e vários agregados constituem um aglomerado. Sendo ele empregado como enchimento e agente de reforço em cabos, borrachas e plásticos, sendo inclusive mais ativos como catalisadores (MURADOV; CHEN; SMITH, 2005), totalizando uma demanda de aproximadamente 12 milhões de toneladas em 2014, esperada que cresça para 16,4 milhões em 2022 (DAGLE et al., 2017), sendo que o Brasil tem importado em média 630 toneladas por ano desde 2015 (COMEX STAT - EXPORTAÇÃO E IMPORTAÇÃO GERAL, [s.d.]).

Figura 2.2. Estrutura do negro de fumo com diâmetros típicos dos componentes.



Fonte: Adaptado de RAHMAN et al., 2016

2.2- Catalisadores

Os metais não nobres mais ativos para a reação são os de transição do grupo VIII B, especialmente o níquel, ferro e cobalto (ASHIK; DAUD; HAYASHI, 2017), suportados nos mais diferentes óxidos como Al_2O_3 , MgO , CeO_2 , SiO_2 , carbono e óxidos mistos (PUDUKUDY; YAAKOB; SHAMSUL, 2015; VENUGOPAL et al., 2007). Dentre Ni, Co e Fe, o cobalto acaba sendo coadjuvante frente os outros, sendo comumente utilizado como aditivo para melhorá-los. Já sobre o níquel, é um consenso que ele é o mais ativo para a reação (ERMAKOVA; ERMAKOV; KUVSHINOV, 2000; NUERNBERG et al., 2012; RASTEGARPANAH; MESHKANI; REZAEI, 2017a, 2017b; SRILATHA et al., 2017), operando a temperaturas próximas de 600 °C. Ao passo que o ferro não é tão ativo quanto o níquel, mas ainda é interessante por ser mais abundante e de fácil acesso (AL-FATESH et al., 2018), podendo até mesmo utilizar ferro proveniente diretamente de mineradoras (SILVA et al., 2021).

Devido a diversidade de catalisadores e variedade de parâmetros operacionais, como razão volumétrica de fluxo entre o gás de arraste e metano, temperatura e diâmetro da partícula metálica no suporte (LAMOUROUX; SERP; KALCK, 2007) muitas formas de carbono são produzidas por essa reação, e mesmo que com Ni (TAKENAKA et al.,

2003) e Fe (ERMAKOVA et al., 2001) o tipo mais comum seja o carbono filamentosos ainda é um desafio ser seletivo quanto a qual das estruturas será produzida, e como evitar que outra se forme, o que se torna ainda mais complicado quando o próprio carbono passa a catalisar a reação (ABBAS; WAN DAUD, 2010; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1998), mesmo que mais lentamente.

Mesmo que as combinações sejam inumeráveis, o mecanismo de reação é comparável, mas antes de entrar no mecanismo propriamente dito convém analisar o estado termodinâmico no sistema, normalmente o catalisador é feito de tal forma que as partículas metálicas fiquem bem distribuídas no suporte para uma maior área superficial, o que leva a ter partículas de diâmetros em escalas nanométricas, o que diminui a energia de coesão entre os átomos, fenômeno mais evidente nas fronteiras da rede cristalina, mesmo no equilíbrio termodinâmico (RODUNER, 2006). Uma consequência direta dessa diminuição é que a temperatura de fusão também é reduzida como foi demonstrado por Thomson em 1869 (THOMSON, 1869), descrita pela seguinte equação:

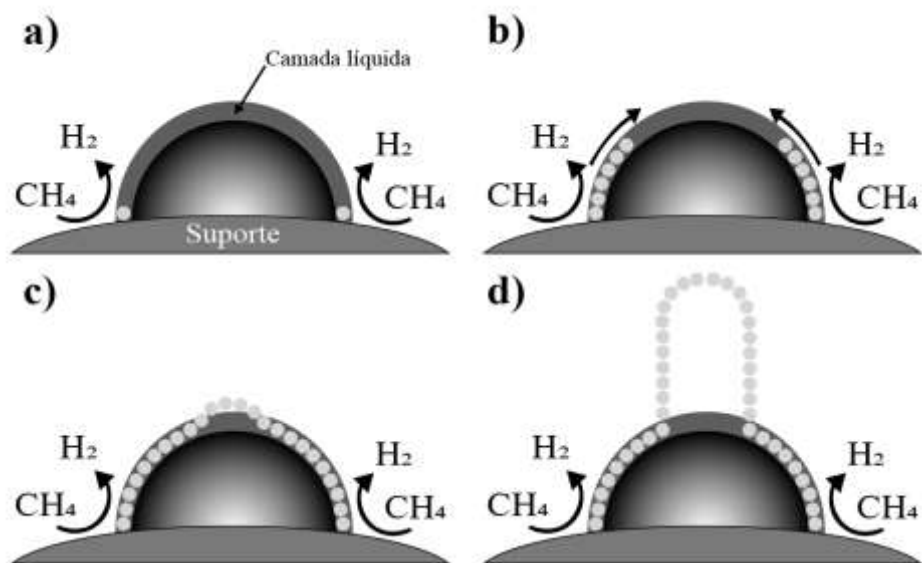
$$\frac{T_m - T_m^*}{T_m^*} = \frac{\Delta T_m}{T_m^*} = - \frac{2V_m(l)\gamma_{sl}}{\Delta H_m r} \quad (2.1)$$

A equação 2.1 é conhecida hoje como equação de Gibbs-Thomson, nela T_m é a temperatura de fusão do aglomerado esférico de raio r , T_m^* é a temperatura de fusão do aglomerado de raio infinito, $V_m(l)$ é o volume molar do líquido γ_{sl} é a tensão interfacial entre a película líquida e o sólido já ΔH_m é a entalpia de fusão padrão.

Voltando para o mecanismo e tomando por exemplo a síntese de nanotubos de carbono, Nagy et al. (NAGY et al., 2004) propuseram o mecanismo em quatro etapas para a formação de nanotubos de parede única (Figura 2.3). Inicialmente há a adsorção da fonte de carbono, neste caso metano, e consecutivamente sua decomposição, ficando o carbono adsorvido na película líquida da partícula metálica, enquanto que o hidrogênio é produzido e se difunde para a atmosfera da reação. Em seguida, com o aumento da quantidade de carbono adsorvido ocorre a difusão de carbono por toda a extensão da superfície até atingir a saturação da partícula na terceira etapa, onde se forma uma calota esférica similar ao fulereno, representando o limiar para a escolha de produção de alguma

das formas alotrópicas. Mas independentemente do produto essa calota é propelida para longe do suporte, iniciando assim o crescimento do nanotubo.

Figura 2.3. Etapas para a síntese de nanotubos de parede única. (a) Adsorção e decomposição. (b) Difusão de carbono na superfície. (c) Supersaturação da superfície. (d) Crescimento do nanotubo.



Fonte: Adaptado de Nagy et al., 2004.

Contudo, esse é um mecanismo ideal, que pressupõem que a partícula metálica é pequena o suficiente e que a interação dela com o suporte é tal que o produto não irá desagregar uma parte da partícula ou mesmo ela como um todo, seguindo um crescimento em base e não um crescimento em ponta (LAMOUREUX; SERP; KALCK, 2007) que separa a partícula do suporte, ou mesmo encapsulando a partícula e a desativando por completo, não apenas pela sinterização que é comum em reações heterogêneas, e mesmo que essas vias reacionais sejam evitadas a própria presença do produto irá obstruir o caminho dos reagentes, criando um problema de difusão e homogeneização no sistema (ZHENG; LI; LIU, 2002).

Dessa forma entende-se que a regeneração do catalisador é uma etapa fundamental para a DCM da mesma forma que é na reforma a vapor, para tanto três abordagens distintas podem ser escolhidas, combustão do carbono (MONNERAT; RENKEN, 2001),

gaseificação do carbono com água (CHOUDHARY; BANERJEE; RAJPUT, 2001) e gaseificação com CO₂, cada uma com vantagens e desvantagens (AMMENDOLA et al., 2008a).

A combustão forma CO₂ durante a etapa de recuperação e, portanto, separado do H₂, mas o calor gerado pode ajudar a manter a decomposição, já a gaseificação com vapor forma hidrogênio, mas este contaminado com CO₂, ao passo que a gaseificação com o próprio dióxido produz CO, mas diferentemente de utilizar o hidrogênio o catalisador retorna à sua forma oxidada, o que leva à produção de outros gases no início da decomposição. O estudo de Ammendola et al. (2008a) apontou que dentre eles o que melhor regenera o catalisador foi a combustão com ar, permitindo maior longevidade entre os ciclos, indo de encontro com o que é praticado na indústria no processo de reforma do gás natural.

No geral o produto sólido é constituído de carbono filamentosos, carbono amorfo, grafítico e fragmentos do catalisador metálico (ISMAIL et al., 2008), sendo que a maioria é tratada como impurezas, e portanto precisam ser retiradas para o bom uso do produto. Para tanto normalmente é utilizado um tratamento ácido/básico, que apresenta bons resultados principalmente para remoção das partículas metálicas (BOUSSOUARI; MIMOUNA, 2014), contudo, tendo em vista a crescente necessidade de as indústrias não impactarem o ambiente negativamente é muito interessante encontrar meios alternativos de purificar os nanotubos de carbono sem a necessidade de utilizar agentes agressivos.

Dentre as opções tem-se duas categorias de purificação, oxidação química ou purificação física. A primeira compreende oxidações em fase gasosa, usando ar, O₂, Cl₂ ou água enquanto que a líquida é majoritariamente composta por tratamentos ácidos. Tais métodos funcionam com o oxidante atacando as ligações mais fracas presentes, em estruturas menos estáveis como o carbono amorfo ou qualquer estrutura com polígonos que não sejam hexágonos, que resultam em ligações mais frágeis, configurando assim em um bom método para retirar as impurezas de carbono (HOU; LIU; CHENG, 2008).

Uma das desvantagens do tratamento químico é que o produto final pode apresentar grupos funcionais como álcool, acetona ou ácido carboxílico que normalmente precisam ser removidos e que como apontado no trabalho de Chiang et al. (2001) se as partículas metálicas não forem removidas posteriormente elas irão catalisar a oxidação

indiscriminadamente, destruindo as estruturas formadas começando pelas menos organizadas até as mais estáveis.

Enquanto que os métodos físicos são compreendidos por centrifugação, filtração, solubilização e recozimento, que no geral são menos eficientes que os químicos, mas ainda detendo algum valor. A centrifugação por exemplo pode separar o carbono amorfo presente no catalisador baseado na diferença de estabilidade em meio aquoso (HOU; LIU; CHENG, 2008), enquanto que a solubilização está associada a agitação da solução com o produto, que pode inclusive ser feita em água e o recozimento é um dos métodos mais efetivos para a remoção das partículas metálicas no interior do emaranhado de carbono (KOSHIO; YUDASAKA; IJIMA, 2007).

2.3- Leito fluidizado

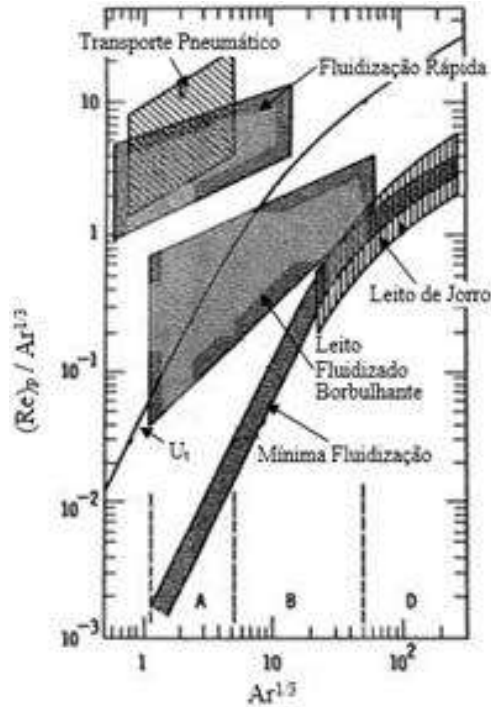
O fenômeno da fluidização é a operação na qual partículas sólidas são suspensas pelo fluxo ascendente de um fluido, gás ou líquido, que confere às partículas as características de um fluido como os movimentos caóticos de turbilhões, de tal forma que o próprio leito fica mais homogeneizado pela agitação. Fenômeno estudado em 1921 por Fritz Winkler que induziu a queima de carvão abaixo de um cadinho com coque que então seria fluidizado (BASU, 2006), no ano seguinte, o alemão realizou a primeira aplicação industrial da fluidização em um reator de gaseificação de carvão (GRACE et al., 2008). Desde então essa tecnologia foi desenvolvida de acordo com as necessidades da indústria, sendo as principais aplicações voltadas para conversão energética, geração de calor, processos petroquímicos, minerais e físicos, bem como nas indústrias químicas e farmacêuticas (BIANCHI; DE AQUINO, 2017).

Como mencionado anteriormente, utilizar um leito fluidizado oferece benefícios como operar o reator com perdas de pressão mais baixas, otimizar o balanço de energia, pela maior eficiência na transferência de calor (AMMENDOLA et al., 2009b), além do que pode ser a maior vantagem do reator, permitir a inserção e retirada do catalisador usado sem a necessidade de interromper o processo, de forma que ter um sistema com regeneração acoplada com a decomposição se torna uma ideia interessante, similarmente ao que é feito no craqueamento de petróleo nas petroquímicas (MURADOV; CHEN; SMITH, 2005).

Como é de esperar, trabalhar com esse tipo de operação não é trivial e vem sendo estudada a várias décadas, e mesmo os resultados dos trabalhos podem ser incoerentes entre si (BREAULT, 2006), alguns dos motivos disso são o fato de que muitos autores podem estar trabalhando em regimes diferentes e a dificuldade de ter confiabilidade nas leituras visto que elas podem estar enviesadas tanto quanto a proximidade da entrada e saída do gás, ou seja, se o regime foi estabelecido naquele ponto, e mesmo que o cuidado de verificar o regime seja tomado, encontrar as velocidades de transição experimentais muitas vezes não é possível (LUDGERO; DE AQUINO; LOPES, 2017).

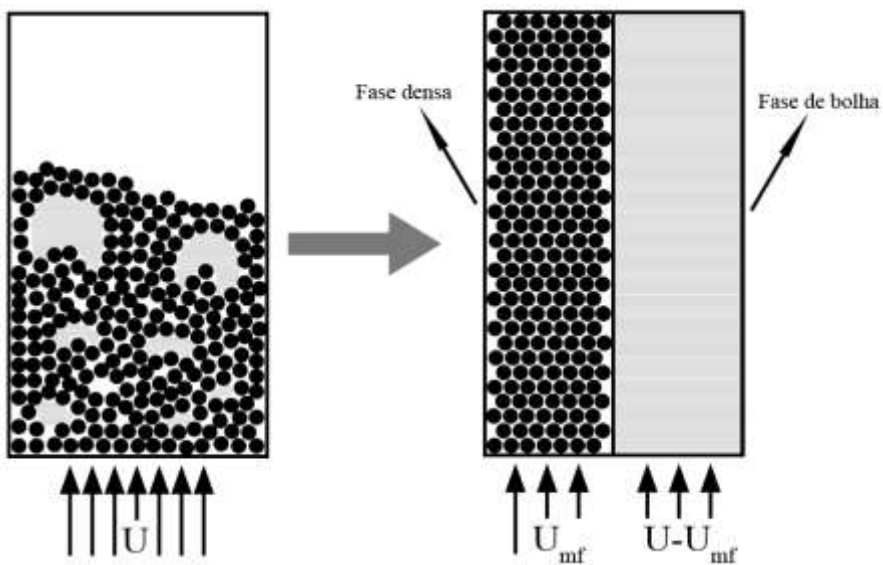
Dentre os diferentes regimes propostos na literatura presentes na Figura 2.4, foi suposto que o reator estudado se encontra na região de leito borbulhante (AMMENDOLA et al., 2008b), tratado como no postulado original da teoria de fluidização em duas fases (TOMMEY; D., 1952), o qual propõe que a vazão de bolhas é igual ao excesso de fluxo acima da condição de mínima fluidização, velocidade mínima para suspender uma partícula. Discriminando assim em duas fases distintas com troca de massa e calor, a fase densa e a fase de bolha (Figura 2.5) como explicado por ZHOU et al. (2019), sendo que a fase densa não compreende apenas o material particulado, mas também o fluido que o percola, o que é importante visto que o interesse é em uma reação com catálise heterogênea, pois é o fluido na fase densa que tem um contato mais íntimo com o catalisador do que a bolha (GRACE; CLIFT, 1974).

Figura 2.4. Mapa dos regimes de fluidização. Sendo U_t a velocidade terminal; Ar o número de Arquimedes, razão entre as forças gravitacionais e viscosas; Re o número de Reynolds, relação entre as forças inerciais e viscosas.



Fonte: Adaptado de YANG, 2003.

Figura 2.5. Diagrama esquemático da teoria de fluidização em duas fases.



Fonte: Acervo pessoal.

2.4- Environment for Modelling Simulation and Optimisation (EMSO)

Simulação é uma ferramenta indispensável para o ensino e a prática da engenharia, sendo aplicada em validação de projetos, controle de processos, operabilidade e avaliação de custos. Dessa forma, existem diversas opções sobre qual software utilizar, podendo eles ser divididos entre os modulares sequenciais e os orientados à equações, sendo que os modulares, como o Aspen[®], acabam por serem os escolhidos naturalmente pelos engenheiros (GORCZYNSKI; HUTCHISON, 1979), isso porque nesse método a resolução é bloco a bloco no diagrama, onde cada operação unitária tem seu sistema de equações resolvido pela rotina do programa utilizando os dados de entrada para encontrar os de saída, de forma que a resolução caminha concorrentemente com os fluxos, dando assim um estímulo maior pela simplicidade da modelagem e melhor visualização dos paradigmas fundamentais como a conversão de energia (DI TOMMASO; GENDUSO; MICELI, 2014).

Contudo, nada é perfeito, esse tipo de software tem problemas evidentes principalmente quando o fluxograma possui muitos ciclos ou o usuário precisa de um módulo, um bloco para o diagrama, que não existe no catálogo, limitando assim sua flexibilidade, sendo também muitas vezes custoso de se aprender e usar, fora a falta de compatibilidade com outros algoritmos, ocorrências que se refletem na insatisfação de alguns usuários (SOARES; SECCHI, 2003). De forma que esses autores desenvolveram uma nova ferramenta, o EMSO[™] (Environment for Modelling, Simulation and Optimisation), um software orientado a equações gratuito.

O EMSO[™], além de converter unidades e apontar equações inconsistentes, providencia uma extensa biblioteca com equipamentos, modelos e pacotes termodinâmicos e de substâncias, o que inclui conversão de unidades, minimizando assim o tempo gasto buscando na literatura e fóruns por modelos e pacotes de dados. O segundo ponto é que ele tem uma interface gráfica para o usuário montar um diagrama de fluxo com os blocos dos equipamentos de forma rápida e eficiente (OSPINO; SÁNCHEZ; SECCHI, 2017). E por fim mas não menos importante, ele possibilita ao usuário modelar um bloco completamente personalizado para o processo, ou mesmo aumentar a robustez do simulador implementando um método novo como apresentado por FURLAN et al. (2016).

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Materiais

Para a realização do trabalho inicialmente buscou-se na literatura estudos que já tivessem modelado o sistema, tomando como base o de AMMENDOLA et al., (2008b) que já haviam realizado parte da modelagem, em seguida ele foi implementado no software EMSOTM com as devidas alterações advindas principalmente das suposições assumidas pelo autor.

Sendo a primeira delas a consideração de que o sistema é bem descrito pela teoria de fluidização em duas fases, que a reação é irreversível, de primeira ordem em relação ao metano (ZEIN; MOHAMED; SAI, 2004), e não ocorre de forma não catalisada, o que é razoável para temperaturas de reação abaixo de 1000 °C, que o carbono formado pelo catalisador se trata de negro de fumo, sendo ativo para a reação (MURADOV, 1998), com ordem 1 (LEE et al., 2004) e que a área superficial gerada é igual à ocupada, mesmo que reduza o diâmetro dos poros, e por fim, a suposição que a colisão das partículas no leito leva à abrasão do carbono depositado sem que as colisões danifiquem consideravelmente os pellets.

3.1- Procedimento de cálculo

Sobre o modelo também se ressalta que ele trabalha apenas com a diferencial no tempo, sem o gradiente na direção da altura do leito explicitamente, de forma que foram tomados valores médios para as propriedades físicas do gás como densidade e viscosidade. Assim, começando pelos cálculos auxiliares, a viscosidade cinemática foi calculada pela seguinte equação:

$$\nu = \frac{\mu}{\rho_g} \quad (3.1)$$

onde ν é a viscosidade cinemática, μ é a viscosidade dinâmica e ρ_g é a densidade do fluido no leito. Já o excesso de velocidade de fluidização é encontrada pela equação:

$$\beta = \frac{U - U_{mf}}{U} \quad (3.2)$$

na qual β é o próprio excesso de velocidade de fluidização, U é a velocidade do fluido e U_{mf} é a velocidade do fluido na condição de mínima fluidização. Enquanto que o diâmetro mínimo da bolha utilizado foi como apresentado por (RAHIMPOUR; ZARGHAMI; MOSTOUFI, 2017) na equação que se segue:

$$d_{b0} = 3,77 \frac{(U - U_{mf})^2}{g} \quad (3.3)$$

sendo que d_{b0} é o diâmetro mínimo que as bolhas podem assumir, por padrão é referente ao distribuidor, então tendo dados como concentração de furos nele essa relação pode ser substituída, e g é a aceleração da gravidade.

Quanto às dimensões do catalisador tem-se que eles foram aproximados a esferas perfeitas, portanto o volume das partículas foi calculado pela seguinte relação:

$$V_c = \frac{\pi d_c^3}{6} \quad (3.4)$$

onde V_c é o volume da partícula e d_c é o diâmetro da partícula. Conseqüentemente, o número de partículas no leito pode ser calculado como sendo:

$$N_c = \frac{\pi D_r^2 H_{mf} \rho_b}{4 V_c \rho_c} \quad (3.5)$$

relação que retorna um número inteiro, N_c , de partículas no leito em função do diâmetro do leito D_r , altura de mínima fluidização H_{mf} , densidade do leito ρ_b e do catalisador ρ_c .

Já as áreas do catalisador, discriminadas entre externa (S_e) e interna (S_i) foram calculadas pelas seguintes equações:

$$S_e + S_i = aV_c\rho_c \quad (3.6)$$

$$S_e = \pi d_c^2 y_{me} \quad (3.7)$$

tendo que a é a área específica por massa de catalisador e y_{me} é a razão mássica do catalisador sobre o suporte. Pensando agora na área do catalisador ocupada por massa de carbono depositado S_{cd} , podemos encontra-lo pressupondo que cada mol de carbono ocupa o espaço de 1 mol de catalisador, utilizando as massas molares do metal M_{me} e do carbono M_C através da equação que se segue:

$$S_{cd} = \frac{a\rho_c V_c M_{me}}{\rho_c V_c y_{me} M_C} \quad (3.8)$$

Por fim, a mudança de volume da reação foi encontrada pela seguinte equação:

$$\varepsilon = 1 + y_{CH_4} \quad (3.9)$$

na qual ε é razão da mudança de volume entre a conversão completa e sem conversão, y_{CH_4} é a fração volumétrica de metano.

Feitos os cálculos dos variáveis anteriores, cujos resultados não variam com o tempo, prossegue-se para as variáveis, começando pela própria altura do leito, definida pela Equação 3.10 (CLIFF; GRACE, 1985):

$$H = H_{mf} \frac{U_{br} + U(1 + 0,5\varepsilon X) - U_{mf}}{U_{br}} \quad (3.10)$$

onde H e U_{br} são, respectivamente a altura do leito e a velocidade de subida de bolhas isoladas. Definindo variáveis também propostas por CLIFF e GRACE, (1985), como uma distância pré definida acima do distribuidor x_{as} e o diâmetro da bolha nessa altura d_{bas} , e as velocidades das bolhas U_b e U_{br} , obtidas pelas respectivas equações:

$$x_{as} = \left(\frac{0,4}{0,5} \right) H \quad (3.11)$$

$$d_{bas} = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) e^{\frac{-0,3x_{as}}{D_r}} \quad (3.12)$$

$$U_{br} = 0,711(gd_{bas})^{0,5} e^{-1,45\frac{d_{bas}}{D_r}} \quad (3.13)$$

$$U_b = U(1 + 0,5\varepsilon X) - U_{mf} + U_{br} \quad (3.14)$$

onde d_{bm} é o diâmetro máximo da bolha, encontrado pela relação (DALTON et al., 1977) a seguir:

$$d_{bm} = 0,54(U - U_{mf})^{0,4} H^{0,8} g^{0,2} \quad (3.15)$$

Passando então para os coeficientes de troca entre as fases, agora imaginando uma fase intermediária, *cloud-wake*, como sugerido por (KUNII; LEVENSPIEL, 1963) tendo então coeficientes entre a fase de bolha e intermediária, densa e intermediária para obter o coeficiente entre as fases bolha e densa, seguindo as equações 3.16, 3.17 e 3.18:

$$K_{bc} = 4,5 \left(\frac{U_{mf}}{d_{bas}} \right) + 5,85 \left(\frac{D_{CH_4}^{1/2} g^{1/4}}{d_{bas}^{5/4}} \right) \quad (3.16)$$

$$K_{ce} = 6,77 \left(\frac{D_{CH_4} \varepsilon_{mf} U_b}{d_{bas}^3} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

$$\frac{1}{K_{be}} = \frac{1}{K_{bc}} + \frac{1}{K_{ce}} \quad (3.18)$$

nas quais K_{bc} , K_{ce} , D_{CH_4} , ε_{mf} e K_{be} são os coeficientes de troca entre as fases bolha e intermediária, coeficiente entre a fase intermediária e fase densa, difusividade do metano, fração de vazios no leito em condição de mínima fluidização e coeficiente de troca entre as fases de bolha e densa respectivamente, possibilitando assim encontrar o índice de troca entre as fases densa e de bolha expressa pelo adimensional X_{be} proposto por Davidson e Harrison (1963) definido como:

$$X_{be} = \frac{K_{be}H}{U_b} \quad (3.19)$$

Saindo da hidrodinâmica e partindo para a cinética da reação, as constantes cinéticas são expressas pela equação de Arrhenius de primeira ordem como se segue:

$$k_1 = k_{01}e^{-\frac{E_1}{RT}} \quad (3.20)$$

$$k_2 = k_{02}e^{-\frac{E_2}{RT}} \quad (3.21)$$

onde k_1 , k_{01} , E_1 , R , T , k_2 , k_{02} e E_2 são respectivamente as constantes cinéticas da reação catalisada pelo metal, seu fator de frequência, sua energia de ativação, a constante de Avogadro, temperatura, constante cinética catalisada pelo carbono, seu fator de frequência e energia de ativação.

Similarmente para as constantes de troca entre as fases, encontra-se as difusividades do *bulk*, de Knudsen e média do metano na reação pelas seguintes equações:

$$D_{eff} = \frac{D_{CH_4}\varepsilon_c}{\tau} \quad (3.22)$$

$$D_k = 485 \frac{\varepsilon_c}{\tau} \left(d_p - 2 \frac{w_{ic} S_{cd}}{S_i} h_{cd} \right) \left(\frac{T}{M_{CH_4}} \right)^{0,5} \quad (3.23)$$

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_{eff}} + \frac{1}{D_k} \quad (3.24)$$

onde D_{eff} , ε_c , τ , D_k , w_{ic} , S_i , h_{cd} , M_{CH_4} e D são respectivamente a difusividade do *bulk*, fator de porosidade da partícula, fator de tortuosidade da partícula (quantas vezes mais longo é o caminho frente ao mínimo), difusividade de Knudsen (considera que a frequência de colisões do metano com a parede é maior do que com as outras moléculas), massa de carbono depositada na superfície interna, área interna, espessura do carbono depositado, massa molar do metano e difusividade média do metano.

Calculando então o módulo de Thiele (representação do potencial gerado pela diferença de concentração dentro da partícula e em sua superfície) e a eficiência como apresentado por (LEVENSPIEL, 1999) e exposto nas seguintes equações:

$$\Theta = \frac{d_c}{6} \left(\frac{k_1 S_{i1} + k_2 S_{i2}}{V_c D} \right) \quad (3.25)$$

$$\eta = \frac{3\Theta \coth(3\Theta) - 1}{3\Theta^2} \quad (3.26)$$

onde Θ , S_{i1} , S_{i2} , η representam o módulo de Thiele, a área interna sem carbono depositado, a área interna com carbono depositado e a eficiência da partícula de catalisador respectivamente.

Enquanto que o coeficiente de transferência de massa pode ser obtido pela relação entre o número de Sherwood, Reynolds (representação da turbulência do sistema) e Schimdt (divisão das forças viscosas e difusivas) exposta por (HAYHURST; PARMAR, 2002) como se segue:

$$Sh = \frac{d_c k_g}{D_{CH_4}} = 2\varepsilon_{mf} + 0,69 \left(\frac{U_{mf} d_c}{\nu \varepsilon_{mf}} \right)^{0,5} \left(\frac{\nu}{D} \right)^{0,3} \quad (3.27)$$

onde Sh é o número de Sherwood (razão entre a transferência de massa convectiva e difusiva) e k_g é o coeficiente de transferência de massa do metano.

De forma que a constante de reação aparente por volume de partícula de catalisador, k_p , vem da ponderação das diferentes áreas e constantes de reação na superfície do catalisador e então calculando o número de Damkohler (razão entre a taxa de reação e transferência de massa), pelas seguintes equações:

$$\frac{1}{k_p} = \frac{V_c}{k_g S_e} + \frac{V_c}{k_1(S_{i1}\eta + S_{e1}) + k_2(S_{i2}\eta + S_{e2})} \quad (3.28)$$

$$Da = \frac{k_p \rho_b H_{mf}}{\rho_c U} \quad (3.29)$$

onde S_{e1} e S_{e2} representam as partes da área externa da partícula de catalisador sem carbono e com carbono depositado.

E finalmente, seguindo a dedução de (DAVIDSON; HARRISON, 1963), a expressão para a conversão do metano, concentração do metano na fase densa e de bolha podem ser escritas pelas seguintes equações:

$$X = \frac{-[(1-\varepsilon)(1-\beta e^{-X_{be}}) + Da(t)(1+\varepsilon e^{-X_{be}})]}{\varepsilon(1+\varepsilon)(1-e^{-X_{be}})} + \frac{\sqrt{[(1-\varepsilon)(1-\beta e^{-X_{be}}) + Da(t)(1+\varepsilon e^{-X_{be}})]^2 + 2\varepsilon Da(t)(1-\varepsilon)(1-\beta e^{-X_{be}})(1+\varepsilon e^{-X_{be}})}}{\varepsilon(1+\varepsilon)(1-e^{-X_{be}})} \quad (3.30)$$

$$c_e = \frac{1-\beta e^{-X_{be}} + 0,5\varepsilon X(t)(1-e^{-X_{be}})}{1-\beta e^{-X_{be}} + 0,5\varepsilon X(t)(1-e^{-X_{be}}) + Da(t)} \quad (3.31)$$

$$c_b = c_e + (c_0 - c_e) e^{-X_{be} \frac{xas}{H}} \quad (3.32)$$

nas quais c_e , c_b , e c_0 são, respectivamente a concentração de metano na fase densa, a concentração na bolha e concentração de metano inicial.

Discriminando agora os efeitos nas diferentes regiões da superfície do catalisador é necessário primeiramente respeitar os balanços das áreas interna e externa pelas equações que se seguem:

$$S_e = S_{e1} + S_{e2} \quad (3.33)$$

$$S_i(V_c \rho_c 2,3E6(t + 43981)^{-0,93}) = S_{i1} + S_{i2} \quad (3.34)$$

Considerando que a equação à esquerda da igualdade na Equação 3.34 representa a perda de área com o tempo, adaptado de LÁZARO et al., (2008) com t em segundos. De forma similar ao cálculo de k_p , suas partes k_{ep} e k_{ip} para as constantes de reação nas áreas externa e interna respectivamente são encontradas pelas seguintes equações:

$$\frac{1}{k_{ip}} = \frac{V_c}{k_g S_e} + \frac{V_c}{k_1 S_{e1} + k_2 S_{e2}} + \frac{V_c \eta (k_1 S_{i1} + k_2 S_{i2})}{k_g S_e (k_1 S_{e1} + k_2 S_{e2})} \quad (3.35)$$

$$\frac{1}{k_{ep}} = \frac{V_c}{k_g S_e} + \frac{V_c}{\eta (k_1 S_{i1} + k_2 S_{i2})} + \frac{V_c (k_1 S_{e1} + k_2 S_{e2})}{k_g S_e \eta (k_1 S_{i1} + k_2 S_{i2})} \quad (3.36)$$

Ao passo que as taxas de abrasão, produção de carbono e de hidrogênio podem ser calculadas pelas equações a seguir:

$$E_c = k_a (U(1 + 0,5\epsilon X) - U_{mf}) w_{ec} N_c \quad (3.37)$$

$$P_c = M_c \frac{\pi D_r^2}{4} U C_0 X \quad (3.38)$$

$$P_{H_2} = M_{H_2} \frac{\pi D_r^2}{4} U C_0 X \quad (3.39)$$

nas quais E_c , w_{ec} , P_c e P_{H_2} são respectivamente a taxa de remoção de carbono, a massa de carbono depositado na área externa de uma única partícula, produção de carbono e produção de hidrogênio.

Por fim, os balanços no transiente do carbono depositado nas diferentes seções e da variação da área dessas seções são descritos pelas seguintes equações:

$$\frac{dw_{ic}}{dt} = k_{ep}c_eV_cM_c - k_a w_{ec}(U(1 + 0,5\varepsilon X) - U_{mf}) \quad (3.40)$$

$$\frac{dw_{ec}}{dt} = k_{ip}c_eV_cM_c \quad (3.41)$$

$$\frac{dS_{e1}}{dt} = -S_{cd} \frac{dw_{ec}}{dt} \quad (3.42)$$

$$\frac{dS_{i1}}{dt} = -S_{cd} \frac{dw_{ic}}{dt} \quad (3.43)$$

Tendo em vista que foram apresentadas mais variáveis do que equações é necessário estipular valores de algumas delas a fim de satisfazer os graus de liberdade do sistema e tornando-o passivo de ser resolvido, os parâmetros escolhidos para tanto estão dispostas no Quadro 1 juntamente de seus respectivos valores base e unidades, valores que não mudam com o decorrer da simulação, diferentemente das demais variáveis.

Ressaltando que, por mais que o texto tenha uma ordem de raciocínio o programa não enxerga isso, ele busca resolver todas as equações simultaneamente, necessitando assim de valores iniciais referentes às equações 3.40, 3.41, 3.42 e 3.43 que são diferenciais escolhendo 0 para as massas de carbono depositado interna e externamente, w_{ic} e w_{ec} , e 0 para as áreas interna e externa cobertas por carbono, S_{i2} e S_{e2} . Já os chutes iniciais para as demais variáveis foram utilizados para agilizar a resolução, alimentando com a resposta anterior, o que passa a ser mais indicado para problemas mais sensíveis, assim, o código base utilizado encontra-se em sua íntegra no Apêndice A.

Quadro 3.1. Valores estabelecidos como base para parâmetros do projeto.

<i>Variável</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidade</i>
a	100	m^2/g
c_0	0,568	mol/m^3
d_c	3,50E-04	m
D_{CH_4}	2,0E-04	m^2/s
d_p^*	1,00E-08	m
D_r	0,027	m
E_1	1,55E+05	J/mol
E_2	2,0E+05	J/mol
ε_c	0,6	
ε_{mf}	0,57	
h_{cd}	3,35E-10	m
H_{mf}	0,12	m
k_{O_1}	2,1	$m^3/m^2/s$
k_{O_2}	7	$m^3/m^2/s$
k_a	0,01	1/m
μ^{**}	4,25E-05	N.s/ m^2
ρ_b	8,60E+05	g/m^3
ρ_c	2,00E+06	g/m^3
ρ_g^{***}	0,178	kg/m^3
T	1073	K
τ	3	
U	0,058	m/s
U_{mf}	0,029	m/s
y_{CH_4}	0,05	
y_{me}	0,084	g/g

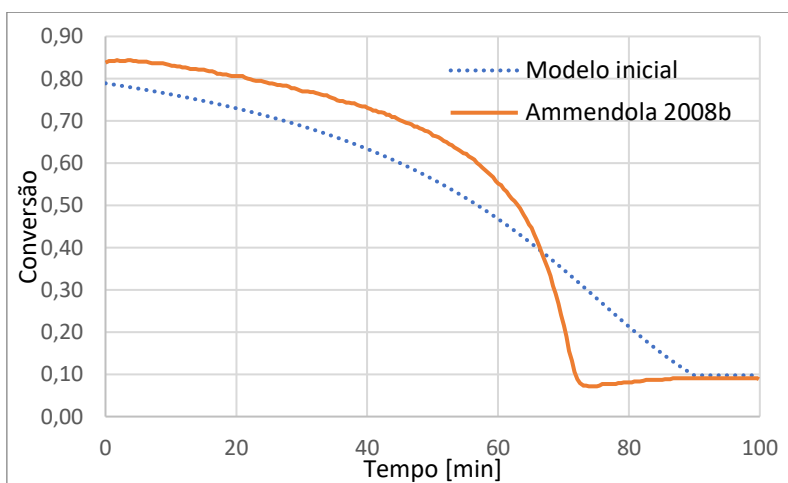
Fonte: AMMENDOLA et al., (2008b); * AMMENDOLA et al., (2006);

HAYHURST; PARMAR, (2002); *MURADOV; CHEN; SMITH, (2005).

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Como retorno do modelo inicial obteve-se um resultado similar ao obtido no trabalho de AMMENDOLA et al., (2008b), sendo algo mais lento e suave do que o observado experimentalmente, como pode ser observado na Figura 4.1, algumas das razões levantadas para tal foram principalmente a consideração da não diminuição da área disponível e a baixa atividade apresentada no artigo, a qual não foi referenciada, assim, foi proposto mudanças acerca do decaimento da área, que configura a equação 3.33, a segunda mudança foi acrescer o fator de frequência para 3.6 corrigindo por exemplo a defasagem na conversão inicial, resultando assim na Figura 4.2, que carrega um erro relativo médio de 7%.

Figura 4.1. Resultados experimentais e da simulação para o modelo sem modificações; com conversão de metano em função do tempo.

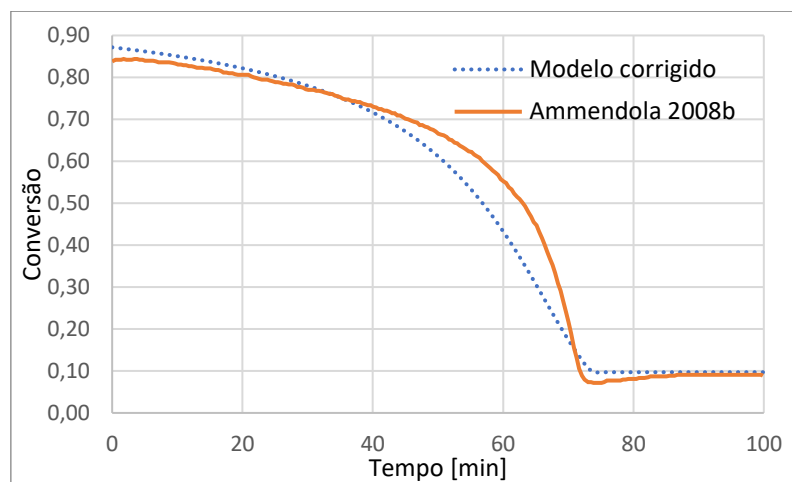


Fonte: Acervo pessoal.

Ambos os fatores anteriores mostraram alta capacidade de alteração no perfil da resposta, por exemplo quanto a perda de superfície ativa, foi suposto que ela varia como o material de LÁZARO et al., (2008), partindo do ponto com área superficial de 100 m²/g,

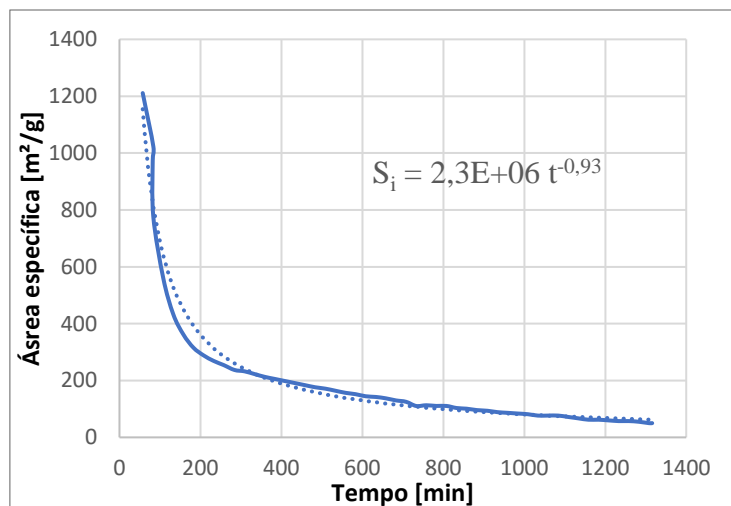
contudo, a tendência de decrescimento é sensível ao ponto inicial como ilustrado na Figura 4.3. Mostrando que é necessário um estudo anterior para entender como o catalisador utilizado se comporta no decorrer do tempo, pois este modelo supõe que tem um determinado perfil, e a variação de distribuição de tamanho de poros é muito relevante no sistema utilizado, não apenas pelos problemas de transferência, mas também no quesito da ocupação desses poros levar à uma variação de área superficial, da mesma forma que uma análise de área BET apresenta histerese.

Figura 4.2. Resultados experimentais e da simulação para o modelo modificado; com conversão de metano em função de tempo.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.3. Ajuste para o decaimento da área superficial específica [m^2/g] em função do tempo [s].



Fonte: Adaptado de LÁZARO et al., (2008).

Quanto a produtividade do sistema modelado, utilizado por AMMENDOLA et al., (2006), com o reator descrito no Quadro 3.1 de diâmetro interno de 2,7 cm carregado com 59,08 g de catalisador sob vazão de 33,21 ml/s de mistura metano em nitrogênio com 5% de metano, obteve-se que do 1,09 g de metano alimentado durante a primeira hora de reação, 0,103 g foi convertido em hidrogênio e 0,614 g em carbono sólido dos quais $4,34E-6$ g já se encontram livres do catalisador. Tais valores absolutos podem parecer baixos, mas foram resultado de uma reação em um leito cujo volume máximo foi de 92,2 ml, e apresentam uma perspectiva interessante para continuar estudando o sistema enquanto otimizando variáveis como atividade e resistência a desativação do catalisador.

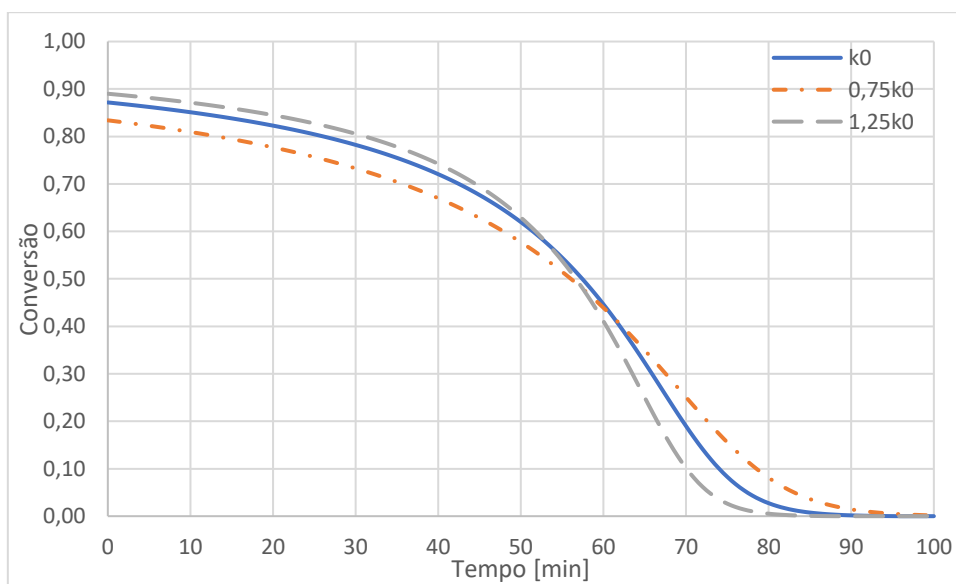
Passando para as variáveis de projeto, a cinética como dito influencia profundamente na resposta, de forma que com uma maior temperatura, fator de frequência ou menor energia de ativação a conversão inicial fica maior enquanto que o sistema atinge estabilidade mais cedo e de forma mais abrupta, visto que a maior taxa de reação leva à desativação prematura do catalisador (Figura 4.4). Outro fator com influência similar é a área superficial inicial, isto é, partindo do pré suposto um mesmo nível de decaimento, como mostra a Figura 4.5, semelhança justificada porque no início da reação não é que os sítios catalíticos são mais ativos, mas são simplesmente mais numerosos, enquanto que no final os poros foram obstruídos de forma mais abrupta pois seu volume não variou juntamente da área, que junto da maior taxa de reação leva a uma vida útil menor.

Ao passo que aumentar a vazão de entrada do gás faz com que o tempo de residência dentro de reator seja menor, diminuindo assim o tempo de contato do metano com o catalisador, de forma que a conversão inicial se torna mais baixa, ao mesmo tempo

que a maior quantidade de metano leva a saturação mais rapidamente do que no caso base, sendo que o oposto também é verdadeiro como apresentado na Figura 4.6. E de forma inversa, acrescer a carga de catalisador faz com que a conversão inicial seja maior, levando mais tempo também para que haja o estabelecimento da camada de carbono depositado, assim como exposto na Figura 4.7.

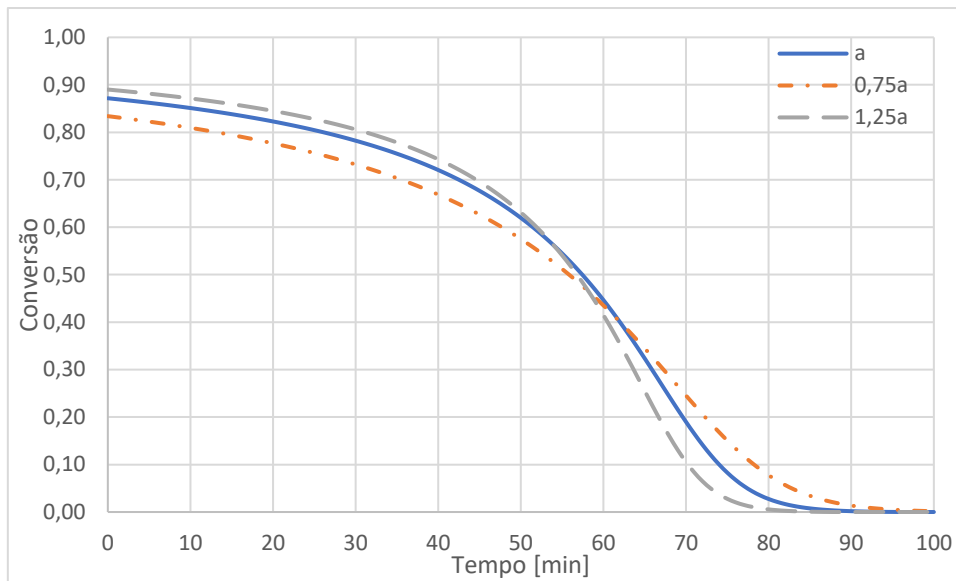
Enquanto que mudar a fração de metano na entrada não apresentou mudança apreciável na conversão inicial, pois uma pequena variação positiva na proporção de metano levou a uma ínfima diminuição na conversão inicial, enquanto que a longo prazo a maior oferta de reagente levou a um decréscimo substancial na vida útil do catalisador como pode ser observado na Figura 4.8.

Figura 4.4. Simulações do sistema variando o fator de frequência; conversão de metano por tempo de reação.



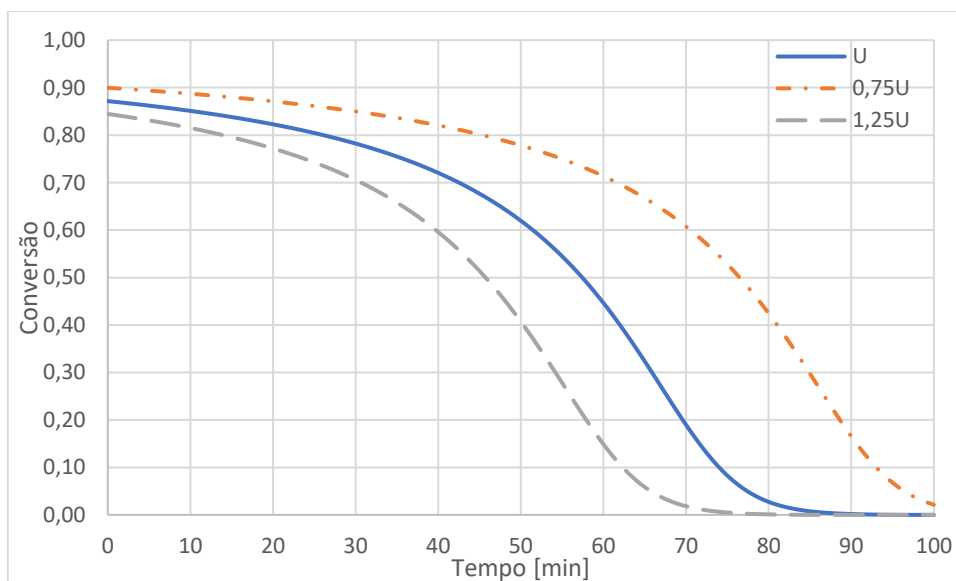
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.5. Simulações do sistema variando a área específica inicial; conversão de metano por tempo de reação.



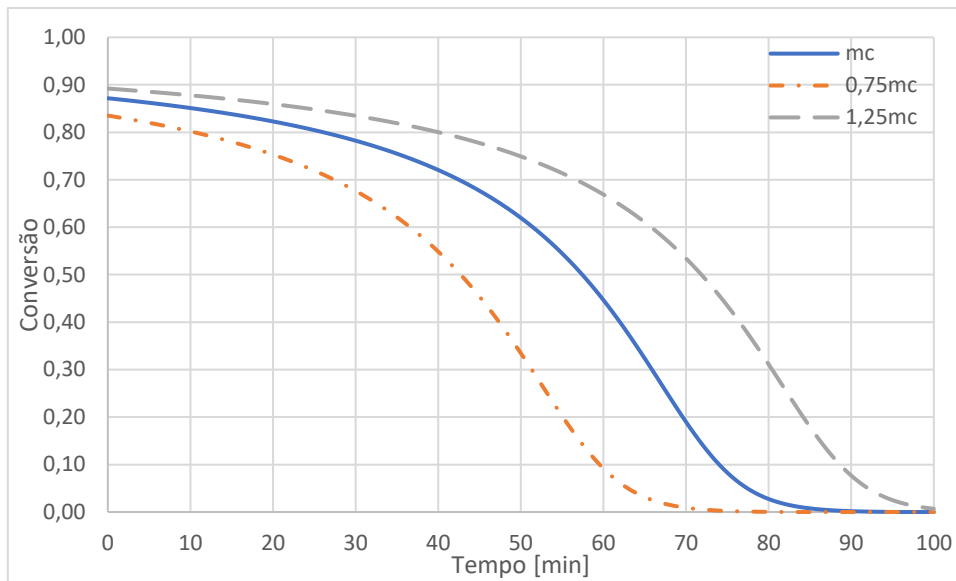
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.6. Simulações do sistema variando a velocidade de entrada do fluxo; conversão de metano por tempo de reação.



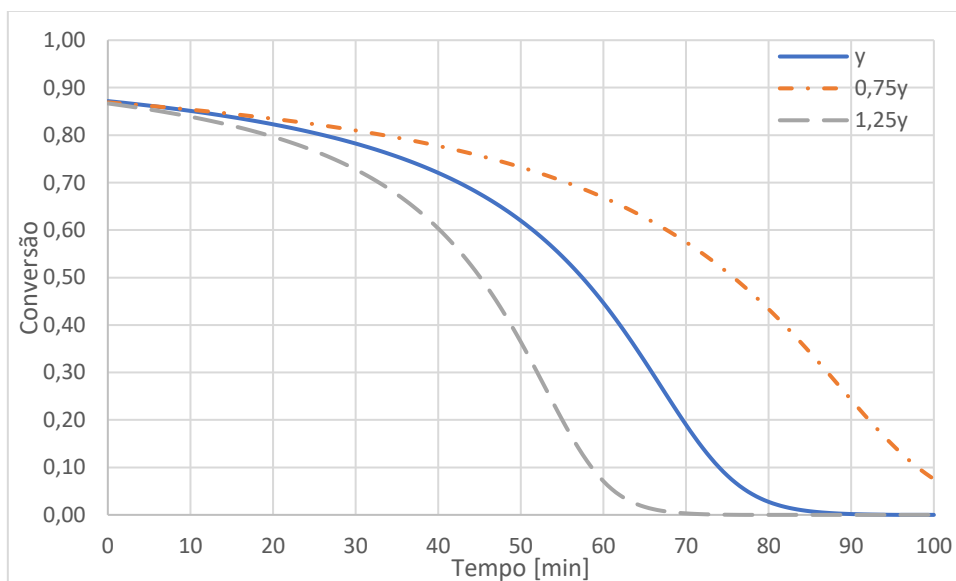
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.7. Simulações do sistema variando a massa de catalisador; conversão de metano por tempo de reação em minutos.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.8. Simulações do sistema variando a fração de metano na entrada; conversão de metano por tempo de reação em minutos.



Fonte: Acervo pessoal.

Buscou-se também validar o modelo em outros trabalhos como os de QIAN et al., (2019), SHAH et al., (2007), TANG et al., (2010), PINILLA et al., (2011), QIAN et al., (2020), TAKENAKA et al., (2003) e PINILLA et al., (2007), contudo, por mais que o

comportamento das curvas seja similar aos apresentados nesses trabalhos, a ausência da exposição dos parâmetros dos sistemas tornou inviável a comparação com o modelo, justamente pela elevada sensibilidade frente aos parâmetros de projetos apresentados anteriormente. Valores estes não apenas os comumente mensurados como tamanho de partícula e área superficial específica, mas também parâmetros de mínima fluidização visto que as relações para estima-los não são muito exatas, dificultando ainda mais a simulação desses sistemas.

5- CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Por fim, pode-se concluir que o modelo desenvolvido representa bem a realidade, ao menos a exposta no trabalho de Ammendola et al., (2008b), podendo ele então ser utilizado para prever o comportamento de reatores em leitos fluidizado para a reação de decomposição catalítica do metano e planejar experimentos visto as respostas distintas frente às variações das diferentes variáveis de controle. Todavia, para uma boa simulação é necessário conhecer as características físicas, cinéticas e hidrodinâmicas do sistema, sendo interessante realizar um estudo prévio do material antes da reação em si.

Como sugestão para futuros trabalhos fica a ideia de averiguar o efeito da variação em conjunto dos parâmetros, não apenas isoladamente, como o par velocidade e área superficial, que aparentam ser complementares; testar outras cinéticas para a reação, não necessariamente primeira ordem, pois distintos catalisadores promovem mecanismos diferentes; adicionar ao código a variação do tamanho de partícula, que muda as condições de mínima fluidização; modelar um reator com reciclo, explorando ao máximo o potencial da reação e por fim, construir efetivamente um reator de bancada para estudar a reação com amparo experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBAS, Hazzim F.; WAN DAUD, W. M. A. Hydrogen production by methane decomposition: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 1160–1190, 2010. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.036. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.11.036>.

AL-FATESH, Ahmed S.; IBRAHIM, Ahmed A.; ALSHAREKH, Abdulaziz M.; ALQAHTANI, Fawaz S.; KASIM, Samsudeen O.; FAKEEHA, Anis H. Iron catalyst for decomposition of methane : Influence of Al / Si ratio support. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S. l.], v. 27, n. 4, p. 1221–1225, 2018. DOI: 10.1016/j.ejpe.2018.05.004. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.05.004>.

AMMENDOLA, P.; CHIRONE, R.; LISI, L.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G. H₂ production by catalytic decomposition of methane in fluidized beds. [S. l.], n. October 2014, p. 2–7, 2006.

AMMENDOLA, P.; CHIRONE, R.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G. Regeneration strategies of deactivated catalysts for thermo-catalytic decomposition process in a fluidized bed reactor. **Combustion Science and Technology**, [S. l.], v. 180, n. 5, p. 869–882, 2008. a. DOI: 10.1080/00102200801894174.

AMMENDOLA, P.; CHIRONE, R.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G. Production of hydrogen from thermo-catalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 154, n. 1–3, p. 287–294, 2009. a. DOI: 10.1016/j.cej.2009.03.048.

AMMENDOLA, P.; CHIRONE, R.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G. Zero emissions hydrogen production by fluidized bed catalytic decomposition of methane. **Proceedings of the 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion**, [S. l.], n. 26mm ill, p. 1035–1040, 2009. b. DOI: 10.1007/978-3-642-02682-9_161.

AMMENDOLA, P.; CHIRONE, R.; RUOPPOLO, G.; RUSSO, G.; SOLIMENE, R. Some issues in modelling methane catalytic decomposition in fluidized bed reactors. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 2679–2694, 2008. b. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.03.033.

ASC homepage. [s.d.]. Disponível em: <http://www.ascpl.com/C16 Carbon Nanotube Compounds.html>. Acesso em: 28 set. 2021.

ASHIK, U. P. M.; DAUD, W. M. A. Wan; HAYASHI, Jun-ichiro. A review on methane transformation to hydrogen and nanocarbon : Relevance of catalyst characteristics and experimental parameters on yield. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 76, p. 743–767, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2017.03.088. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.088>.

BASU, Prabir. **Combustion and gaseification in fluidized beds**. 1. ed. [s.l.] : CRC Press, 2006.

BIANCHI, Flavio Michels; DE AQUINO, Thiago Fernandes. Bancada de leito fluidizado a frio: experimentos e análise de dados. **Anais do V Congresso Brasileiro de Carvão Mineral**, [S. l.], 2017. DOI: 10.20906/cps/cbcm2017-0057.

BOUSSOUARI, B.; MIMOUNA, Baitoul. A COMPARATIVE STUDY OF MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES PURIFICATION TECHNIQUES. **Journal of Materials Science and Engineering with Advanced Technology**, [S. l.], v. 9, n. 1, p. 1–15, 2014.

BREAULT, Ronald W. A review of gas-solid dispersion and mass transfer coefficient correlations in circulating fluidized beds. **Powder Technology**, [S. l.], v. 163, n. 1–2, p. 9–17, 2006. DOI: 10.1016/j.powtec.2006.01.009.

BROWN, Daryl. US and World Hydrogen Production — 2014 Pacific Northwest National Laboratory. [S. l.], n. May, p. 2014–2016, 2016. a.

BROWN, Daryl R. Hydrogen Supply and Demand: Past, Present, and Future. [S. l.], n. May, 2016. b.

CAPUANO, Linda (U. S. Energy Information Administration). **International Energy Outlook 2020 (IEO2020)US Energy Information Administration**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/ieo2020.pdf>.

Carbon Nanotubes Market Size | Global Industry Analysis Report, 2022. 2015. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/carbon-nanotubes-cnt-market>. Acesso em: 28 set. 2021.

CHEUNG, Chin Li; KURTZ, Andrea; PARK, Hongkun; LIEBER, Charles M. Diameter-

Controlled Synthesis of Carbon Nanotubes. *[S. l.]*, p. 2429–2433, 2002.

CHIANG, I. W.; BRINSON, B. E.; SMALLEY, R. E.; MARGRAVE, J. L.; HAUGE, R. H. Purification and Characterization of Single-Wall Carbon Nanotubes. **Journal of Physical Chemistry B**, *[S. l.]*, v. 105, p. 1157–1161, 2001.

CHOUDHARY, Vasant R.; BANERJEE, Subhabrata; RAJPUT, Amarjeet M. Continuous Production of H₂ at Low Temperature from Methane Decomposition over Ni-Containing Catalyst Followed by Gasification by Steam of the Carbon on the Catalyst in Two Parallel Reactors Operated in Cyclic Manner. **Journal of Catalysis**, *[S. l.]*, v. 198, n. 1, p. 136–141, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2000.3135.

CLIFF, Richard; GRACE, J. R. **Continuous bubbling and slugging**. 2. ed. Londres: London: Academic Press, 1985.

Comex Stat - Exportação e Importação Geral. [s.d.]. Disponível em: <http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>.

DAGLE, R.; DAGLE, V.; BEARDEN, M.; HOLLADAY, J.; KRAUSE, T.; AHMED, S. **R & D Opportunities for Development of Natural Gas Conversion Technologies for Co-Production of Hydrogen and**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: https://www.pnnl.gov/main/publications/external/technical_reports/PNNL-26726.pdf.

DALTON, R. C.; LA NAUZE, R. D.; DAVIDSON, J. F.; HARRISON, D. Bubble growth due to coalescence in fluidised beds. **Trans Inst Chem Eng**, *[S. l.]*, v. 55, n. 4, p. 274–280, 1977.

DAVIDSON, John Frank; HARRISON, David. **Fluidised particles**. [s.l.] : University Press, 1963.

DI TOMMASO, A. O.; GENDUSO, F.; MICELI, R. A modular approach in teaching thyristor rectifiers with equation-oriented softwares. **2014 9th International Conference on Ecological Vehicles and Renewable Energies, EVER 2014**, *[S. l.]*, 2014. DOI: 10.1109/EVER.2014.6844096.

ERMAKOVA, M. A.; ERMAKOV, D. Yu; KUVSHINOV, G. G. Effective catalysts for direct cracking of methane to produce hydrogen and filamentous carbon Part I. Nickel catalysts. **Applied Catalysis A: General**, *[S. l.]*, v. 201, p. 61–70, 2000.

ERMAKOVA, Marina A.; ERMAKOV, Dmitry Yu; CHUVILIN, Andrey L.;

KUVSHINOV, Gennady G. Decomposition of Methane over Iron Catalysts at the Range of Moderate Temperatures : The Influence of Structure of the Catalytic Systems and the Reaction Conditions on the Yield of Carbon and Morphology of Carbon Filaments. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 201, p. 183–197, 2001. DOI: 10.1006/jcat.2001.3243.

FRACZEK-SZCZYPTA, Aneta. Carbon nanomaterials for nerve tissue stimulation and regeneration. **Materials Science & Engineering C**, [S. l.], v. 34, p. 35–49, 2014. DOI: 10.1016/j.msec.2013.09.038. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2013.09.038>.

FURLAN, Felipe Fernando; DE ANDRADE LINO, Anderson Rodrigo; MATUGI, Karina; CRUZ, Antonio José Gonçalves; SECCHI, Argimiro Resende; DE CAMPOS GIORDANO, Roberto. A simple approach to improve the robustness of equation-oriented simulators: Multilinear look-up table interpolators. **Computers and Chemical Engineering**, [S. l.], v. 86, p. 1–4, 2016. DOI: 10.1016/j.compchemeng.2015.12.014.

GIACALONE, By Francesco; MARTÍN, Nazario. New Concepts and Applications in the Macromolecular Chemistry of Fullerenes. **Advanced Materials**, [S. l.], v. 22, p. 4220–4248, 2010. DOI: 10.1002/adma.201000083.

GORCZYNSKI, F. W.; HUTCHISON, H. P. Development of modularly organised equation-oriented process simulator. **Computer Aided Chemical Engineering**, [S. l.], v. 3, p. 353–356, 1979.

GRACE, J. R.; CLIFT, R. On the two-phase theory of fluidization. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 29, n. 2, p. 327–334, 1974. DOI: 10.1016/0009-2509(74)80039-4.

GRACE, John R.; LECKNER, Bo; ZHU, Jesse; CHENG, Yi. **Multiphase flow handbook**. [s.l.] : CRC Press, 2008.

Graphene Market Size, Share & Global Industry Report. . [s.l: s.n.]. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/graphene-industry#>. Acesso em: 29 out. 2021.

HAYHURST, Allan N.; PARMAR, M. S. Measurement of the mass transfer coefficient and sherwood number for carbon spheres burning in a bubbling fluidized bed. **Combustion and Flame**, [S. l.], v. 130, n. 4, p. 361–375, 2002. DOI: 10.1016/S0010-2180(02)00387-5.

HE, Hua; PHAM-HUY, Lien Ai; DRAMOU, Pierre; XIAO, Deli; ZUO, Pengli; PHAM-HUY, Chuong. Carbon Nanotubes : Applications in Pharmacy and Medicine. **Hindawi**, [S. l.], p. 1–12, 2013.

HOU, Peng-xiang; LIU, Chang; CHENG, Hui-ming. Purification of carbon nanotubes. **Carbon**, [S. l.], v. 46, p. 2003–2025, 2008. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.09.009.

ISMAIL, A. F.; GOH, P. E. I. Sean; TEE, J. I. A. Chee; SANIP, Suhaila M. A review of purification techniques for carbon nanotubes. **Nano**, [S. l.], v. 3, n. 3, p. 127–143, 2008.

JANG, Hyun Tae; CHA, Wang Seog. Hydrogen production by the thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed reactor. **Korean Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 24, n. 2, p. 374–377, 2007. DOI: 10.1007/s11814-007-5037-9.

KELLER, Martin; MATSUMURA, Akimitsu; SHARMA, Atul. Spray-dried Fe/Al₂O₃ as a carbon carrier for CO_x-free hydrogen production via methane cracking in a fluidized bed process. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 398, n. January, p. 125612, 2020. DOI: 10.1016/j.cej.2020.125612. Disponible en: <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125612>.

KOSHIO, Akira; YUDASAKA, Masako; IJIMA, Sumio. Disappearance of Inner Tubes and Generation of Double-wall Carbon Nanotubes from Highly Dense Multiwall Carbon Nanotubes by Heat Treatment. **The Journal of Physical chemistry letters C**, [S. l.], v. 111, p. 10–12, 2007.

KUNII, Daizo; LEVENSPIEL, Octave. Bubbling model. **I&EC Fundamentals**, [S. l.], v. 7, n. 1968, 1963.

LAMOUREUX, Emmanuel; SERP, Philippe; KALCK, Philippe. Catalytic Routes Towards Single Wall Carbon Nanotubes. **Catalysis Reviews**, [S. l.], v. 49, n. October 2013, p. 341–405, 2007. DOI: 10.1080/01614940701313200.

LÁZARO, M. J.; PINILLA, J. L.; SUELVE, I.; MOLINER, R. Study of the deactivation mechanism of carbon blacks used in methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 33, n. 15, p. 4104–4111, 2008. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2008.05.072.

LEE, Eun Kyoung; LEE, Sang Yeob; HAN, Gui Young; LEE, Byung Kwon; LEE, Tae Jin; JUN, Jin Hyuk; YOON, Ki June. Catalytic decomposition of methane over carbon

blacks for CO₂-free hydrogen production. **Carbon**, [S. l.], v. 42, n. 12–13, p. 2641–2648, 2004. DOI: 10.1016/j.carbon.2004.06.003.

LEVENSPIEL, Octave. **Chemical Reaction Engineering**. 3. ed. Nova York. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=vw48EAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&ots=5x_-pudV7v&sig=8ydyY-yERoOHRpo2ey4ahSkzxWc&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 9 out. 2021.

LUDGERO, Stéphanie Passos; DE AQUINO, Thiago Fernandes; LOPES, Amanda Marcos. Determinação da transição de regimes de fluidização em uma bancada de leito fluidizado circulante operando a frio. **V Congresso Brasileiro De Carvão Mineral**, [S. l.], 2017.

MILBRANDT, Anelia; BOOTH, Samuel; MILBRANDT, Anelia; BOOTH, Samuel. Carbon Fiber from Biomass Carbon Fiber from Biomass. [S. l.], n. September, 2016.

MONNERAT, B.; RENKEN, A. Hydrogen production by catalytic cracking of methane over nickel gauze under periodic reactor operation. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 56, p. 633–639, 2001.

MURADOV, N.; CHEN, Z.; SMITH, F. Fossil hydrogen with reduced CO₂ emission: Modeling thermocatalytic decomposition of methane in a fluidized bed of carbon particles. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 30, n. 10, p. 1149–1158, 2005. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2005.04.005.

MURADOV, N. Z.; VEZIROĞLU, T. N. From hydrocarbon to hydrogen-carbon to hydrogen economy. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 30, n. 3, p. 225–237, 2005. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2004.03.033.

MURADOV, Nazim Z. CO₂-free production of hydrogen by catalytic pyrolysis of hydrocarbon fuel. **Energy and Fuels**, [S. l.], v. 12, n. 1, p. 41–48, 1998. DOI: 10.1021/ef9701145.

NAGY, J. B.; BISTER, G.; FONSECA, A.; MÉHN, D.; KÓNYA, Z.; KIRICSI, I.; HORVÁTH, Z. E.; BIRÓ, L. P. On the Growth Mechanism of Single-Walled Carbon Nanotubes by Catalytic Carbon Vapor Deposition on Supported Metal Catalysts. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, [S. l.], v. 4, p. 326–345, 2004. DOI: 10.1166/jnn.2004.069.

Northern Graphite | The Future of North American Graphite Production. [s.d.].

Disponível em: <https://www.northerngraphite.com/about-graphite/the-graphite-supply-problem/>. Acesso em: 28 set. 2021.

NUERNBERG, Giselle D. B.; FOLETTO, Edson L.; CAMPOS, Carlos E. M.; FAJARDO, Humberto V; CARRE, Neftalí L. V. Direct decomposition of methane over Ni catalyst supported in magnesium aluminate. **Journal of Power Sources**, [S. l.], v. 208, p. 409–414, 2012. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.037.

OSPINO, J.; SÁNCHEZ, M. E.; SECCHI, A. R. Implementation of a block-oriented model library for undergraduate process control courses in EMSO simulator. **Education for Chemical Engineers**, [S. l.], v. 18, p. 45–57, 2017. DOI: 10.1016/j.ece.2016.08.002. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ece.2016.08.002>.

PARK, Soo Jin; LEE, Seul Yi. History and structure of carbon fibers. **Springer Series in Materials Science**, [S. l.], v. 210, 2014. DOI: 10.1007/978-94-017-9478-7_1.

PHILIBERT, Cédric. **Producing industrial hydrogen from renewable energy – Analysis - IEA**. 2017. Disponível em: <https://www.iea.org/commentaries/producing-industrial-hydrogen-from-renewable-energy>. Acesso em: 27 set. 2021.

PINILLA, J. L.; MOLINER, R.; SUELVES, I.; LÁZARO, M. J.; ECHEGOYEN, Y.; PALACIOS, J. M. Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 32, n. 18, p. 4821–4829, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.08.013.

PINILLA, J. L.; UTRILLA, R.; KARN, R. K.; SUELVES, I.; LÁZARO, M. J.; MOLINER, R.; GARCÍA, A. B.; ROUZAUD, J. N. High temperature iron-based catalysts for hydrogen and nanostructured carbon production by methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 36, n. 13, p. 7832–7843, 2011. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.184.

PUDUKUDY, Manoj; YAAKOB, Zahira; SHAMSUL, Zubair. Applied Surface Science Direct decomposition of methane over SBA-15 supported Ni, Co and Fe based bimetallic catalysts. **Applied Surface Science**, [S. l.], v. 330, p. 418–430, 2015. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.01.032. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.032>.

QIAN, Jing Xia; CHEN, Tian Wen; ENAKONDA, Linga Reddy; LIU, Da Bin; MIGNANI, Gerard; BASSET, Jean Marie; ZHOU, Lu. Methane decomposition to produce CO_x-free hydrogen and nano-carbon over metal catalysts: A review. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 45, n. 15, p. 7981–8001, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.052. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.01.052>.

QIAN, Jing Xia; ENAKONDA, Linga Reddy; WANG, Wen Ju; GARY, Daniel; DELGALLO, Pascal; BASSET, Jean Marie; LIU, Da Bin; ZHOU, Lu. Optimization of a fluidized bed reactor for methane decomposition over Fe/Al₂O₃ catalysts: Activity and regeneration studies. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 44, n. 60, p. 31700–31711, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.10.058. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.10.058>.

RAFIQUE, Irum; KAUSAR, Ayesha; ANWAR, Zanib; MUHAMMAD, Bakhtiar. Exploration of Epoxy Resins , Hardening Systems and Epoxy / Carbon Nanotube Composite Designed for High Performance Materials : A Review. **Polymer-Plastics Technology and engineering**, [S. l.], v. 55, n. 3, p. 312–333, 2015. DOI: 10.1080/03602559.2015.1070874.

RAHIMPOUR, Fereshteh; ZARGHAMI, Reza; MOSTOUFI, Navid. Effect of distributor on fluidized bed hydrodynamics. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 95, n. 11, p. 2221–2234, 2017. DOI: 10.1002/cjce.22895.

RAHMAN, Ismail M. M.; BEGUM, Zinnat Ara; YAHYA, Seyed; LISAR, Salehi; MOTAFAKKERAZAD, Rouhollah. **Advances in nanotechnology**. [s.l.] : Nova Science Publishers, 2016.

RASTEGARPANAH, Ali; MESHKANI, Fereshteh; REZAEI, Mehran. Thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous nanocrystalline promoted. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 42, n. 26, p. 16476–16488, 2017. a. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.05.044. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.044>.

RASTEGARPANAH, Ali; MESHKANI, Fereshteh; REZAEI, Mehran. CO_x-free hydrogen and carbon nano fibers production by thermocatalytic decomposition of methane over mesoporous MgO · Al₂O₃ nanopowder-supported nickel catalysts. **Fuel**

Processing Technology, [S. l.], v. 167, p. 250–262, 2017. b. DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.07.010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2017.07.010>.

RAUTI, Rossana; MUSTO, Mattia; BOSI, Susanna; PRATO, Maurizio; BALLERINI, Laura. Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells : How far have we come? **Carbon**, [S. l.], v. 143, p. 430–446, 2019. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.11.026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2018.11.026>.

RODRÍGUEZ-REINOSO, Francisco. the role of carbon materials in the heterogeneous catalysis. **Carbon**, [S. l.], v. 36, n. 3, p. 159–175, 1998. Disponível em: <https://pdf.sciencedirectassets.com/271508/1-s2.0-S0008622300X0036X/1-s2.0-S0008622397001735/main.pdf?X-Amz-Security-Token=IQoJb3JpZ2luX2VjEFsaCXVzLWVhc3QtMSJHMEUCIH7oMiBpGkqy7zN4XBW88JblWyJRZLuPhHwa6560TSJAiEAvCHRgUVpJRuRTg4%2FTun3L6vd6sYsQ4%2B8hI5%2BtO>. Acesso em: 29 set. 2021.

RODUNER, Emil. Size matters : why nanomaterials are different. **Chemical Society Review**, [S. l.], v. 35, p. 583–592, 2006. DOI: 10.1039/b502142c.

SHAH, Naresh; MA, Shankang; WANG, Yuguo; HUFFMAN, Gerald P. Semi-continuous hydrogen production from catalytic methane decomposition using a fluidized-bed reactor. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 32, n. 15 SPEC. ISS., p. 3315–3319, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.04.040.

SILVA, Juliana Alves; SANTOS, João Batista Oliveira; TORRES, Daniel; PINILLA, José Luis; SUELVES, Isabel. Natural Fe-based catalysts for the production of hydrogen and carbon nanomaterials via methane decomposition. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 46, n. 71, p. 35137–35148, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.08.065.

SOARES, R. de P.; SECCHI, A. R. EMSO: A New Environment for Modelling, Simulation and Optimisation. **European Symposium on Computer Aided Process Engineering**, [S. l.], p. 947–952, 2003. DOI: 10.1016/S1570-7946(05)80110-5. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1570794605801105>.

SRILATHA, K.; BHAGAWAN, D.; KUMAR, S. Shiva; HIMABINDU, V. Sustainable

fuel production by thermocatalytic decomposition of methane e A review. **South African Journal of Chemical Engineering**, [S. l.], v. 24, n. July, p. 156–167, 2017. DOI: 10.1016/j.sajce.2017.10.002. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2017.10.002>.

TAKENAKA, Sakae; KOBAYASHI, Shoji; OGIHARA, Hitoshi; OTSUKA, Kiyoshi. Ni/SiO₂ catalyst effective for methane decomposition into hydrogen and carbon nanofiber. **Journal of Catalysis**, [S. l.], v. 217, n. 1, p. 79–87, 2003. DOI: 10.1016/S0021-9517(02)00185-9.

TANG, Lianguang; YAMAGUCHI, Doki; BURKE, Nick; TRIMM, David; CHIANG, Ken. Methane decomposition over ceria modified iron catalysts. **Catalysis Communications**, [S. l.], v. 11, n. 15, p. 1215–1219, 2010. DOI: 10.1016/j.catcom.2010.07.004. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2010.07.004>.

THOMSON, William. On the Equilibrium of Vapour at a Curved Surface of Liquid. **Proceedings of the Royal Society of**, [S. l.], p. 63–68, 1869.

TOMMEY; D., R. Gaseous Fluidization of Solid Particles. **Chem. Eng. Progr.**, [S. l.], p. 220–226, 1952. Disponível em: <http://ci.nii.ac.jp/naid/10003395427/en/>. Acesso em: 30 set. 2021.

TOPLER, Johannes; LEHMANN, Jochen. **Hydrogen and Fuel Cell. Technologies and Market Perspectives**. [s.l.] : Springer, 2015.

VENUGOPAL, A.; NAVEEN KUMAR, S.; ASHOK, J.; HARI PRASAD, D.; DURGA KUMARI, V.; PRASAD, K. B. S.; SUBRAHMANYAM, M. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over Ni / SiO₂. **International Journal of Hydrogen Energy**, [S. l.], v. 32, p. 1782–1788, 2007. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2007.01.007.

VOLDER, F. L. De; VANSWEEVELT, Rob; WAGNER, Patrick; REYNAERTS, Dominiek; HOOFF, Chris Van; HART, A. John. Hierarchical Carbon Nanowire Microarchitectures Made by Plasma-Assisted Pyrolysis of Photoresist. **ACS nano**, [S. l.], v. 5, n. 8, p. 6593–6600, 2011.

VOLDER, Michael F. L. De; TAWFICK, Sameh H.; BAUGHMAN, Ray H.; HART, A. John. Carbon Nanotubes : Present and Future Commercial Applications. **Science**, [S. l.], v. 339, p. 535–540, 2013.

WANG, M. J.; REZNEK, S. A.; MAHMUD, K.; KUTSOVSKY, Y. Carbon Black. *In: Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology.*, 2003.

WILBOURN, J.; PARTENSKY, C.; MORGAN, W. G. IARC evaluates printing processes and printing inks, carbon black and some nitro compounds. **Scandinavian Journal of Work, Environment and Health**, [S. l.], v. 22, n. 2, p. 154–156, 1996.

YANG, Wen-Ching. **Handbook of Fluidization and Fluid-Particle Systems**. 1. ed. [s.l.: s.n.]. Disponível em: https://www.perlego.com/book/1974730/handbook-of-fluidization-and-fluidparticle-systems-pdf?utm_source=google&utm_medium=cpc&gclid=Cj0KCQjwwNWKBhDAARIsAJ8HkhfRn0_LoCAPv-ddGHIEVu-Da2KCiorfLL_kL8GhvGv8cOHJGbi0EJ8aAsB0EALw_wcB. Acesso em: 30 set. 2021.

ZEIN, Sharif Hussein Sharif; MOHAMED, Abdul Rahman; SAI, P. Sesa Talpa. Kinetic studies on catalytic decomposition of methane to hydrogen and carbon over Ni/TiO₂ catalyst. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S. l.], v. 43, n. 16, p. 4864–4870, 2004. DOI: 10.1021/ie034208f.

ZHAI, Pei; ISAACS, Jacqueline A.; ECKELMAN, Matthew J. Net energy benefits of carbon nanotube applications. **Applied Energy**, [S. l.], v. 173, p. 624–634, 2016. DOI: 10.1016/j.apenergy.2016.04.001. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.04.001>.

ZHENG, B.; LI, Y.; LIU, J. CVD synthesis and purification of single-walled carbon nanotubes on aerogel-supported catalyst. **Applied Physics a materials Science & processing**, [S. l.], v. 348, p. 345–348, 2002.

ZHOU, Chenyang; DONG, Liang; ZHAO, Yuemin; FAN, Xuchen. Studies on Bed Density in a Gas-Vibro Fluidized Bed for Coal Cleaning. **ACS Omega**, [S. l.], v. 4, n. 7, p. 12817–12826, 2019. DOI: 10.1021/acsomega.9b01892.

APÊNDICE A

Código utilizado para a implementação do modelo no EMSO:

```
using "types";
```

```
FlowSheet Leito_fluidizado_TG_Henrique
```

PARAMETERS

```
R          as Real (Brief="constante dos gases ideais", Unit='kJ/kmol/K',  
Default=8.314426);
```

```
pi         as Real (Brief="pi", Default=3.14159265);
```

```
MH2       as Real (Brief="massa molar do hidrogenio", Unit='g/mol',  
Default=2.01568);
```

```
Mc        as Real (Brief="massa molar do carbono", Unit='g/mol',  
Default=12.0107);
```

```
g         as Real(Brief="gravidade", Unit='m/s^2', Default=9.81);
```

```
MCH4 as Real (Brief="mm do metano",Unit='g/mol',Default=16.04);
```

```
Mme      as Real(Brief="massa molar do metal", Unit='g/mol');
```

```
mc       as Real(Brief="massa de catalisador",Unit='g');
```

```
ep       as Real (Brief="fracao de mudanca de volume entre conv completa  
e sem conv");
```

```
U        as Real (Brief="velocidade do gas fluidizado", Unit='m/s',  
Lower=0);
```


c0 as Real (Brief="concentracao de metano na entrada",
 Unit='mol/m³', Lower=0);

Umf as Real (Brief="velocidade de minima fluidizacao", Unit='m/s',
 Lower=0);

Vc as Real (Brief="volume da particula de catalisador", Unit='m³',
 Lower=0);

db0 as Real (Brief="diamtro da bolha logo acima do
 distri",Unit='m',Lower=0);

Hmf as Real (Brief="Altura do leito empacotado",Unit='m',Lower=0);

pb as Real (Brief="densidade do leito", Unit='g/m³',Lower=0);

pc as Real (Brief="densidade do cat",Unit='g/m³',Lower=0);

Se as Real (Brief="area externa total",Unit='m²',Lower=0);

DCH4 as Real (Brief="difusividade do metano", Unit='m²/s',Lower=0);

epmf as Real (Brief="fracao de vazios em mim fluidizacao",Lower=0);

k01 as Real (Brief="fator de freq do cat",Unit='m³/m²/s',Lower=0);

k02 as Real (Brief="fator de freq do carbono
 depositado",Unit='m³/m²/s',Lower=0);

E1 as Real (Brief="energia de ativacao do
 cat",Unit='J/mol',Lower=0);

E2 as Real (Brief="energia de ativacao do carb
 depo",Unit='J/mol',Lower=0);

dp as Real(Brief="diamtro medio do poro",Unit='m',Lower=0);

dc as Real (Brief="diametro da particula de cat",Unit='m',Lower=0);

T as Real (Brief="Temperatura",Unit='K',Lower=0);

v as Real (Brief="viscosidade cinematica",Unit='m²/s',Lower=0);

mi as Real (Brief="viscosidade dinamica", Unit='kg/m/s',Lower=0);

Mi as Real(Brief="mm do inerte",Unit='g/mol');
 yCH4 as Real (Brief="fracao de metano na entrada",Lower=0);
 pg as Real (Brief="densidade media do gas",
 Unit='kg/m^3',Lower=0);
 a as Real(Brief="area especifica do cat",Unit='m^2/g',Lower=0);
 tau as Real (Brief="fator de tortuosidade da particula",Lower=0);
 B as Real (Brief="excesso de velocidade de fluidizacao");
 Dr as Real (Brief="diametro do leito", Unit='m', Lower=0);
 epc as Real (Brief="fator de porosidade da particula",Lower=0);
 hcd as Real (Brief="espessura do carbono
 depositado",Unit='m',Lower=0);
 ka as Real (Brief="constante de atrito do carbono", Unit='1/m',
 Lower=0);
 Nc as Integer (Brief="numero de particulasde catalisador",Lower=0);
 Scd as Real (Brief="area ocupada por carbono por massa de
 carbono",Unit='m^2/g', Lower=0);
 yme as Real (Brief="razao massica de cobre no cat",Unit='g/g', Lower=0);

SET

#condicoes de operacao

U=0.029*2*'m/s';

Hmf=0.12*'m';

Dr=0.027*'m';

T=1073*'K';

DCH4=0.0002*'m^2/s';

$$\mu_i = 42.5 \cdot 10^{-6} \cdot \text{N/m}^2 \cdot \text{s};$$

$$M_i = 2 \cdot 14.0067 \cdot \text{g/mol}; \text{ \#Nitrogenio}$$

$$y_{\text{CH}_4} = 0.05;$$

$$c_0 = 0.568 \cdot y_{\text{CH}_4} / 0.05 \cdot \text{mol/m}^3;$$

$$\rho_g = 0.178 \cdot \text{kg/m}^3; \text{ \#Muradov, 2005}$$

\#Propriedades do catalisador

$$M_{\text{me}} = 63.543 \cdot \text{g/mol}; \text{ \#cobre}$$

$$\rho_c = 20 \cdot 10^5 \cdot \text{g/m}^3;$$

$$\rho_b = 8.6 \cdot 10^5 \cdot \text{g/m}^3;$$

$$a = 100 \cdot \text{m}^2/\text{g};$$

$$d_c = 3.5 \cdot 10^{-4} \cdot \text{m};$$

$$\epsilon_{\text{pc}} = 0.6;$$

$$\tau = 3;$$

$$d_p = 10 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m};$$

$$U_{\text{mf}} = 0.029 \cdot \text{m/s};$$

$$\epsilon_{\text{pmf}} = 0.57; \text{ \#} 1 - 0.356 \cdot (\log(d_c \cdot 10^6 / \text{m}) - 1);$$

$$y_{\text{me}} = 0.084 \cdot \text{g/g};$$

$$k_{01} = 3.6 \cdot \text{m}^3/\text{m}^2/\text{s};$$

$$E_1 = 1.55 \cdot 10^5 \cdot \text{J/mol};$$

\#Propriedade das particulas de carbono

$$S_{\text{cd}} = a \cdot M_{\text{me}} / y_{\text{me}} / M_{\text{c}};$$

$$h_{\text{cdf}} = 0.335 \cdot 10^{-9} \cdot \text{m};$$

$$k_a = 0.01 \cdot 1/m;$$

$$k_{O_2} = 7 \cdot m^3/m^2/s;$$

$$E_2 = 200000 \cdot J/mol;$$

$$\#m_c = 60 \cdot g;$$

#"Volume da partícula"

$$V_c = \pi/6 \cdot (d_c)^3;$$

#"numero de partículas"

$$N_c = \pi \cdot D_r^2/4 \cdot H_{mf} \cdot p_b/V_c/p_c;$$

$$\#N_c = m_c/p_c/V_c;$$

#"densidade do leito"

$$\#p_b = (N_c \cdot V_c \cdot p_c + (\pi \cdot D_r^2/4 \cdot H_{mf} - N_c \cdot V_c) \cdot p_g) / (\pi \cdot D_r^2/4 \cdot H_{mf});$$

#"epsilon, fracao d vol 100 e 0;"

$$\epsilon_p = (1 + y_{CH_4})/1;$$

#"excesso de velocidade de fluidizacao"

$$B = (U - U_{mf})/U;$$

#"diametro mim da bolha por Rahimpour"

$$d_{b0} = 3.77/g \cdot (U - U_{mf})^2;$$

#"Supondo q a Se \tilde{A} a da esfera"

$Se = \pi \cdot d_c^2 \cdot y_{me}$;

#"viscosidade"

$v = \mu_i / \rho_g$;

VARIABLES

X as fraction (Brief="Conversao");

Xbe as positive (Brief="indice de troca de gas entre a bolha e a fase densa");

Da as positive (Brief="numero de Damkohler");

PH2 as flow_mass (Brief="taxa de producao de hidrogenio");

Pc as flow_mass (Brief="taxa de producao de carbono");

cb as conc_mol (Brief="concentracao de metano na bolha");

Ec as flow_mass (Brief="taxa de abrasão do carbono");

wec as mass (Brief="quantidade de carbono depositado na sup ext");

kep as frequency (Brief="constante de reacao aparente na sup ext por volume");

ce as conc_mol (Brief="concentracao do metano na fase densa");

wic as mass (Brief="quantidade de carbono depositado na sup int");

kip as frequency (Brief="constante de reacao aparente na sup int por volume");

Se1 as area (Brief="area externa ativa");

Si1 as Real (Brief="area interna ativa",Unit='m^2');

H as length (Brief="Altura do leito");

Kbe as frequency (Brief="coeficiente medio de troca de gases ente a bolha e a fase densa");

Ubr as velocity (Brief="Velocidade da bolha isolada");
 Ub as velocity (Brief="Velocidade da bolha");
 xas as length (Brief="distancia acima do distr corresp a db*");
 dbas as length (Brief="diamtro efetivo da bolha em x*");
 Kbc as frequency (Brief="coeficiente de troca entre a bolha e a nuvem");
 Kce as frequency (Brief="coef de troca entre a fase densa e a nuvem");
 kp as frequency (Brief="cte de reacao aparente por volume de cat");
 k1 as flux_vol (Brief="cte cinetica intrinseca da superficie do cat");
 k2 as flux_vol (Brief="cte cinetica intrinseca da sup do carbono");
 Si2 as area (Brief="area interna com carbono depositado");
 Se2 as area (Brief="area externa com carbono depositado");
 ni as fraction (Brief="fator de efetividade da particula de cat");
 Th as positive (Brief="numero de Thiele");
 D as diffusivity (Brief="difusividade media do metano");
 Deff as diffusivity (Brief="difusividade no bulk");
 Dk as diffusivity (Brief="difusividade de Knudsen do metano");
 kg as velocity (Brief="coef de troca de massa fora da particula");
 dbm as length (Brief="diametro max da bolha");
 Si as area (Brief="area interna total");

EQUATIONS

"concentracao do metano na fase densa" #Hidrodinamica

$$ce*(1-B*\exp(-Xbe)+0.5*ep*X*(1-\exp(-Xbe))+Da)=c0*(1-B*\exp(-Xbe)+0.5*ep*X*(1-\exp(-Xbe)));$$

"concentracao do metano na bolha"

$$cb=ce+(c0-ce)*\exp(-Xbe*xas/H);$$

"Indice de troca de gas entre as fase densa e as bolhas"

$$Xbe*Ub=Kbe*H;$$

"ConversÃo"

$$X*(ep*(1+ep)*(1-\exp(-Xbe)))=-(((1+ep)*(1-B*\exp(-Xbe))+Da*(1+ep*\exp(-Xbe)))+\sqrt{(((1+ep)*(1-B*\exp(-Xbe))+Da*(1+ep*\exp(-Xbe)))^2+2*ep*Da*(1+ep)*(1-\exp(-Xbe)))*(1-B*\exp(-Xbe))});$$

"Producao de H2"

$$PH2=MH2*\pi*Dr^2/4*U*c0*X;$$

"Producao de carbono"

$$Pc=Mc*\pi*Dr^2/4*U*c0*X;$$

"taxa de abrasão de carbono, o q sai pelo atrito"

$$Ec=ka*(U*(1+0.5*ep*X)-Umf)*wec*Nc;$$

"variacão de carbono na sup externa"

$$\text{diff}(wec)=kep*ce*\sqrt{c}*Mc-ka*(U*(1+0.5*ep*X)-Umf)*wec;$$

"variação de carbono na sup interna"

$$\text{diff}(w_{ic}) = k_{ip} * c_e * V_c * M_c;$$

"variação de área externa"

$$\text{diff}(S_{e1}) = -S_{cd} * (k_{ep} * c_e * V_c * M_c - k_a * (U * (1 + 0.5 * \epsilon_p * X) - U_{mf}) * w_{ec});$$

"variação de área interna"

$$\text{diff}(S_{i1}) = -S_{cd} * (k_{ip} * c_e * V_c * M_c);$$

"Altura do leito"

$$H * U_{br} = H_{mf} * (U_{br} + (U * (1 + 0.5 * X * \epsilon_p) - U_{mf}));$$

"Distância aima do distribuidor correspondendo ao diâmetro da bolha"

$$x_{as} = 0.4 / 0.5 * H;$$

"Diâmetro da bolha em x* (x_{as})"

$$d_{bas} = d_{bm} - (d_{bm} - d_{b0}) * \exp(-0.3 * x_{as} / D_r);$$

"Vel de subida das bolhas isoladas"

$$U_{br} = 0.771 * \sqrt{g * d_{bas}} * 1.2 * \exp(-1.45 * d_{bas} / D_r);$$

"Vel das bolhas"

$$U_b = U * (1 + 0.5 * \epsilon_p * X) - U_{mf} + U_{br};$$

"coef de troca entre a bolha e fase densa"

$$K_{be} \cdot (K_{ce} + K_{bc}) = K_{ce} \cdot K_{bc};$$

"coef de troca entre a nuvem e a bolha"

$$K_{bc} \cdot d_{bas}^{5/4} \cdot d_{bas} = 4.5 \cdot U_{mf} \cdot d_{bas}^{5/4} + 5.85 \cdot D_{CH4}^{0.5} \cdot g^{1/4} \cdot d_{bas};$$

"coef de troca entre a nuvem e a fase densa"

$$K_{ce} = 6.77 \cdot \sqrt{D_{CH4} \cdot \epsilon_{pmf} \cdot U_b / d_{bas}^3};$$

"numero de Damkohler"

$$D_a \cdot U \cdot \rho_c = k_p \cdot \rho_b \cdot H_{mf};$$

"constante de reacao aparente por volume de particula"

$$k_p \cdot (V_c \cdot (k_1 \cdot (S_{i1} \cdot n_i + S_{e1}) + k_2 \cdot (S_{i2} \cdot n_i + S_{e2})) + V_c \cdot k_g \cdot S_e) = k_g \cdot S_e \cdot ((k_1 \cdot (S_{i1} \cdot n_i + S_{e1}) + k_2 \cdot (S_{i2} \cdot n_i + S_{e2})));$$

"cte cinetica intrinseca do cat"

$$k_1 = k_{01} \cdot \exp(-E_1/R/T);$$

"cte cinetica intrinseca do carbono depositado"

$$k_2 = k_{02} \cdot \exp(-E_2/R/T);$$

"eficiencia da particula do catalisador"

$$n_i \cdot (3 \cdot Th^2) = (3 \cdot Th \cdot \coth(3 \cdot Th) - 1);$$

"numero de Thiele"

$$Th \cdot \sqrt{V_c \cdot D} = dc / 6 \cdot \sqrt{(k_1 \cdot Si_1 + k_2 \cdot Si_2)};$$

"Difusividade media de Knudsen"

$$D \cdot (Deff + Dk) = Dk \cdot Deff;$$

"Difusividade de Knudsen no bulk"

$$Deff \cdot \tau = DCH_4 \cdot \epsilon_{pc};$$

"Difusividade de Knudsen dentro da particula"

$$\tau \cdot Dk \cdot \sqrt{(MCH_4 / 'g/mol')} \cdot Si = 485 \cdot 'm/s' \cdot \epsilon_{pc} \cdot (dp \cdot Si - 2 \cdot wic \cdot Scd \cdot hcd) \cdot \sqrt{(T \cdot '1/K')};$$

"Numero de Sherwood"

$$dc \cdot kg \cdot \sqrt{(v \cdot \epsilon_{pmf})} = 2 \cdot \epsilon_{pmf} \cdot DCH_4 \cdot \sqrt{(v \cdot \epsilon_{pmf})} + 0.69 \cdot \sqrt{(Umf \cdot dc)} \cdot (v)^{(1/3)} \cdot DCH_4^{(2/3)};$$

"constante de reacao na sup ext"

$$(kg \cdot Se) \cdot (k_1 \cdot Se_1 + k_2 \cdot Se_2) \cdot ((k_1 \cdot Se_1 + k_2 \cdot Se_2) \cdot kg \cdot Se) = kep \cdot (V_c \cdot (k_1 \cdot Se_1 + k_2 \cdot Se_2) \cdot ((k_1 \cdot Se_1 + k_2 \cdot Se_2) \cdot kg \cdot Se) + V_c \cdot kg \cdot Se \cdot ((k_1 \cdot Se_1 + k_2 \cdot Se_2) \cdot kg \cdot Se) + (k_1 \cdot Si_1 + k_2 \cdot Si_2) \cdot ni \cdot V_c \cdot kg \cdot Se \cdot (k_1 \cdot Se_1 + k_2 \cdot Se_2));$$

"constante de reacao na sup int"

$$kip*(Vc*((k1*Si1+k2*Si2)*ni)*((k1*Si1+k2*Si2)*ni*kg*Se)+Vc*(kg*Se)*((k1*Si1+k2*Si2)*ni*kg*Se)+(k1*Si1+k2*Si2)*ni*Vc*(kg*Se)*((k1*Si1+k2*Si2)*ni))=(kg*Se)*((k1*Si1+k2*Si2)*ni)*((k1*Si1+k2*Si2)*ni*kg*Se);$$

"Balanco de area ext"

Se=Se1+Se2;

"Balanco de area int"

Si=Si1+Si2;

"diamtro max da bolha por Daton"

dbm=0.54*(U-Umf)^0.4*H^0.8/g^0.2;

"Decaimento da area interna pela perda obstrucao"

Si=(a*Vc*pc-Se)/100*2.3*10^6*(time*1/s'+43981)^(-0.93); #Lazaro 2008

OPTIONS

TimeStart=00;

TimeStep = 60;

TimeEnd = 6000; #ele para depois que Si chega em 0

TimeUnit = 's';

DAESolver(File ="mebdf",

RelativeAccuracy=1e-8,

AbsoluteAccuracy=1e-8);

INITIAL #necessarios por conta das derivadas

$$wic=0*'g';$$

$$wec=0*'g';$$

$$Se2=0*'m^2';$$

$$Si2=0*'m^2';$$

GUESS #nem todos sÃo necessarios, mas e interessante para ja deixar perto do ponto

$$X=0.7891;$$

$$Xbe=9.5227;$$

$$Da=10.49;$$

$$PH2=0*'g/s';$$

$$cb=0.067*'mol/m^3';$$

$$Ec=0*'g/s';$$

$$wec=0*'g';$$

$$kep=8.52e-5*'1/s';$$

$$ce=6.68e-2*'mol/m^3';$$

$$wic=0*'g';$$

$$kip=11.8*'1/s';$$

$$Se1=3.23e-8*'m^2';$$

$$Si1=0.00448983*'m^2';$$

$$H=0.16*'m';$$

$$Kbe=12.7*'1/s';$$

$$Ubr=0.16*'m/s';$$

Ub=0.212*m/s';
xas=0.127*m';
dbas=0.0145*m';
Kbc=38.1*1/s';
Kce=19.1*1/s';
kp=11.8*1/s';
k1=5.98e-8*m^3/s/m^2';
k2=1.29e-9*m^3/s/m^2';
Si2=0*m^2';
Se2=0*m^2';
ni=0.996;
Th=0.784;
D=6.62e-6*m^2/s';
Def=4e-5*m^2/s';
Dk=7.93e-6*m^2/s';
kg=0.766*m/s';
dbm=1.91e-2*m';

end

APÊNDICE B

Permissões para reprodução:



Thank you for your order!

Dear henrique milanezi,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary

Licensee: henrique milanezi
Order Date: Oct 25, 2021
Order Number: 5176091075536
Publication: Chemical Engineering Journal
Title: Spray-dried Fe/Al₂O₃ as a carbon carrier for CO_x-free hydrogen production via methane cracking in a fluidized bed process
Type of Use: reuse in a thesis/dissertation
Order Ref: 16
Order Total: 0.00 USD

View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>





Thank you for your order!

Dear henrique milanezi,

Thank you for placing your order through Copyright Clearance Center's RightsLink® service.

Order Summary

Licensee: henrique milanezi
Order Date: Oct 26, 2021
Order Number: 5176470108597
Publication: Carbon
Title: Properties and behavior of carbon nanomaterials when interfacing neuronal cells: How far have we come?
Type of Use: reuse in a thesis/dissertation
Order Ref: 7
Order Total: 0.00 USD

View or print complete [details](#) of your order and the publisher's terms and conditions.

Sincerely,

Copyright Clearance Center

Tel: +1-855-239-3415 / +1-978-646-2777
customercare@copyright.com
<https://myaccount.copyright.com>



RightsLink®