

Nº 78

P

P

E

Q

PPEQ - Programa de Pós-
Graduação em Engenharia
Química
CEP. 50640-901 – Cidade
Universitária- Recife - PE
Telefax: 0-xx-81- 21267289



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS
OXIDATIVOS DO GÁS NATURAL

Fábio Adriano do Nascimento

Recife/PE

Agosto/2005

Fábio Adriano do Nascimento Silva

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS DO GÁS
NATURAL**

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Profº Dr. Sérgio Lucena

Profº Dr. Jornandes Dias Silva

Recife
Departamento de Engenharia Química da UFPE
2005

*No principio era o Verbo,
e o verbo estava com Deus,
e o verbo era Deus.
João 1.1*

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado tanta graça, luz e paz de espírito.

A minha querida família e minha noiva Miriam que sempre me ajudaram, tanto nos bons momentos como nas adversidades.

Ao professor Dr. Sérgio Lucena pela sua inestimável orientação, apoio, e dedicação na execução deste trabalho.

Ao professor Dr. Jornandes D. Silva que também muito me orientou na realização deste trabalho, trazendo contribuições de suma importância com suas idéias e seu constante apoio.

A todos os professores e professoras do DEQ-UFPE, especialmente a professora Angeles, minha orientadora na graduação, e professor Nelson Medeiros, coordenador do PPG-EQ/UFPE.

Aos bolsistas do LACO – UFPE, Luís Lima, Luís Cláudio, Jefferson, Antonioni, Jean, Gustavo, Priscila, Emanuella, etc.,.

A meus amigos e amigas da minha turma de mestrado: Ângela, Felipe, Lysandreya, Suênia, Sara, Sidney, Suzana, Jean, Renato, João.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, pelo recurso financeiro.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para realização desta obra, recebam os meus mais sinceros agradecimentos.

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DE PROCESSOS OXIDATIVOS DO
GÁS NATURAL

Fábio Adriano do Nascimento Silva

Dissertação de mestrado apresentada e aprovada no dia 15 de agosto de 2005



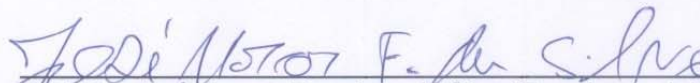
Prof. Dr. Sérgio Lucena (Orientador)



Prof. Dr. Jomandes Dias da Silva (Co-orientador)



Prof. Dr. Frede de Oliveira Carvalho (Examinador Externo)



Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva (Examinador Interno)

Recife, 15 de agosto de 2005

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Modelos matemáticos.....	1
1.2 Perspectivas de Utilização do Gás Natural.....	2
1.3 Objetivos da Pesquisa.....	3
1.4 Organização do Texto.....	3
 2. REVISÃO DA LITERATURA.....	 5
2.1 O Gás Natural.....	5
2.2 História do Gás Natural No Mundo.....	5
2.3 Reservas de Gás Natural	8
2.4 Processo de Conversão do Gás Natural.....	10
2.5 Processos Oxidativos do Gás Natural.....	12
2.6 Oxidação Parcial Catalítica do Metano (CPOM).....	12
2.6.1 Análise Termodinâmica.....	16
2.7 Oxidação Parcial Não-Catalítica do Metano (NCPOM).....	17
2.8 Oxidação Parcial Direta do Metano para Metanol.....	20
2.9 Reforma Auto-térmica.....	22
2.10. Reatores Químicos.....	24
2.10.1 Seleção do Reator para Processos Oxidativos.....	24
2.10.2 Reatores de Leito Fixo.....	25
2.10.3 Reatores Para a Produção de Gás de Síntese.....	30
2.11 Métodos Numéricos.....	35

3. MODELAGEM DOS REATORES.....	36
3.1 Modelagem dos reatores para a produção de Gás de síntese e metanol.....	36
3.2 Cinética das reações para a produção de gás de síntese.....	40
3.3 Cinética das reações para a produção de metanol.....	43
 4.METODOLOGIA.....	 45
4.1 Simulação dinâmica.....	45
4.2 Diferenças Finitas.....	46
4.3 Procedimento de Solução.....	48
4.5 Método das Aproximações Sucessivas.....	52
 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 53
5.1 Efeito da temperatura durante a Oxidação Parcial.....	53
5.2 Efeito da Adição de H ₂ O.....	58
5.3 Efeito da Diminuição de Pressão.....	60
5.4 Tempo de Reação	62
5.5 Síntese do Metanol.....	63
5.5.1 Efeito da Pressão.....	63
5.5.2 Efeito da Temperatura.....	67
 6. CONCLUSÕES	 71
6.1 Modelo Reator A	71

6. 2 Modelo Reator B	72
6. 3 Modelo Reator C	72
6.4 Sugestões.....	73
 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	74
 APÊNDICE.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Parâmetros adotados nas simulações (REATOR A).....	81
Tabela 2. Parâmetros adotados nas simulações (REATOR B).....	82
Tabela 3. Parâmetros adotados nas simulações (REATOR C).....	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Distribuição das Reservas Mundiais de Petróleo	09
Figura 2.2 - Distribuição das Reservas Mundiais de gás Natural	09
Figura 2.3. Rotas químicas do gás natural (Zaman, 1999)	10
Figura 2.4. Esquema de Reator de NCPOM	18
Figura 2.5. Diagrama de blocos do processo de oxidação parcial não catalítica para a produção de hidrogênio (Peña <i>et al.</i> 1996)	19
Figura 2.6. Reformador auto-térmico (Peña <i>et al.</i> , 1996)	22
Figura 2.7. Reator adiabático de leito fixo (Andrigo, 1999)	26
Figura 2.8. Reator adiabático de leito fixo com pequeno leito catalítico (Andrigo, 1999)	28
Figura 2.9 Diagrama esquemático do HIWAR	31
Figura 2.10 Gerador adiabático de gás de síntese	32
Figura 2.11. Ilustração do processo cíclico proposto para produção do gás de síntese com geração de oxigênio <i>in situ</i>	34
Figura 4.1. Malha de diferenças finitas.....	48
Figura 5.1. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à T=673K e Pt=25.33	54
Figura 5.2. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à T=673K e Pt=25.33	54
Figura 5.3. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à T=873K e Pt=25.33.....	55
Figura 5.4. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à T=973K e Pt=25.33 utilizando o modelo A.....	56
Figura 5.4b. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à T=973K e Pt=25.33, utilizando o modelo B.....	57
Figura 5.5. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à T=1073K e Pt=25.33.....	58
Figura 5.5b. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à T=1073K e Pt=25.33 utilizando o modelo B.....	58

Figura 5.6. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073K$ e $P_t=25.33$	59
Figura 5.7. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073K$ e $P_t=25.33$	60
Figura 5.8. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073K$ e $P_t=15.33$	61
Figura 5.9. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073K$ e $P_t=5.33$	61
Figura 5.10. Fração molar de metanol durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar.....	64
Figura 5.11. Fração molar de dióxido de carbono durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar.....	65
Figura 5.12. Fração molar de hidrogênio durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar.....	65
Figura 5.13. Fração molar de hidrogênio durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar.....	67
Figura 5.14. Fração molar de monóxido de carbono durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar.....	67
Figura 5.15. Fração molar de metanol durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e $555K$	68
Figura 5.16. Fração molar de dióxido de carbono durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e $555K$	68
Figura 5.17. Fração molar de dióxido de carbono durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e $555K$	69
Figura 5.18. Fração molar de água durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e $555K$	69
Figura 5.19. Fração molar de monóxido de carbono durante a síntese do.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

A	Fator de frequência [mol/g-cat.s.Pa ²]
CDM	Reforma do metano com dióxido de carbono
C _i	Concentração do componente <i>i</i> [mol/m ³]
CPOM	Oxidação parcial catalítica do metano
D	Diâmetro [m]
Def, Dea	Difusividade efetiva do componente <i>i</i> [m ² . s ⁻¹]
D _{i,B}	Difusividade molecular do gás <i>i</i> na presença de ar [m ² /s]
D _{i,K}	Difusividade de Knudsen [m ² s ⁻¹]
E	Energia de ativação [kJ/mol]
k	Constante de reação [mol/kg.s]
K _i	Constante de adsorção do componente <i>i</i> [bar ⁻¹]
L	Comprimento do leito [m]
R	Raio do reator (m)
Φ	Diâmetro do reator (m)
M	Peso molecular [g/mol]
NC POM	Oxidação parcial não catalítica do metano
p	Pressão parcial [bar]
Pe	Numero de Peclet
Pe	Número de Peclet
POM	Oxidação parcial do metano
POR	Reforma por oxidação parcial
r	Raio do poro de catalisador [m]
k	Taxa de reação [mol/kg.s]

SRM	Reforma com vapor d'água
<i>Syngas</i>	gás de síntese
t	Coordenada temporal [s]
T	Temperatura [K]
u,v	Velocidade do fluxo gasoso ms^{-1}
w	Fator de amortecimento
y	Fração molar dos componentes na fase gasosa
z	Coordenada espacial [m]

LETRAS GREGAS

Γ	Tortuosidade
ε	Fração de vazios do leito catalítico
η	Fator de efetividade
θ	Tempo adimensionalizado
ρ_s	Densidade da partícula [kg/m^3]
ν	Coeficiente estequiométrico do reagente
λ	Difusividade térmica
ξ	Variável espacial discretizada

SUBCRITOS

i,j	Componente da fase gasosa $i=\text{CH}_4, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2,$ CH_3OH
-------	--

<i>k</i>	Reação química
<i>in</i>	condição de entrada
<i>ea</i>	efetiva
<i>G</i>	fase gasosa
<i>s</i>	fase sólida

RESUMO

Simulações computacionais em regime transiente foram realizadas a fim de se estudar a oxidação parcial para a produção de gás de síntese e obtenção do metanol via gás de síntese em reatores de leito fixo catalítico. Os modelos matemáticos dinâmicos propostos para os reatores, formaram conjuntos de equações diferenciais parciais que foram solucionados através de técnicas numéricas implementadas no Software Matlab 6.5,. Dois dos modelos simulados foram resolvidos diretamente com a utilização do esquema de diferenças finitas explícito. Enquanto que o terceiro modelo, foi discretizado pelo método das diferenças finitas formando um sistema de equações algébricas não lineares que foi solucionado pelo método de aproximações sucessivas. Os resultados obtidos puderam evidenciar detalhes do mecanismo de oxidação parcial, que seriam difíceis de se verificar experimentalmente e são relatados na literatura por serem de grande importância para o projeto destes reatores.

PALAVRAS-CHAVE: oxidação parcial, simulação, metano, gás de síntese, metanol.

ABSTRACT

Computational simulations in transient regimen had been carried through in order to study the partial oxidation for the synthesis gas production and attainment of methanol saw gas of synthesis in reactors of catalytic fixed bed. The considered dynamic mathematical models for the reactors had formed sets of partial distinguishing equations that had been solved through implemented numerical techniques in Software Matlab 6,5. Two of the simulated models had been directly resolved with the use of the method of finite differences explicit. While that the third model, have been discretizing by the method of the finite differences forming a system of not linear algebraic equations that was solved by the method of successive approaches. The results had been able to evidence details of the mechanism of partial oxidation that would be difficult of if verifying experimentally and are told in literature for being of great importance for the project of these reactors.

KEYWORDS: partial oxidation, simulation, methane, synthesis gas, methanol.

1. INTRODUÇÃO

1.1 MODELOS MATEMÁTICOS

Os Modelos são desenvolvidos a fim de representar o comportamento atual de um sistema. O grau de complexidade de um modelo depende dos objetivos da simulação, estes podem ser: projeto, controle e otimização e *scale-up*. Nas ciências é necessário abstrair-se da complexidade do mundo real e em seu lugar substituir uma situação mais ou menos idealizada que seja mais simples de se analisar (Levenspiel, 2002).

É bastante importante dizer que não é possível haver engenharia sem modelos matemáticos. São eles que tornam possível o projeto e a otimização de novas unidades. Sem os modelos estaríamos eternamente condenados a repetir aquelas coisas que deram certo ou a desperdiçarmos tempo e dinheiro fazendo milhares de tentativas para descobrir qual delas é a melhor. Sem um modelo, não seríamos capazes responder como um sistema responde a uma perturbação ou saber como a modificação de uma variável pode alterar as demais (Pinto & Lage, 2001).

O conceito de modelagem de reatores, pode ser descrito como uma forma de traduzir dados existentes e previsões usuais para novas condições. Tais previsões podem envolver:

- i) melhor entendimento do sistema, o qual pode indicar para melhoramentos no projeto;
- ii) previsões para a dinâmica do sistema com o objetivo de controle de processos;

- iii) otimização das condições de operação do estado estacionário;
- iv) análise do efeito de diferentes matérias-primas, catalisadores e condições de reação na distribuição do produto;
- v) *scale-up* a partir de uma planta piloto.

No processo de modelagem é assumido que há uma relação verdadeira entre as variáveis de saída e todas as variáveis de entrada do processo.

A grande maioria dos processos da indústria química ou indústria do refino do petróleo é baseada em reação catalíticas em reatores de leito fixo, fluidizado ou reatores de leito transportado (Froment, 1986).

1.2 PERSPECTIVAS DE UTILIZAÇÃO DO GÁS NATURAL

As grandes reservas de gás natural e o importante aumento do número de leis de proteção ao meio ambiente, têm sido enfatizados nas pesquisas de conversão do gás natural como alimentação de processos químicos e conversão para combustível líquido. Com o aumento da produção e a disponibilidade de gás natural na região Nordeste do Brasil estão sendo criadas condições para o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações para o seu consumo.

A oxidação parcial do metano é um processo alternativo de conversão do gás natural, a tecnologia atual de conversão continua sendo a reforma com vapor d'água, porém a oxidação parcial, bem como outros processos alternativos estão recebendo crescente atenção principalmente por questões econômicas, visto que a reforma com vapor d'água é uma tecnologia dominada do ponto de vista técnico.

No entanto, os processos alternativos ainda estão sendo aperfeiçoados e em alguns muitos casos não existem aplicações industriais, por questões de viabilidade técnica e econômica. Desta forma, os processos alternativos de um modo geral, necessitam de estudos consistentes, simulações e avaliações técnico-econômicas que minimizem suas limitações e possibilitem uma ampla utilização destes processos.

1.3 OBJETIVOS DA PESQUISA

O objetivo desta pesquisa é de modelar e simular computacionalmente processos oxidativos do gás natural para produção de gás de síntese e metanol. A oxidação parcial é um dos processos de conversão do gás natural que é potencialmente muito atrativo, mas que ainda necessita de estudos para a implementação de unidades industriais com condições seguras de operação. O presente trabalho faz parte do Projeto Rede 02 aprovado no edital CT-PETRO pelo Prof. Sérgio Lucena, o qual é intitulado como “Simulação e Controle Avançado para Sistemas de Produção de Gás de Síntese e Metanol a Partir do Gás Natural”.

1.4 ORGANIZAÇÃO DO TEXTO

O capítulo 2 deste trabalho, trata-se de uma breve revisão da bibliografia onde é apresentada uma visão panorâmica sobre gás natural e os processos de conversão oxidativa do gás natural para gás de síntese e metanol, incluindo a reforma auto-térmica por ser uma combinação de oxidação parcial com reforma com vapor d'água. Finalizando com alguns aspectos de modelos inovadores de reatores da literatura e aspectos teóricos de reatores de leito fixo catalítico. O capítulo 3 trata dos modelos de reatores de leito fixo simulados e aspectos cinéticos para a produção de gás de síntese e metanol. O capítulo 4 trata da metodologia adotada para resoluções dos sistemas de equações diferenciais geradas pelos balanços de massa. No capítulo 5 os resultados e discussões dos resultados obtidos são discutidos. O capítulo 6 aborda as conclusões das simulações e perspectivas para possíveis futuros trabalhos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O GÁS NATURAL

O gás natural é uma mistura de hidrocarbonetos e não-hidrocarbonetos encontrados em formações geológicas no interior da superfície da terra. Metano é o principal constituinte, porém a mistura ainda pode conter, em menor proporção, hidrocarbonetos mais pesados como etano, metano, propano, butano, pentano e gases tais como: dióxido de carbono, nitrogênio, sulfeto de hidrogênio e vários mercaptans.

2.2 HISTÓRIA DO GÁS NATURAL NO MUNDO

Registros antigos mostram que a descoberta do gás natural ocorreu no Irã entre 6000 e 2000 a.C e que, na Pérsia, utilizavam o combustível para manter aceso o "fogo eterno", símbolo de adoração de uma das seitas locais. O GN já era conhecido na China desde 900AC, mas foi em 211 AC que o país começou a extrair a matéria-prima com o objetivo de secar pedras de sal. Utilizavam varas de bambu para retirar o GN de poços com profundidade aproximada de 1000 metros.

Na Europa, o gás natural só foi descoberto em 1659, não despertando interesse por causa da grande aceitação do gás resultante do carvão carbonizado (*town gas*), que foi o primeiro combustível responsável pela iluminação de casas e ruas desde 1790. Já nos Estados Unidos, o primeiro gasoduto com fins comerciais entrou em operação na cidade de Fredonia, no

Estado de Nova York, em 1821, fornecendo energia aos consumidores para iluminação e preparação de alimentos.

O gás natural passou a ser utilizado em maior escala na Europa no final do século XIX, devido a invenção do queimador Bunsen, em 1885 - que misturava ar com gás natural -, e a criação de um gasoduto à prova de vazamentos, em 1890. Mesmo assim, as técnicas de construção eram modestas e os gasodutos tinham no máximo 160 km de extensão, impedindo o transporte de grandes volumes a longas distâncias, e, conseqüentemente, reduzindo a participação do GN no desenvolvimento industrial, marcado pela presença de óleo e carvão.

No final de 1930, os avanços na tecnologia de construção de gasodutos viabilizaram o transporte do GN para longos percursos. O mercado industrial do gás natural era relativamente pequeno até a II Guerra Mundial, quando então o GN tornou-se extremamente disponível. Entre 1927 e 1931, já existiam mais de 10 linhas de transmissão de grande porte nos Estados Unidos, mas sem alcance interestadual. A descoberta de vastas reservas também contribuiu para reduzir o preço do GN, que o tornou uma opção mais atraente que o "*town gas*".

O progresso de construções pós-guerra durou até o ano de 1960 e foi responsável pela instalação de milhares de quilômetros de dutos, proporcionado pelos avanços em metalurgia, técnicas de soldagem e construção de tubos. Desde então, o gás natural passou a ser utilizado em grande escala por vários países, devido às inúmeras vantagens econômicas e ambientais.

As perspectivas atuais de utilização do GN são extremamente positivas,

já que a demanda por combustíveis não poluentes para a indústria, comércio e transportes, bem como, para geração termelétrica aumenta expressivamente (www.gasenergia.com.br).

A utilização do Gás Natural no Brasil começou modestamente por volta de 1940, com as descobertas de óleo e gás na Bahia, atendendo a indústrias localizadas no Recôncavo Baiano. Depois de alguns anos, as bacias do Recôncavo, Sergipe e Alagoas eram destinadas quase em sua totalidade para a fabricação de insumos industriais e combustíveis para a refinaria Landulfo Alves e o Pólo Petroquímico de Camaçari. O grande marco do GN ocorreu com a exploração da Bacia de Campos, no Estado do Rio de Janeiro, na década de 80. O desenvolvimento da bacia proporcionou um aumento no uso da matéria-prima, elevando em 2,7% a participação do GN na matriz energética nacional.

O Governo Federal tem como meta elevar a participação do GN dos atuais 3% para 12% até 2010. Para isso, diversos esforços estão sendo feitos, como a privatização do setor elétrico e a promulgação da lei 9.478, que, entre outras determinações, redefiniu a política energética nacional e instituiu o Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) e a Agência Nacional do Petróleo (ANP).

O término do gasoduto Bolívia-Brasil representa um grande avanço no fornecimento de gás natural no país, com capacidade máxima de transportar até 30 milhões m³ diariamente. A implantação de 56 usinas do Programa Prioritário de Termelétricidade 2000-2003, do Ministério de Minas e Energia, também contribuirá para o crescimento da oferta de energia, assegurando o fornecimento aproximado de 20 mil MW a várias regiões do território nacional. Além disso, alguns projetos já estão em estudo para a exploração da Bacia do

Solimões, na região Norte do país. (www.gasenergia.com.br).

2.3 RESERVAS DE GÁS NATURAL

A diversificação das fontes de origem é uma característica especial do gás natural quando comparado a outros energéticos. Enquanto as reservas mundiais de petróleo estão concentradas no Oriente Médio (64%), como pode ser visto na Figura 1, as reservas mundiais de gás natural são mais distribuídas ao redor do mundo, como pode ser visto na Figura 2. As reservas de gás natural comprovadas do mundo atualmente ultrapassam 5.000 trilhões de pés cúbicos, que é o suficiente para satisfazer um terço do total da demanda de óleo mundial por 35 anos (www.brasilnews.com.br). As reservas brasileiras de gás natural são de 7,8 trilhões de pés cúbicos (Tcf) (www.bp.com).

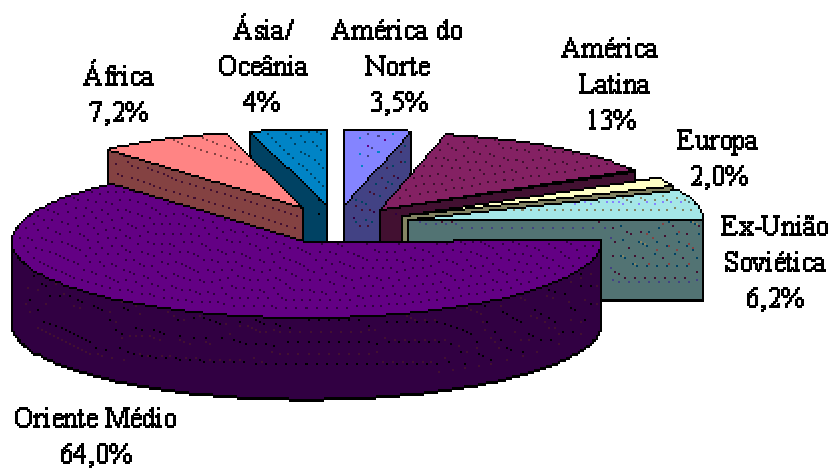


Figura 2.1 - Distribuição das Reservas Mundiais de Petróleo (ANP)

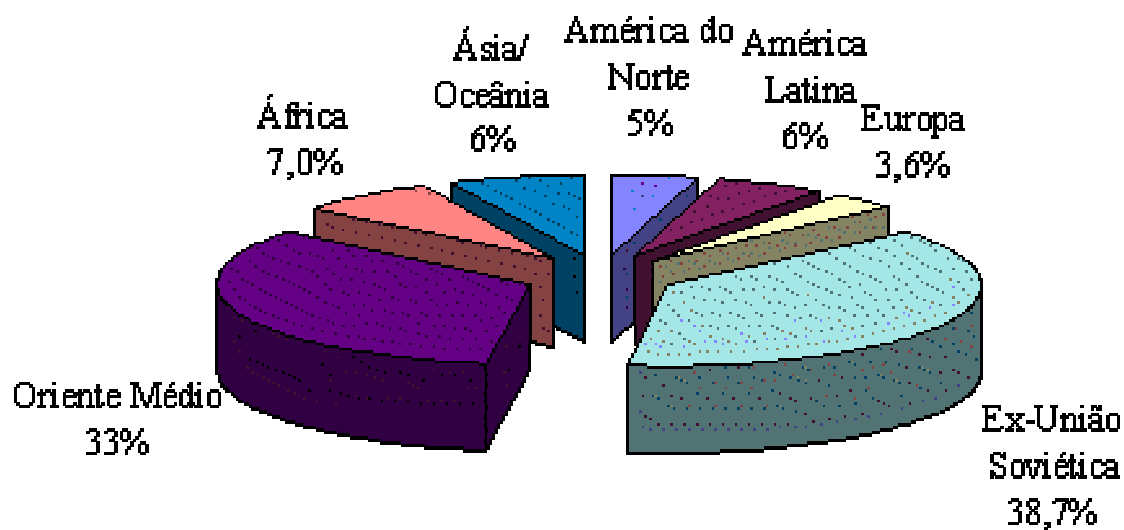


Figura 2.2 - Distribuição das Reservas Mundiais de Gás natural (ANP)

2.4 PROCESSO DE CONVERSÃO DO GÁS NATURAL

O gás natural, um dos materiais básicos da indústria petroquímica, é submetido a conversões visando à produção de matérias de maior valor agregado. Os processos de conversão de gás natural em outros produtos químicos, podem ser divididos em dois tipos: processos de conversão direta e processos de conversão indireta. Os processos de conversão direta utilizam catalisadores e rotas de síntese específicas para transformar quimicamente as moléculas de metano, o principal constituinte do gás natural, em substâncias mais complexas e de maior peso molecular.

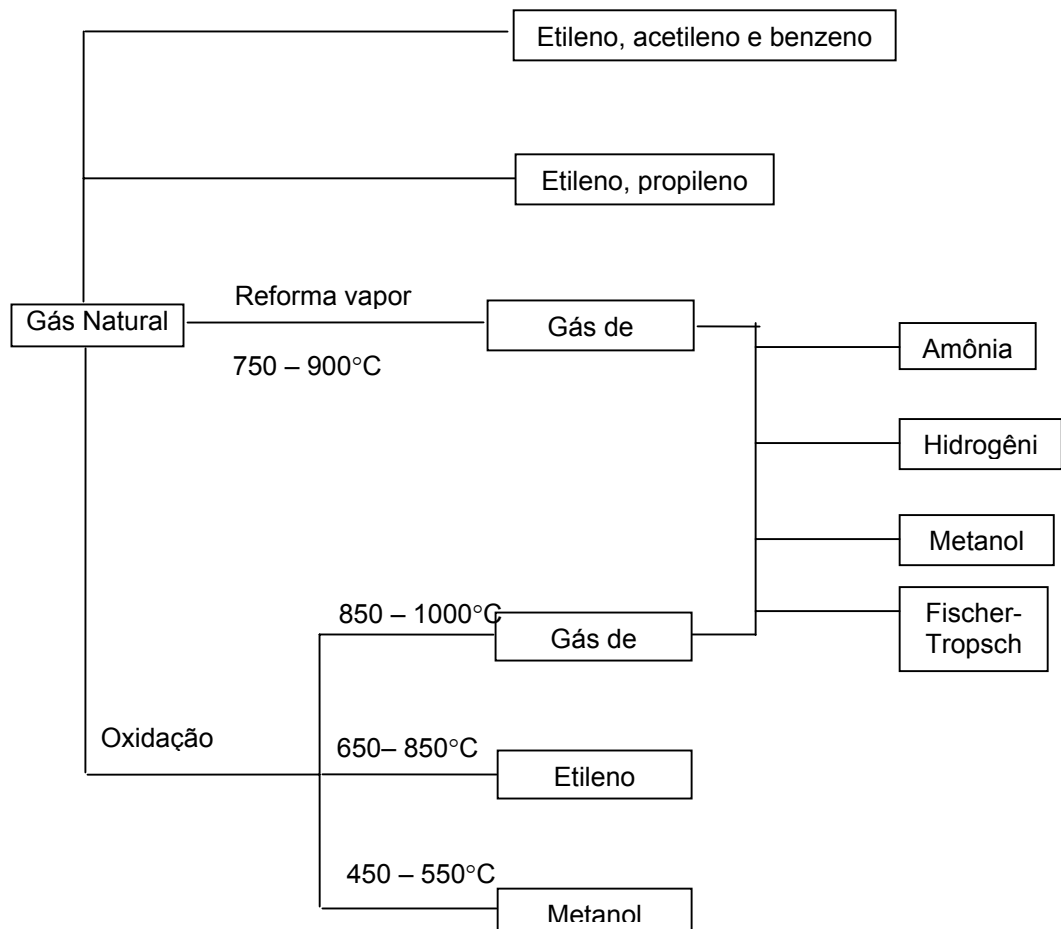


Figura 2.3. Rotas químicas do gás natural (Zaman, 1999)

Os produtos líquidos que podem ser obtidos incluem os álcoois (principalmente o metanol), as olefinas e os aromáticos. Entretanto, devido a alta estabilidade da molécula de metano surgem várias dificuldades para a sua conversão. Sendo assim, os esforços de pesquisa e desenvolvimento dos processos de conversão direta visam a melhoria dos catalisadores, na elucidação dos mecanismos de reação e no desenvolvimento de novos equipamentos. A conversão direta ainda se encontra em um estágio inicial de pesquisa. Ao contrário dos processos de conversão direta, a rota indireta é tecnicamente mais fácil. Os processos envolvidos estão mais bem estudados e já existem diversas plantas piloto e comerciais em operação. Os processos de conversão indireta são caracterizados por uma etapa preliminar de transformação do gás natural em gás de síntese (mistura de monóxido de carbono - CO e hidrogênio- H_2). Após ser produzido, o gás de síntese pode ser convertido em hidrocarbonetos líquidos através do processo Fischer-Tropsch (FT) ou GTL.

Em geral há três processos para produção de gás de síntese, Reforma a vapor (SRM), reforma com dióxido de carbono (CDR) e processos oxidativos do metano. Além disso, diferentes combinações deste processo podem ser feitas, com objetivo de obter redução de custos e maior produção de gás de síntese.

2.5 PROCESSOS OXIDATIVOS DO GÁS NATURAL

De maneira geral, a maioria dos processos de conversão do gás natural em produtos químicos de maior valor agregado, sofrem a influência de vários fatores, tais como: alta temperatura de operação, formação de coque, baixa seletividade e baixa conversão. Além disso, existem dificuldades na operação que requer rápido esfriamento e não são energeticamente eficientes. Há três processos de conversão oxidativa do gás natural de particular interesse: oxidação parcial para metanol, oxidação parcial para gás de síntese e acoplamento oxidativo para etileno. Estes processos apesar de serem teoricamente atrativos, industrialmente não obtiveram o sucesso esperado devido aos seguintes fatores: Catalisador efetivo não foi aplicado, não foi desenvolvido reatores com configurações adequadas, ocorrência de altas temperaturas de operação, ausência de condições de segurança satisfatória (Jasimuz, 1999).

2.6 OXIDAÇÃO PARCIAL CATALÍTICA DO METANO (CPOM)

A reforma por oxidação parcial catalítica (CPOM) é um processo moderadamente exotérmico que possibilita a obtenção do gás de síntese com razão de aproximadamente 2 de H_2/CO , a qual é adequada para síntese do metanol, amônia e Fischer-Tropsch.

Na década de 1930 foram realizadas as primeiras investigações acerca da CPOM, porém com o aumento da razão $CH_4:O_2$ ou pelo aumento da temperatura

utilizada ocorria uma inevitável formação de carbono no metal catalítico. Além disso, havia problemas de separação e risco de explosões. Então a CPOM, tornou-se virtualmente ignorada por 50 anos. Até que na década de 1990, uma crise no setor de petróleo fez renascer o interesse na conversão de metano, Green *et al.*(1990) registraram que alguns metais nobres eram capazes de catalisar o metano com pouca ou nenhuma deposição de carbono. Esta observação renovou o interesse industrial e acadêmico na conversão do metano a gás de síntese por oxidação parcial.

A reação do CH₄ com O₂, fornece principalmente CO, CO₂, H₂O e H₂ a composição do produto dependerá da temperatura, pressão, composição de alimentação gasosa e fatores cinéticos. As principais reações que ocorrem durante a oxidação parcial são:



O primeiro experimento laboratorial de CPOM foi realizado por Prettre e seus cooperadores que utilizaram catalisador contendo 10% de Ni e razão de CH₄:O₂=2:1 à pressão atmosférica e temperatura entre: 1000-1170K. Os perfis de temperatura ao longo do reator sugeriam a ocorrência de uma reação exotérmica

inicialmente seguida de um estágio endotérmico. O processo exotérmico ocorre apenas na entrada do leito catalítico e foi atribuído a oxidação completa de 25% do CH_4 alimentado. O qual consumia 100% do O_2 na alimentação de acordo com a equação 2.1.

O subsequente processo endotérmico foi explicado com base na reforma do CH_4 não reagido com a vapor d'água e/ou dióxido de carbono produzido e reação de *water-gas-shift*. De acordo com as equações 2.4, 2.5 e 2.6 respectivamente (Peña *et. al.*, 1996).

O mecanismo da reação de oxidação ainda é discutido. Vários autores afirmam que alguns catalisadores promovem a oxidação seletiva do metano para monóxido de carbono e hidrogênio diretamente (rota direta). Contudo, outros afirmam que o gás de síntese é o produto da combustão sequencial e reforma do metano (rota indireta). A elucidação do mecanismo da reação é de vital importância pra o projeto de processos industriais (Looij *et al.*, 1997). A teoria do mecanismo sequencial foi proposta por Prettre e seus cooperadores em 1946. Contudo não há provas suficientes para concluir que todo oxigênio é completamente consumido no primeiro estágio.

Ao contrário da teoria da rota indireta, alguns pesquisadores acreditam que o mecanismo global depende do catalisador utilizado no processo, estes podem ser divididos em 3 grupos. Catalisadores no primeiro grupo são aqueles que guiam as reações para combustão completa seguido pela reforma vapor e dióxido de carbono. Esta é a mesma teoria dos dois estágios. O segundo grupo de catalisadores só podem catalisar a combustão completa sem existência de reforma no ultimo estágio (Peña *et. al.*, 1996).

O último grupo pode catalisar as reações diretamente para produzir gás de síntese.

Análises econômicas da POR para produção de metanol, indicaram que a energia requerida é 10-15% menor que a SRM e o capital investido poderia ser reduzido de 25-30%. Um estudo econômico similar que comparou a reforma vapor com a POM para geração de hidrogênio para produção de células combustíveis também mostraram que o consumo de combustível por unidade de syngas gerado poderia ser reduzido de 12 - 20% relativamente a reforma vapor. Consequentemente o tamanho dos reatores deveriam ser menores, reduzindo assim o custo por aproximadamente 30%. Benefícios adicionais podem ainda ser encontrados na operação. Além disso, este processo pode também ser combinado com a reforma vapor ou CO_2 para alcançar uma razão desejada de H_2/CO ou reforma auto-térmica. Desta forma, a oxidação parcial do metano chama a atenção tanto da sociedade acadêmica quanto da industrial (Zhu *et al.*, 2001).

Há duas maneiras de reformar o metano para gás de síntese pela POR, i.e., reforma catalítica e não-catalítica. Como antes mencionado, os estudos de POR iniciaram nos anos 1930. Contudo, estas pesquisas virtualmente pararam por conta de deposição inevitável de carbono no catalisador. A crise do óleo ocorrida nos anos 90 fez com que aumentasse o número de pesquisas de conversão do gás natural.

A oxidação parcial catalítica do metano (CPOM), pode ser realizada em vários tipos de reatores. A maioria dos estudos prévios da CPOM a partir de foram feitas em leito fixo ou em catalisadores de monólito. Em princípio, apesar de sua exotermia moderada, foi possível observar um elevado

gradiente térmico em reatores de leito fixo devido à alta taxa de reação CPOM que pode originar em áreas de alta temperatura no leito de catalisador, o que causa uma interferência na precisão dos dados experimentais. Altas temperaturas causam a desativação do catalisador, através da deposição de carbono, um problema freqüente do leito fixo. O reator de leito fluidizado é a princípio um dispositivo satisfatório para controlar o processo de desativação (Ji *et al.*, 2001).

A maioria dos estudos sobre CPOM foram realizados em microreatores de leito fixo de quartzo. Uma das vantagens da oxidação parcial com relação a reforma com vapor d'água, é a possibilidade de operação a altas pressões e temperaturas. Contudo, a exotermicidade global do processo permite a operação adiabática, em vaso refratários que evitam problemas metalúrgicos (Groote & Froment, 1996).

2.6.1 ANÁLISE TERMODINÂMICA

A análise termodinâmica indica que a conversão de gás de síntese é fortemente dependente da razão inicial de O_2/CH_4 . A razão ótima diminui com o aumento da temperatura e se aproxima de 0.5 à temperatura maior que 1073K. A conversão de gás de síntese também aumenta com a temperatura porém com diminuição da pressão. Desta forma, as condições ótimas de operação seriam: 0.5 O_2/CH_4 , 1473K e 1atm.

O efeito da temperatura é bastante significativo na conversão de CO e H₂, a baixas temperaturas, CH₄ não pode ser completamente convertido. Contudo a altas temperaturas a reação de oxidação parcial domina e a conversão de CO e H₂ é favorecida. Cálculos sugerem que expressivas aplicações de oxidação parcial requerem temperaturas de operação maiores que 1073K (Zhu *et al.* 2001).

2.7 OXIDAÇÃO PARCIAL NÃO-CATALÍTICA DO METANO (NCPOM)

Esta rota de manufatura de gás de síntese foi desenvolvida pela Shell em 1950. No entanto, o primeiro trabalho sobre a NCPOM foi realizado em 1946 (Bharadwaj. S.S; Schmidt, L.D, 1995). A oxidação é exotérmica e procede na fase gasosa via reações radicais com a chama do queimador (Fig.1). Este processo, praticado pela Texaco e Shell, ocorre a altas pressões e temperaturas, a fim de combater a formação de coque é requerida temperatura acima de 1400⁰C e razão de O₂/CH₄ igual a 70% (Rostrup-Nielsen,1993).



Neste processo, uma mistura de gás natural e oxigênio é pré-aquecida, misturada e submetida a ignição em um queimador especial. Na ausência de catalisador, a temperatura do reator deve ser alta suficiente para alcançar a conversão completa do metano. O Vapor pode ser alimentado para proteger o

queimador contra temperaturas excessivas e para aumentar a razão H_2/CO_2 . Porém, isto não aumenta significativamente a estequiometria (Peña *et al.* 1996).

A oxidação parcial de metano normalmente é acompanhada pela oxidação parcial a monóxido de carbono e formaldeído, e oxidação completa para gás carbônico. As quantidades relativas dessa reação altamente exotérmica são determinadas pelos parâmetros de processo, tais como: temperatura de reator, pressão, composição da alimentação, velocidade espacial, superfície do reator para com a relação de massa (Foulds & Gray, 1995). A conversão de metano é limitada pela concentração da alimentação de O_2 que é mantida baixa para evitar uma mistura explosiva. Os reformadores são constituídos refratário capazes de suportar temperaturas acima de $1400^\circ C$, a pressão de operação é em torno de 30-100atm e O_2 puro é utilizado na alimentação (Liu *et al.*, 1996).

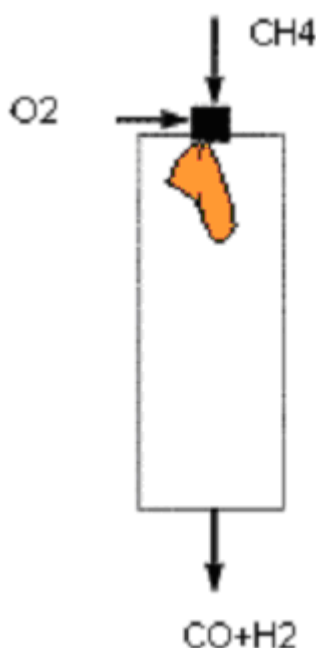


Figura 2.4. Esquema de Reator de NCPOM

A oxidação parcial do metano produz um CO-rico com um número estequiométrico de ~ 1.6 . Apesar de ser abaixo do valor ideal 2, este número estequiométrico representa uma vantagem significativa em cima da reforma com vapor d'água. Isto representa de fato um dos maiores benefícios da oxidação parcial, pois melhora a conversão por passe na síntese do metanol.

A oxidação parcial usualmente requer baixo investimento. Contudo, a instalação de uma cara unidade de separação de ar que libera oxigênio puro é compensada pelo baixo investimento. Contudo, em alguns processos, como na síntese da amônia, e aplicações em células combustíveis, o oxigênio da alimentação não necessita ser puro podendo ser misturado com ar (Lange, 2001)

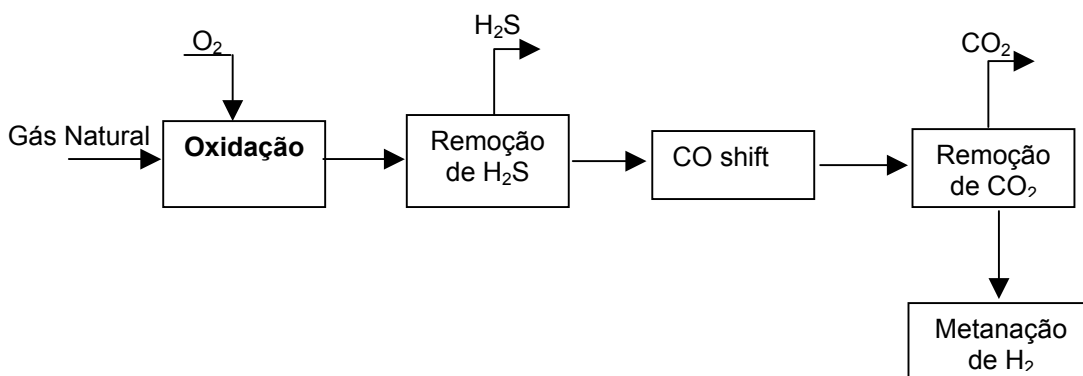


Figura 2.5. Diagrama de blocos do processo de oxidação parcial não catalítica para a produção de hidrogênio (Peña *et al.* 1996)

2.8 OXIDAÇÃO PARCIAL DIRETA DO METANO PARA METANOL

Na década de 1980, muitos esforços foram realizados em diversas partes do mundo a fim de encontrar um combustível substituto à gasolina. Misturas de gasolinas, álcoois e álcool puro foram introduzidas em vários países inclusive o Brasil, que utiliza motores a álcool até hoje. Porém, entre todos os candidatos à substituição da gasolina, o metanol apresenta uma certa vantagem, pois pode ser produzido a partir de uma grande variedade de materiais, tais como: gás natural, carvão, lixo sólido e biomassa (Geser & Hunter, 1985).

O processo de oxidação parcial direta do metano para metanol, é uma das rotas promissoras da resolução de problemas de conversão do gás natural em produtos químicos mais convenientes economicamente.



Este processo é preferível não apenas por obter um produto líquido em apenas um passo, mas também por ser energeticamente mais eficiente. Atroschenko foi o primeiro a investigar a ação catalítica de vários metais óxidos, e registrou que MoO_3 foi um dos melhores catalisadores a elevadas pressões e temperaturas. Finalmente, foi detectado que o metanol formado sofria sucessivas oxidações, este problema foi solucionado com a implantação de dispositivos de rápido resfriamento para evitar a oxidação sucessiva.

A oxidação parcial de hidrocarbonetos, foi estudada ao longo do século passado. O mecanismo e cinéticas para reação de oxidação tem sido elucidados para a combustão completa e a oxidação de *water-gas-shift*. Em 1903 foram identificados os produtos intermediários da oxidação parcial: hidrogênio, monóxido de carbono, formaldeído e ácido fórmico. Apesar de muitos esforços, a princípio não havia nenhuma evidência de metanol como um produto intermediário, até que a reação foi submetida a alta pressão. No ano de 1932 Newitt e Haffner registraram a formação de metanol em altas pressões de oxidação do metano 360 a 393°C e 50 - 150 atm (Norma & Geser, 1985).

Segundo Foster até o ano de 1983, apesar de numerosas pesquisas realizadas em todo mundo a oxidação parcial direta não era justificável economicamente, porém a partir de 1984 Gesser e seus cooperadores puderam provar a viabilidade econômica do processo. Foster tirou importantes conclusões sobre o processo de oxidação parcial direta:

- i) a conversão dos produtos da oxidação parcial não aumentam significativamente com o aumento da pressão acima de 200 atm;
- ii) as reação na fase gasosa devem ser minimizadas pois estas favorecem a formação de formaldeído;
- iii) a adição de cloro à alimentação de hidrocarboneto melhora significativamente a seletividade de catalisadores de Cr_2O_3 .
- iv) a presença de impurezas no metano (como as presentes no gás natural) beneficia a seletividade dos produtos da oxidação parcial.

No processo industrial de conversão do gás natural em metanol, gás natural, oxigênio e reciclo de metano reagem em um reator “*cool flame*” a uma temperatura de 350°C e pressão de aproximadamente 5Mpa. O reator consiste de um número de tubos que são recheados com catalisador ou material inerte, a reação pode ser catalítica ou via radicais livres.

2.9 REFORMA AUTO-TÉRMICA

Reforma auto-térmica é uma combinação de oxidação parcial não-catalítica e reforma com vapor desenvolvida pela Haldor Topsoe em 1950 com a intenção de realizar a reforma em um único reator. O reformador consiste basicamente em um tubo cerâmico, similar ao reformador de queima do oxigênio usado na reforma vapor. As correntes pré-aquecidas de ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, e $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$) são misturadas em um queimador situado no topo do reator onde ocorrem as reações de POM. A reforma vapor final ocorre no leito catalítico abaixo do queimador. O reformador auto-térmico foi originalmente usado para plantas da amônia a fim de maximizar a produção de hidrogênio. Tipicamente, a ATR opera a altas temperaturas aproximadamente 2200K na zona de combustão 1200-1400k na zona catalítica. Estes resultados são obtidos em um baixo consumo de oxigênio ($\text{O}_2/\text{CH}_4=0.55-0.6$), Contudo, com uma certa quantidade de vapor adicional alimentada para eliminar a formação de coque.

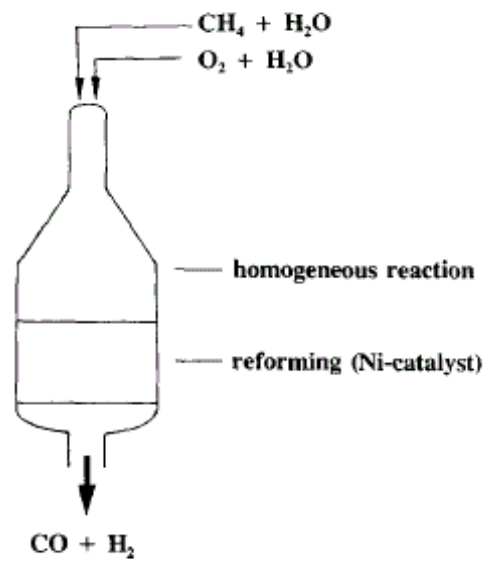


Figura 2.6. Reformador auto-térmico (Peña *et. al.* 1996)

2.10. REATORES QUÍMICOS

A grande maioria dos processos da indústria química ou indústria do refino do petróleo é baseada em reação catalíticas em reatores de leito fixo, fluidizado ou reatores de leito transportado. (Froment, 1986).

Os modelos para reatores de leito-fixo podem ser separados em:

- a) modelos cinéticos → representam o fenômeno intraparticular,
- b) modelos do pellet catalítico → representam a reação no sítio catalítico,
- c) modelo do reator → é a representação do próprio reator,

Geralmente, o modelo cinético é empírico, enquanto os modelos do *pellet* e do reator são obtidos a partir de concepções básicas. A cinética usualmente pode ser obtida a partir de uma unidade experimental ou por registros da literatura. Nos modelos heterogêneos o *pellet* catalítico que representa o fenômeno intraparticular deve ser considerado, ainda que em muitos casos a influência das variáveis da fase *pellet* é expressa em termos de um fator de efetividade. Em todas as circunstâncias, deve-se tentar reduzir a complexidade do modelo do *pellet*, pois o modelo do reator é em si mesmo complicado. E de certa forma, a influência das macro variáveis podem ser estudadas com suficiente acuracidade sem muitos detalhes na descrição da fase *pellet* (Martinez & Pereira, 1985).

2.10.1 SELEÇÃO DE REATORES PARA REAÇÕES OXIDATIVAS

Segundo Zaman (1999), no projeto de reatores para reações oxidativas devem ser levados em conta os seguintes fatores:

- a) Reações muito rápidas;
- c) Necessidade de rápido resfriamento para evitar a reações inversas;
- d) A oxidação completa é termodinamicamente mais favorável.
- e) A reação pode levar a explosões

2.10.2 REATORES DE LEITO FIXO

Esta seção trata de maneira geral os principais modelos de reatores de leito fixo.

Os reatores de leito catalítico são os mais amplamente usados para reações na fase gasosa na produção de produtos químicos em grande escala. Na prática várias configurações de reatores são encontradas. Os modelos de reatores contínuos são classificados como pseudo-homogêneos e heterogêneos.

Nos modelos pseudo-homogêneos não há resistência de transferência de massa e calor. No entanto, o modelo heterogêneo toma as equações da conservação para ambas as fases ocorrendo separadamente.

Os reatores podem operar adiabaticamente com múltiplos leitos adiabáticos ou com troca de calor. Em alguns casos a temperatura na entrada do leito é suficiente para alcançar especificações desejadas para a

performance do reator. Esta operação é denominada auto-térmica, o que oferece benefícios econômicos através da diminuição da energia requerida no processo.

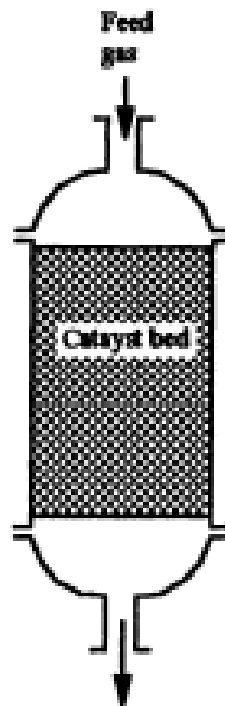


Figura 2.7. Reator adiabático de leito fixo (Andrigo, 1999)

Para reatores adiabáticos, quando os efeitos de convecção de calor e transferência de massa ocorrerem na mesma direção, não é necessário considerar modelos bidimensionais. Caso ocorra um leito adiabático e uma reação levemente exotérmica, o modelo pseudo-homogêneo é adequado para descrever o comportamento deste reator. Os modelos *plug-flow* são satisfatórios para descrever leitos de comprimentos elevados, altas velocidades, baixos efeitos de calor e pequenas dimensões das partículas catalíticas. O número de *Peclet* (Pe) relaciona os fenômenos de dispersão com

convecção em um reator, quando o Pe assume valores elevados o sistema se comporta como *plug-flow*.

$$u \cdot \frac{dC_j}{dz} - \rho_b R_j(C, T) = 0, \quad (2.9)$$

$$u \cdot \frac{dC_j}{dz} \rho_f c_{pf} - \rho_b \cdot \sum (\Delta H) \cdot r_j(C, T) = 0, \quad (2.10)$$

Com condições iniciais:

$$Z = 0, C_j = C_{j0}, T = T_0$$

Quando o sistema reacional é sujeito a um leito de pequeno comprimento, o modelo deve levar em consideração a mistura na direção axial causada pela turbulência devido à presença do recheio. As equações 2.11 e 2.12 correspondem a um modelo pseudo-homogêneo com dispersão na direção axial. Nestes casos, o número de *Peclet* é pequeno, o que faz com que o denominador do termo de 2ª ordem da equação do balanço de massa eq. 3.3 assumam valores maiores que uma unidade. Desta forma, o termo de 2ª ordem da reação já não pode ser desprezado e fazendo parte da equação.

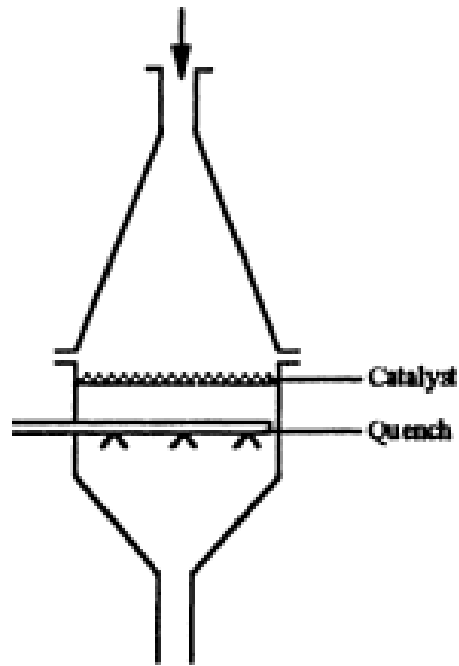


Figura 2.8. Reator adiabático de leito fixo com pequeno leito catalítico (Andrigo, 1999)

$$\varepsilon \cdot D_{\text{eaj}} \cdot \frac{d^2 C_j}{dz^2} - u \cdot \frac{dC_j}{dz} - \rho_b R_j(C, T) = 0, \quad (2.11)$$

$$\lambda_{\text{ea}} \cdot \frac{d^2 T_j}{dz^2} - u \cdot \rho_f \cdot c_{\text{pf}} \frac{dT_j}{dz} - \sum (\Delta H) \cdot r_j(C, T) = 0, \quad (2.12)$$

Em $z=0$

$$-\varepsilon \cdot D_{\text{eaj}} \cdot \frac{dC_j}{dz} = u \cdot (C_{0j} - C_j)$$

$$-\lambda_{\text{ea}} \cdot \frac{dT_j}{dz} = u \cdot \rho_f \cdot c_{\text{pf}} (T_0 - T)$$

Em $Z = L$

$$\frac{dC_j}{dZ} = \frac{dT_j}{dZ} = 0$$

Na ocorrência de reações fortemente exotérmicas o modelo heterogêneo é indicado. Este leva em consideração diferentes condições ocorrendo na superfície do *pellet* e na fase gasosa devido a resistência à transferência de massa e de calor. As equação 2.13 e 2.14 representam o modelo heterogêneo unidimensional.

$$-\varepsilon \cdot D_{\text{eaj}} \frac{d^2 C}{dz^2} + u \cdot \frac{dC}{dz} + k_g \cdot a(C_j - C_{sj}) = 0, \quad (2.13)$$

$$-\lambda_{\text{ea}} \frac{d^2 T}{dz^2} + u \cdot \rho \cdot c_{\text{pg}} \frac{dT}{dz} + h_g \cdot a(T_j - T_{ss}) = 0, \quad (2.14)$$

Em $z=0$

$$-\varepsilon \cdot D_{\text{eaj}} \frac{dC}{dz} = u \cdot (C_{0j} - C_j) = 0,$$

$$-\lambda_{\text{ea}} \frac{dT}{dz} = u \cdot \rho \cdot c_{\text{pg}} (T_0 - T),$$

$$\text{Em } z=L \quad \frac{dC_j}{dz} = \frac{dT}{dz} = 0,$$

Com reações gás-sólido fortemente exotérmicas é recomendável o uso do modelo bidimensional heterogêneo.

$$-\varepsilon \cdot D_{\text{erj}} \left(\frac{\partial^2 C_j}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial C_j}{\partial R} \right) + u \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} + k_{gj} a \cdot (C_j - C_{ssj}) = 0, \quad (2.15)$$

$$\lambda_{er} \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial R^2} + \frac{1}{R} \frac{\partial T}{\partial R} \right) + u \rho_f \frac{\partial T}{\partial Z} - \rho_b \cdot \sum (-\Delta H)_{i r_i} (C, T) = 0 \quad (2.16)$$

$$Z = 0, C_j = 0, T = T_0,$$

$$0 \leq Z \leq L,$$

$$R = (D/2),$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial R} = 0,$$

$$\alpha_w \cdot (T_w - T) = \lambda_{er} \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial R} \right)$$

Considerando a complexidade do modelo, muitas vezes utiliza-se uma expressão simplificada para o *pellet* catalítico (Andrigo 1999).

2.10.3 REATORES PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

A reação de oxidação parcial em reatores convencionais de leito fixo catalítico sofre vários problemas de gerenciamento de calor, pois, grande quantidade de calor é liberada na primeira parte do reator onde a combustão completa ocorre, isto leva à formação de zonas quentes que prejudicam o catalisador e o reator.

Diversos tipos de reatores têm sido utilizados em reações de oxidação parcial, tais como: leito fixo, leito fluidizado, dual-leito, reatores de leito catalítico com mistura, reatores *hot spot* e reatores monolíticos. A fim de

reduzir os efeitos produzidos pelas reações exotérmicas, são desenvolvidos reatores com novas configurações. Piga *et al.* (2000) estudaram a oxidação parcial de metano para gás de síntese em um reator de parede com calor integrado (HIWAR), Figura 2.9. O HIWAR oferece a possibilidade de reduzir drasticamente a magnitude das zonas quentes, através da integração do calor das reações de combustão e as reformas endotérmicas.

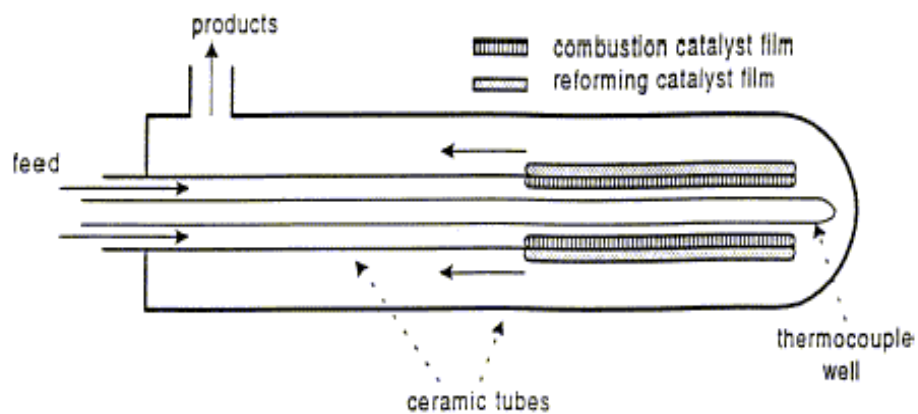


Figura 2.9 Diagrama esquemático do HIWAR

O reator é constituído de um tubo cerâmico não-poroso de alta condutividade térmica, na superfície interna e externa onde o material catalítico é depositado na forma de um filme. O tubo cerâmico é contido em um tubo cerâmico de quartz. A alimentação entra no tubo onde ocorre a combustão do metano. Uma grande quantidade de calor é gerada e transportada através das paredes do tubo, onde ocorrem as reações endotérmicas, absorvendo o calor da combustão. Os experimentos no HIWAR foram realizados com catalisadores de $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ e indicaram uma significativa redução da magnitude das zonas quentes em relação a reatores convencionais, possibilidade de operação em

curtos tempos de contato, com temperaturas aproximadamente uniformes e conversões próximas do equilíbrio termodinâmico.

Blanks *et al.* (1990), desenvolveram um reator para a oxidação parcial catalítica usando gás natural com ar. O reator operou adiabaticamente e auto-termicamente próximo da pressão atmosférica com catalisadores de níquel suportados em alumina a aproximadamente 800°C. O reator consiste de três leitos diferentes. O leito central é a zona de reação e geralmente contém um catalisador comercial de níquel, com temperatura de aproximadamente 800 a 1000°C. As zonas abaixo e acima da zona de reação são zonas de troca de calor e contém materiais inertes. O reator opera em modo não estacionário as direções da alimentação e dos produtos são invertidas periodicamente. Uma planta piloto do reator foi construída com aço carbono. O diâmetro interno do reator foi de 0,57m e o diâmetro total incluindo o isolamento, foi de 1,83m. O comprimento do reator bidirecional foi de 4m, recheados de bolas de alumina em cada zona de troca de calor e 0,5m ao longo da seção de reforma catalítica com níquel. A uma taxa de gás natural de 1400 m³/dia e 4000m³/dia de ar, foi registrado um tempo de residência de 0,25 segundos a 800°C e uma pressão de 200kPa.

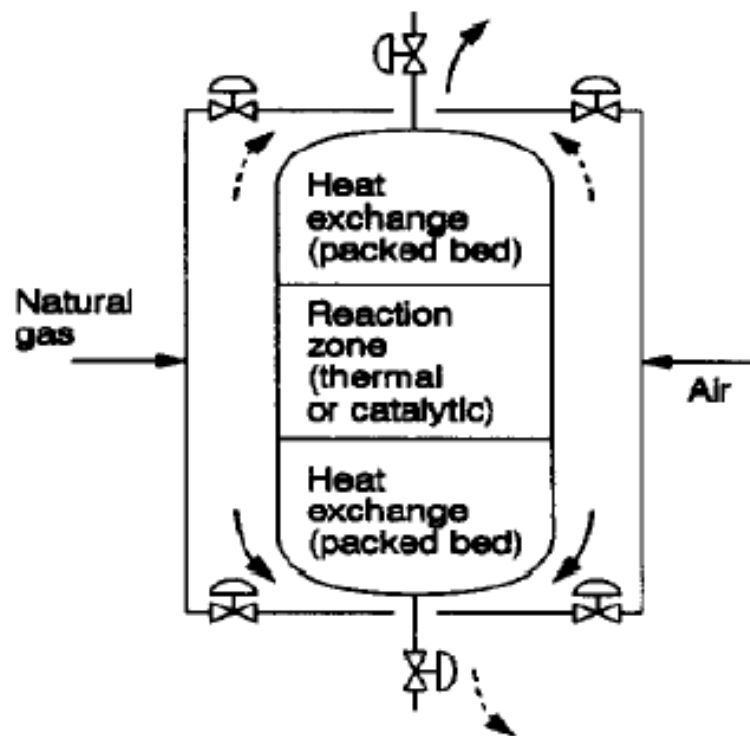


Figura 2.10 Gerador adiabático de gás de síntese

O processo de oxidação parcial apresenta algumas vantagens acima da reforma com vapor d'água: (1) o reator é mais simples e mais barato, (2) o produto apresenta uma razão de H_2/CO mais favorável (3) processo auto-térmico sem necessidade de calor adicional. No entanto, o uso de oxigênio é uma grande desvantagem do processo comparado com a reforma vapor.

Além disso, é importante minimizar o custo da geração do oxigênio, no intuito de minimizar o custo global do processo de oxidação parcial. A fim de eliminar ou reduzir significativamente despesas dispensando uma unidade de separação de ar, métodos econômicos de separação são propostos. Dentre estes, a *oxygen ion transport membrane technology* (ITM). Nesta tecnologia, o reator feito de tubos de membranas cerâmicas densas através do qual os íons

de oxigênio podem ser transportados sob pressão parcial ou gradientes de potencial elétrico através da membrana. Esta membrana é feita de um condutor de óxidos cerâmicos que tem ambos significante íon oxigênio e condutividades elétricas a altas temperaturas. Para a reação de oxidação parcial, ar e metano estão fluindo acima dos dois lados da membrana. Desde que, a membrana é semi-permeável ao oxigênio, oxigênio no ar pode ser transportado através da membrana via condução iônica e alcança o outro lado da membrana para reagir com o metano. O catalisador também pode ser usado no reator membrana para promover a reação de oxidação parcial e aumentar o transporte de oxigênio através da membrana.

Um reator membrana combina as propriedades de separação de uma membrana com o performance de um sistema catalítico. Apesar das vantagens deste processo, há significantes desafios para sua comercialização:

- (1) é difícil de produzir membranas em larga escala,
- (2) falta de experiência na aplicação de reatores membrana em processos industriais,
- (3) o alto custo associado à fabricação de membranas.
- (4) falha no sistema pode resultar em explosões.

Zeng *et al.* (2003) desenvolveram um novo processo de oxidação parcial com separação do ar *in situ* baseado no princípio da separação por adsorção ao invés de membrana. Neste processo são usados materiais capazes de reter oxigênio a altas temperaturas.

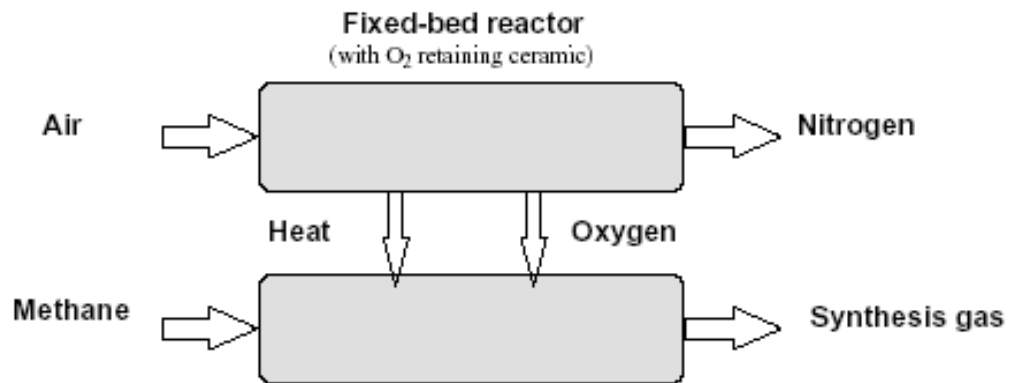


Figura 2.11. Ilustração do processo cíclico proposto para produção do gás de síntese com geração de oxigênio *in situ*.

2.11 MÉTODOS NUMÉRICOS

As equações diferenciais parciais formam a base de muitos dos problemas científicos, a maioria das leis físicas fundamentais são escritas em termos de equações diferenciais parciais. Então é possível encontrar modelagens computacionais de cálculos hidrodinâmicos necessários para projetar aviões, previsão do tempo, fluxo dos fluidos no corpo humano, interações de elementos que constituem um modelo econômico, etc.

Ainda que as EDP's podem ser expressas em múltiplas dimensões, o menor número de ilustrações são dois. Muitas destas equações descrevem muitos aspectos do mundo físico, e tem a forma:

$$a(x,y)\frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial x^2} + 2b(x,y)\frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial x\partial y} + c(x,y)\frac{\partial^2 z(x,y)}{\partial y^2} = F\left[x,y,z,\frac{\partial z}{\partial x},\frac{\partial z}{\partial y}\right]$$

Estas equações são classificadas em 3 grupos distintos:

$[b^2(x,y) - a(x,y)c(x,y)] < 0$ EDP's Elípticas

$[b^2(x,y) - a(x,y)c(x,y)] = 0$ EDP's Parabólicas

$[b^2(x,y) - a(x,y)c(x,y)] > 0$ EDP's Hiperbólicas

(Collins,2003)

Há uma grande quantidade de métodos numéricos para resolver equações diferenciais parciais e sistemas de equações diferenciais parciais, disponíveis na literatura, como por exemplo: método das diferenças finitas, volumes finitos, método das linhas, colocação ortogonal, etc. No capítulo 4 serão discutidos os métodos numéricos utilizados neste trabalho.

3 MODELAGEM DOS REATORES

3.1 MODELAGEM DOS REATORES PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE E METANOL

A produção de gás de síntese e metanol foi estudada utilizando o mesmo modelo de reator. O processo dinâmico foi descrito por um sistema de equações diferenciais parciais acopladas definidos pelo balanço de massa da fase gasosa para os componentes i da fase gasosa, ou seja, metano, oxigênio, hidrogênio, monóxido de carbono, dióxido de carbono e água. No modelo descrito foram levadas as seguintes considerações: a) Os efeitos de transporte de massa intraparticular foram expressos em termos dos fatores de efetividade das reações, não é necessário acoplar a equação da partícula ao modelo proposto; b) fator de efetividade constante ao longo do leito catalítico, é assumido que a variação do fator de efetividade é desprezível com a temperatura; c) mistura perfeita na direção radial do reator, esta hipótese poderia ser negligenciada pois Pe nas equações do sistema assumiram valores elevados; d) operação isotérmica, assumindo que o processo global é levemente isotérmico; e) perfil de velocidade constante ao longo do leito, a perda de carga é desprezível ao longo do leito;

Equação da continuidade para o componente i fase gasosa

$$\frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial t} = Def_i \frac{\partial^2 y_{G,i}(z,t)}{\partial z^2} - v \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial z} + \frac{\rho_s}{C_{G,0} \cdot \varepsilon} (1 - \varepsilon) \cdot \eta_k \cdot v_{i,k} \cdot R_k(z,t) \quad (3.1)$$

Condições de Contorno:

$$\text{Em } z=0 \quad y_{G,i[z=0^+]} - \frac{\text{Def}_i}{v} \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial z} = y_{in,i}$$

$$\text{Em } z=L \quad \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial z} = 0$$

$$t=0 \quad \forall z \quad y_{G,i}(z) = y_{G,i}^0(z)$$

A fim de se evitar problemas com unidades foram introduzidas variáveis adimensionalizadas.

$$\xi = \frac{z}{L},$$

$$\theta = \frac{v \cdot t}{L}$$

A aproximação por operadores diferenciais fornece:

$$\partial^2 \xi = \frac{\partial^2 z}{L^2}$$

$$\partial \theta = \frac{v \cdot \partial t}{L}$$

Agora a equação (3.1) pode ser expressa em termos dos novos operadores:

$$\begin{aligned} \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \theta} = & \frac{\text{Def}_i}{v \cdot L} \frac{\partial y_{G,i}^2(z,t)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi} + \dots \\ & + \frac{\rho_s}{C_{G,0} \cdot \varepsilon \cdot v} \cdot L \cdot (1 - \varepsilon) \cdot \eta_k \cdot v_{i,k} \cdot R_k(z,t) \end{aligned} \quad (3.2)$$

Onde:

$$\frac{1}{Pe_i} = \frac{Def_i}{v \cdot L}$$

$$e \quad Da = \frac{\rho_s}{C_{G,0} \cdot \varepsilon \cdot v} L \cdot (1 - \varepsilon)$$

Logo a equação do balanço de massa para cada componente da fase gasosa será dada por:

$$\frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \theta} = \frac{1}{Pe_i} \frac{\partial^2 y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi^2} - \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi} + Da \cdot \eta_k \cdot v_{i,k} \cdot R_k(z,t) \quad (3.3)$$

Condições de contorno

Em $\xi = 0$

$$y_{G,i[z=0^+]} - \frac{Def_i}{v \cdot L} \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi} = y_{in,i}$$

Em $\xi = 1$

$$Def_i \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi} = 0$$

Condição inicial

$$\theta = 0 \quad \forall z \quad y_{G,i}(z) = y_{G,i}^0(z)$$

Os coeficientes de difusão efetiva foram avaliados levando-se em consideração a difusividade de Knudsen, difusividade molecular e admitindo o comportamento de gás ideal da fase gasosa, os valores dos coeficientes de difusão efetiva foram calculados com as seguintes relações:

A difusividade molecular foi calculada a partir da correlação de Chapman-Enskog:

$$D_{iB} = \frac{0,001858 \cdot T^{\frac{3}{2}}}{P \cdot \sigma_{AB}^2 \cdot \Omega_D} \cdot \left(\frac{1}{M_i} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Difusividade de Knudsen

$$D_{i,K} = 97 \cdot \varphi \cdot \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.5)$$

Difusividade efetiva

$$\frac{1}{D_{ef,i}} = \frac{\varepsilon}{\Gamma} \left(\frac{1}{D_{i,K}} + \frac{1}{D_{iB}} \right) \quad (3.6)$$

A partir de um dado valor de difusividade, há uma relações matemáticas que prevêem novos valores para as difusividades. Logo, as novas difusividades moleculares e Knudsen serão dados por:

$$D_{iB}(T_2, P_2) = D_{iB}(T_1, P_1) \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1.75} \quad (3.7)$$

$$D_{ik}(T_2) = D_{ik}(T_1) \left(\frac{T_2}{T_1} \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

3.2 CINÉTICA DAS REAÇÕES PARA A PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

A acuracidade das equações cinéticas é um elemento extremamente importante na segurança do projeto de reatores. Os dados cinéticos contribuem para um melhor entendimento do mecanismo das reações. De acordo com

Dissanayake e seus cooperadores, existem três zonas distintas no reator de oxidação parcial do metano em catalisadores de Ni/Al₂O₃. Na primeira zona, há uma fase de Ni/Al₂O₃ com moderada atividade para combustão total a CO₂ e H₂O. Na segunda zona, o catalisador consiste em NiO e Al₂O₃ tendo elevada atividade para a combustão total. E finalmente, na ultima a presença de níquel metálico favorece a produção de CO e H₂ (Froment, 1986).

Vários pesquisadores têm publicado equações para taxa cinética para as reações de reforma, dentre estes, destaca-se o modelo de taxa de reação proposto por Xu e Froment. Alguns pesquisadores analisaram-nas e concluindo que estas são as mais gerais e representativas, Soliman *et al.* (1998) utilizaram esta cinética para simulação de reforma vapor em plantas industriais e encontrou um ajuste coerente entre o resultado do modelo e os dados da planta em operação. Atualmente, a reforma oxidativa (ou oxidação parcial) do metano tem recebido crescente atenção, vários pesquisadores têm investigado os mecanismos reacionais. Dissanayake *et al.* (1991) examinaram o estado da oxidação e composição da fase catalítica em função da posição axial do leito, seus resultados asseguram que no mecanismo da reforma oxidativa do metano a combustão ocorre primeiro, seguida pela reforma vapor e reforma do dióxido de carbono e reação de water-gas-shift Ji *et al.* (2001) , o conjunto de reações é dado por:





As taxas de reação a seguir foram propostas por Xu e Froment e são baseadas na cinética de adsorção de Langmuir-Hinshelwood:

$$r_I = \frac{k_{1a} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4^{\text{ox}}} \cdot p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2^{\text{ox}}} \cdot p_{\text{O}_2})^2} + \frac{k_{1b} \cdot p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CH}_4^{\text{ox}}} \cdot p_{\text{CH}_4} + K_{\text{O}_2^{\text{ox}}} \cdot p_{\text{O}_2})}$$

$$\text{den} = (1 + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2})$$

$$r_{II} = \frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2.5} \cdot (p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2}^3 \cdot p_{\text{CO}}/K_1) \cdot \text{den}^2}$$

$$r_{III} = k_3/p_{\text{H}_2} \cdot (p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}} - p_{\text{H}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}/K_2) \cdot \text{den}^2$$

$$r_{IV} = k_4/p_{\text{H}_2}^{3.5} \cdot (p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - p_{\text{H}_2}^4 \cdot p_{\text{CO}_2}/K_3) \cdot \text{den}^2$$

As taxas de reação para cada componente são encontradas a partir da soma da contribuição de cada elemento na reação k (Smet *et al.* 2001).

$$R_{\text{CH}_4} = -1 \cdot (r_I + r_{II} + r_{IV})$$

$$R_{\text{O}_2} = -2 \cdot (r_I)$$

$$R_{\text{CO}_2} = (r_I + r_{III} - r_{IV})$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = (2 \cdot r_I - r_{II} - r_{III})$$

$$R_{\text{H}_2} = 3 \cdot r_{II} + r_{III} + 2 \cdot r_{IV}$$

$$R_{\text{CO}} = (r_{II} - r_{III} + r_{IV})$$

Jin *et al.* (2000) realizaram um estudo experimental e simularam da oxidação parcial baseados no mecanismo da combustão, seguida pelas reformas com dióxido de carbono e vapor d'água, com as seguintes equações cinéticas:

$$r_I = A_1 p_{CH_4} \cdot p_{O_2} \exp(-E_1/RT)$$

$$r_{IV} = A_2 p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} \exp(-E_2/RT) \left(1 - \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{K_2 p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}^3} \right)$$

$$r_V = A_3 p_{CH_4} \cdot p_{CO_2} \exp(-E_3/RT) \left(1 - \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{H_2}^2}{K_3 p_{CH_4} \cdot p_{CO_2}^3} \right)$$

Logo:

$$R_{CH_4} = -1 \cdot (r_I + r_{II} + r_{IV})$$

$$R_{O_2} = -2 \cdot (r_I)$$

$$R_{CO_2} = (r_I - r_{IV})$$

$$R_{H_2O} = (2 \cdot r_I - r_{II})$$

$$R_{H_2} = 3 \cdot r_{II} + 2 \cdot r_{IV}$$

$$R_{CO} = (r_{II} + r_{IV})$$

3.3 CINÉTICA DAS REAÇÕES PARA A PRODUÇÃO DE METANOL

O modelo proposto por Graaf *et al.* (1990), baseado no mecanismo *dual-site* de Langmuir-Hinshelwood, foi incorporado ao modelo do reator (eq 3.3),

Tal modelo é composto por três reações independentes: formação de metanol a partir do CO, *water-gas-shift* e formação do metanol a partir do CO₂.



As equações cinéticas são:

$$r_{\text{VI}} = k_{\text{psa}} \cdot K_{\text{CO}} \left(p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2} - \frac{p_{\text{MOH}}}{p_{\text{H}_2}^{1/2} \cdot K_{\text{pa}}} \right) \cdot \text{DEN}^{-1}$$

$$r_{\text{VII}} = k_{\text{psb}} \cdot K_{\text{CO}_2} \left(p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{CO}}}{K_{\text{pb}}} \right) \cdot \text{DEN}^{-1}$$

$$r_{\text{VIII}} = k_{\text{psc}} \cdot K_{\text{CO}_2} \left(p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}^{3/2} - \frac{p_{\text{MOH}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{3/2} \cdot K_{\text{pc}}} \right) \cdot \text{DEN}^{-1}$$

$$\text{DEN} = (1 + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}) \cdot (p_{\text{H}_2}^{1/2} + (K_{\text{H}_2\text{O}} / K_{\text{H}_2}^{1/2}) \cdot p_{\text{H}_2})$$

$$R_{\text{CO}} = -r_{\text{VI}} + r_{\text{VII}}$$

$$R_{\text{CO}_2} = -r_{\text{VII}} - r_{\text{VIII}}$$

$$R_{\text{H}_2} = -2 \cdot r_{\text{VI}} - r_{\text{VII}} - 3 \cdot r_{\text{VIII}}$$

$$R_{\text{H}_2\text{O}} = r_{\text{VII}} + r_{\text{VIII}}$$

$$R_{\text{CH}_3\text{OH}} = r_{\text{VI}} + r_{\text{VIII}}$$

Ao substituir os termos de reação química para cada componente i na

fase gasosa na equação 3.3 foram obtidos 3 sistemas de equações diferenciais parciais, Correspondendo respectivamente aos seguintes processos:

Sistema (A) Balanço de massa da produção do gás de síntese a partir do metano baseada no modelo cinético proposta por Xu & Froment, (1988).

Sistema (B) Balanço de massa da produção do gás de síntese a partir do metano baseada no modelo cinético publicado por Jin (2000).

Sistema (C) Balanço de massa da produção do metanol a partir do gás de síntese baseada no modelo cinético publicado por Graaf (1990).

4 METODOLOGIA

4.1 SIMULAÇÃO DINÂMICA

Os problemas de simulação dinâmica de sistemas complexos consiste em resolver um ajuste de n equações com n variáveis; estas equações podem ser:

Equações diferenciais parciais,

Equações diferenciais ordinárias,

Equações algébricas.

$$\frac{dy}{dt} = f\left(\frac{d^2y}{dx^2}, \frac{dy}{dx}, y, t\right) \quad (4.1)$$

Equações do tipo da 4.1 podem ser resolvidas por diversos procedimentos numéricos, com respeito a derivada temporal. Podendo ser divididos em métodos explícitos e métodos implícitos.

Procedimento explícito:

$$y(t+h) = y(t) + h \cdot f(y(t)) \quad (4.2)$$

Procedimento implícito

$$y(t+h) = y(t) + h \cdot f(y(t+h)) \quad (4.3)$$

Ainda que os métodos explícitos não são recomendáveis para resolver equações *stiff*, a literatura apresenta alguns exemplos de como estes métodos relativamente simples têm sido usados para o propósito de simulações. O procedimento é apto a resolver calculo não-iterativos. O preço desta

simplicidade é a necessidade de trabalhar com passos temporais e espaciais pequenos (Gosiewski, 1993).

4.2 DIFERENÇAS FINITAS

O método das diferenças finitas é um dos primeiros métodos utilizados para resolver equações diferenciais. Esta técnica envolve a substituição de variáveis contínuas em variáveis discretas, ou seja, ao invés de se obter uma solução contínua em um domínio de interesse, o método das diferenças finitas obtém soluções em pontos discretos.

Considerando a série de Taylor como função de $y(x + \Delta x)$ avaliada em x , obtém-se:

$$\psi(x + \Delta x) = \psi(x) + \frac{d\psi(x)}{dx} \Delta x + \frac{d^2\psi}{dx^2} (\Delta x)^2 + \dots \quad (4.4)$$

Logo a expressão para a derivada de ordem 1 é dada por:

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\psi(x + \Delta x) - \psi(x)}{\Delta x} \quad (4.5)$$

Ou

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\psi(x + \Delta x) - \psi(x - \Delta x)}{2 \cdot \Delta x} \quad (4.6)$$

E a expressão para segunda derivada é dada por:

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \frac{\psi(x + \Delta x) - 2 \cdot \psi(x) + \psi(x - \Delta x)}{\Delta x^2} \quad (4.7)$$

É conveniente dividir o domínio em N intervalos com comprimentos iguais

$$\Delta x = 1/N \quad \text{para } i = 0, 1, 2, \dots, N$$

Onde cada ponto i tem coordenada

$$x_i = i \cdot (\Delta x)$$

Desta forma em termos de Notação as equações podem ser escritas da seguinte forma:

$$\left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)_i = \frac{\psi_{(i+1)} - \psi_{(i)}}{\Delta x} \quad (4.8)$$

$$\left(\frac{d\psi(x)}{dx} \right)_i = \frac{\psi_{(i+1)} - \psi_{(i-1)}}{2 \cdot \Delta x} \quad (4.9)$$

$$\left(\frac{d\psi^2(x)}{dx^2} \right)_i = \frac{\psi_{(i+1)} - 2 \cdot \psi_{(i)} + \psi_{(i-1)}}{2 \cdot \Delta x} \quad (4.10)$$

Tipicamente, uma solução numérica para PDE's por diferenças finitas inicia com valores conhecidos para as variáveis desejadas. A solução numérica marcha ao longo do tempo usando um esquema implícito ou explícito.

A estabilidade no esquema explícito requer que $r (= \Delta t / \Delta x^2)$ seja menor ou igual a 0.5, Δt é o tamanho do passo da malha temporal e Δx é o passo da malha espacial. Nas regiões de estabilidade os erros decaem com o tempo e nas regiões de instabilidade os erros crescem com o tempo (Roberts & Selim, 1984 ; Mark, 1984). A precisão numérica depende fortemente do número de pontos da malha (pontos nodais). Se este número for muito grande (uma malha fina), soluções extremamente precisas podem ser encontradas (Incropera, 1998).

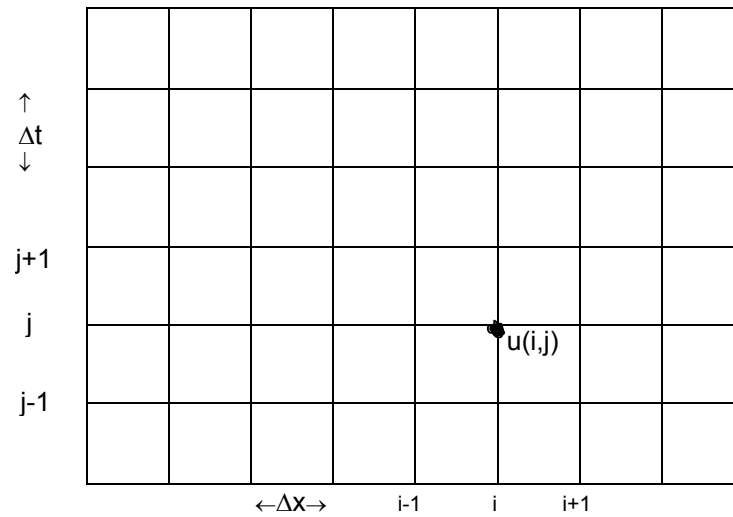


Figura 4.1. Malha de diferenças finitas

4.3 PROCEDIMENTO DE SOLUÇÃO

Os sistemas de equações diferenciais foram inicialmente discretizados com a técnica das diferenças finitas. Os termos de 2ª ordem foram discretizados por diferenças centradas enquanto os termos de primeira ordem por diferenças avançadas para evitar oscilações numéricas comuns em sistemas convectivo-difusivos (Farias, 2004).

Desta forma, a equação (3.3) foi escrita da seguinte forma:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial t} &\cong \frac{\Theta i_n^{k+1} - \Theta i_n^k}{\Delta \theta} \\
\frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial z} &\cong \frac{\Theta i_{n+1}^k - \Theta i_n^k}{\Delta \xi} \\
\frac{\partial^2 y_{G,i}(z,t)}{\partial z^2} &\cong \frac{\Theta i_{n+1}^k - 2 \cdot \Theta i_n^k + \Theta i_{n-1}^k}{(\Delta \xi)^2} \\
\frac{dy_i(z,t)}{d\theta} &= \frac{1}{Pe} \frac{\Theta i_{n+1}^k - 2 \cdot \Theta i_n^k + \Theta i_{n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta i_{n+1}^k - \Theta i_n^k}{\Delta \xi} + Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{i,n}^k \quad (4.10)
\end{aligned}$$

Condições de contorno

Em $\xi = 1$

$$y_{G,i[z=0^+]} - \frac{1}{Pe} \frac{\Theta i_n^{k+1} - \Theta i_n^k}{\Delta \xi} = y_{in,i}$$

$$Def_i \frac{\partial y_{G,i}(z,t)}{\partial \xi} = 0$$

Condição inicial

$$\theta=0 \quad \forall z \quad y_{G,i}(z) = y_{G,i}^0(z)$$

As equações do balanço de massa 4.11 a 4.20 obedecem as condições de contorno e iniciais, apresentadas anteriormente. Desta forma, para os reatores A e B teremos:

$$\begin{aligned}
\frac{dy_{CH_4}(z,t)}{d\theta} &= \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{CH_4,n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{CH_4,n}^k + \Theta_{CH_4,n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{CH_4,n+1}^k - \Theta_{CH_4,n}^k}{\Delta \xi} \dots \\
&+ Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{CH_4,n}^k \quad (4.11)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_{O_2}(z, t)}{d\theta} = & \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{O_2, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{O_2, n}^k + \Theta_{O_2, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{O_2, n+1}^k - \Theta_{O_2, n}^k}{\Delta \xi} \dots \\ & + Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{O_2, n}^k \end{aligned} \quad (4.12)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_{H_2O}(z, t)}{d\theta} = & \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{H_2O, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{H_2O, n}^k + \Theta_{H_2O, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{H_2O, n+1}^k - \Theta_{H_2O, n}^k}{\Delta \xi} \dots \\ & + Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{H_2O, n}^k \end{aligned} \quad (4.13)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_{CO_2}(z, t)}{d\theta} = & \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{CO_2, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{CO_2, n}^k + \Theta_{CO_2, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{CO_2, n+1}^k - \Theta_{CO_2, n}^k}{\Delta \xi} \dots \\ & + Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{CO_2, n}^k \end{aligned} \quad (4.14)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_{CO}(z, t)}{d\theta} = & \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{CO, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{CO, n}^k + \Theta_{CO, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{CO, n+1}^k - \Theta_{CO, n}^k}{\Delta \xi} \dots \\ & + Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{CO, n}^k \end{aligned} \quad (4.15)$$

$$\begin{aligned} \frac{dy_{H_2}(z, t)}{d\theta} = & \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{H_2, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{H_2, n}^k + \Theta_{H_2, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{H_2, n+1}^k - \Theta_{H_2, n}^k}{\Delta \xi} \dots \\ & + Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{H_2, n}^k \end{aligned} \quad (4.16)$$

Reator C

$$\frac{dy_{H_2}(z, t)}{d\theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{H_2, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{H_2, n}^k + \Theta_{H_2, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{H_2, n+1}^k - \Theta_{H_2, n}^k}{\Delta \xi} \dots$$

$$+ Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{H_2, n}^k \quad (4.17)$$

$$\frac{dy_{CO}(z, t)}{d\theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{CO, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{CO, n}^k + \Theta_{CO, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{CO, n+1}^k - \Theta_{CO, n}^k}{\Delta \xi} \dots,$$

$$+ Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{CO, n}^k \quad (4.18)$$

$$\frac{dy_{CO_2}(z, t)}{d\theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{CO_2, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{CO_2, n}^k + \Theta_{CO_2, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{CO_2, n+1}^k - \Theta_{CO_2, n}^k}{\Delta \xi} \dots$$

$$+ Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{CO_2, n}^k \quad (4.19)$$

$$\frac{dy_{H_2O}(z, t)}{d\theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{H_2O, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{H_2O, n}^k + \Theta_{H_2O, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \frac{\Theta_{H_2O, n+1}^k - \Theta_{H_2O, n}^k}{\Delta \xi} \dots$$

$$+ Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{H_2O, n}^k \quad (4.20)$$

$$\frac{dy_{CH_3OH}(z, t)}{d\theta} = \frac{1}{Pe} \frac{\Theta_{CH_3OH, n+1}^k - 2 \cdot \Theta_{CH_3OH, n}^k + \Theta_{CH_3OH, n-1}^k}{\Delta \xi^2} - \dots$$

$$- \frac{\Theta_{CH_3OH, n+1}^k - \Theta_{CH_3OH, n}^k}{\Delta \xi} + Da \cdot \eta_k \vartheta_{i,k} R_{CH_3OH, n}^k \quad (4.21)$$

Os sistemas de equações constituídos pelas equações do tipo da eq. (4.10), foram solucionados por duas abordagens diferentes. Os sistemas A e C apresentados no capítulo 3 foram resolvidos com aplicação direta do método

explícito de Euler após a discretização do termo de derivada temporal para um tempo $(k+1)$. Enquanto que o sistema C, foi convertido em um sistema de equações algébricas não lineares e resolvido pelo método de Newton modificado.

4.4 MÉTODO DAS APROXIMAÇÕES SUCESSIVAS

$$\text{Dado um sistema não linear } \begin{cases} f(x, y) = 0 \\ g(x, y) = 0 \end{cases}$$

Seja (x_0, y_0) uma aproximação para do sistema de equações. É possível gerar aproximações sucessivas a partir das recorrências:

$$x_{i+1} = x_i - \frac{f(x_i, y_i)}{\frac{\partial f(x_i, y_i)}{\partial x_i}} \quad (4.11)$$

$$y_{i+1} = y_i - \frac{f(x_i, y_i)}{\frac{\partial f(x_i, y_i)}{\partial y_i}} \quad (4.12)$$

Esta iteração assemelha-se muito ao método de Newton para uma única equação e requer, somente, um cálculo de derivadas para o aperfeiçoamento de cada componente (Conte, 1977). Este método nos livros mais recentes é denominado de Newton modificado (Dalcídio, 2000). A fim de que o sistema alcance a convergência mais rapidamente pode ser introduzido um fator de amortecimento, tal fator w varia de 0 a 2. Logo as equações 4.11 e 4.12 tornar-se-ão em:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i - \mathbf{w} \cdot \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x}_i, \psi_i)}{\frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}_i, \psi_i)}{\partial \mathbf{x}_i}} \quad (4.13)$$

$$\psi_{i+1} = \psi_i - \mathbf{w} \cdot \frac{\mathbf{f}(\mathbf{x}_i, \psi_i)}{\frac{\partial \mathbf{f}(\mathbf{x}_i, \psi_i)}{\partial \psi_i}} \quad (4.14)$$

5.RESULTADOS E DISCUSSÕES

Simulações em regime transiente foram realizadas com aplicação de um sinal de entrada degrau para os reagentes da fase gasosa. Os resultados das simulações são expressos em formas de gráficos das espécies da fase gasosa.

5.1 EFEITO DA TEMPERATURA DURANTE A OXIDAÇÃO PARCIAL

As figuras 5.1 – 5.6 correspondem aos resultados do balanço de massa utilizando o modelo cinético proposto por Xu e Froment (1988), enquanto que as figuras 5.4b e 5.5b são provenientes do modelo de Jin (2000). Cada figura representa o comportamento dos componentes reacionais em função do tempo..

Analisando as figuras 5.1 e 5.2, observa-se que nesta faixa de temperatura a oxidação parcial não é favorecida, mas sim a oxidação total e pequena quantidade de hidrogênio. Com a temperatura de 873K (Fig. 5.3), observa-se que a reação de combustão torna-se mais intensa ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) o consumo de oxigênio é mais rápido e há um pequeno favorecimento na conversão do $\text{CO} + \text{H}_2$.

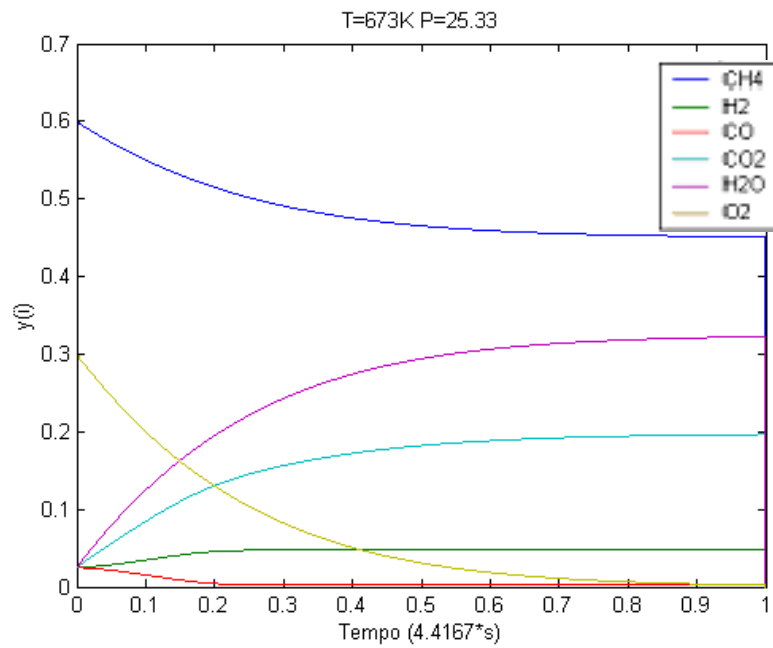


Figura 5.1. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=673\text{K}$ e $P=25.33$

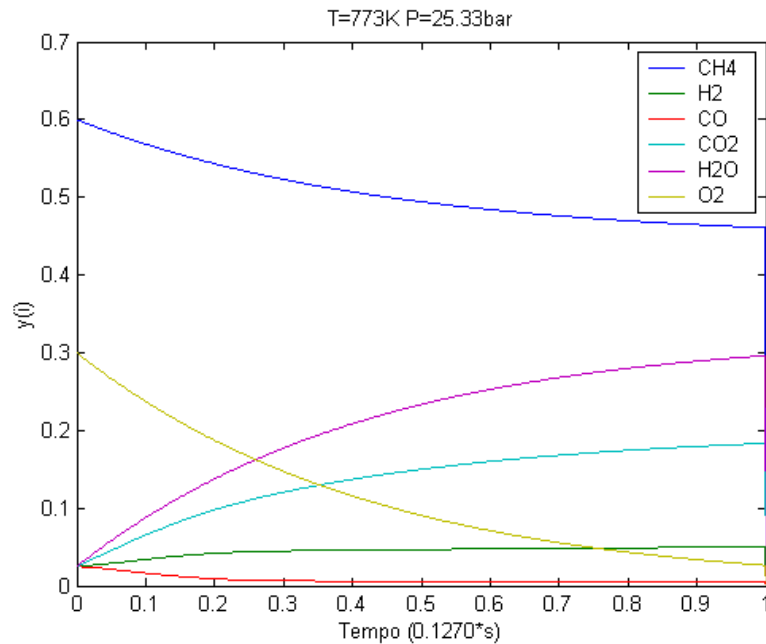


Figura 5.2. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=773\text{K}$ e $P=25.33$

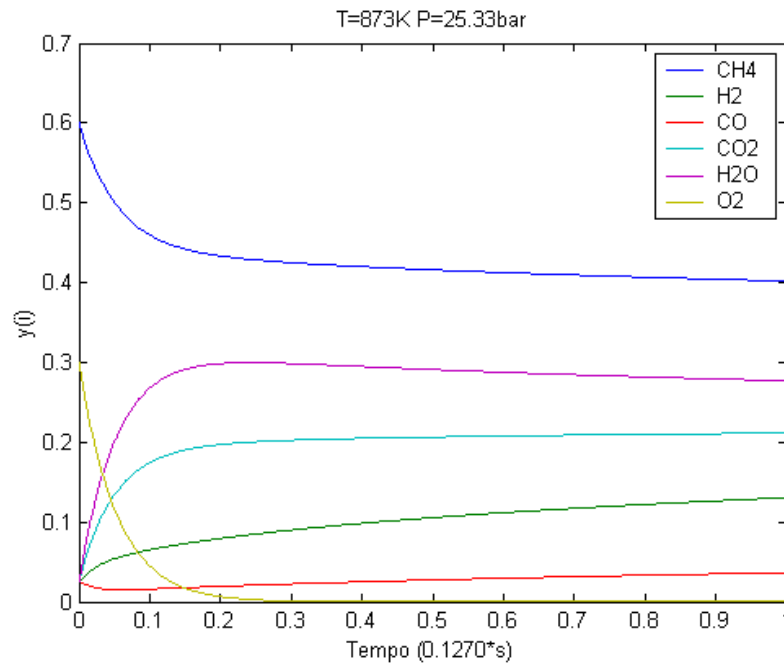


Figura 5.3. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=873\text{K}$ e $P=25.33$

A 973K e 1073K a ocorrência da oxidação parcial torna-se mais nítida (Fig 5.4 e Fig. 5.5). É possível observar o consumo imediato do Oxigênio, o instante em que ocorre a combustão caracterizados pelos picos nas curvas do H_2O e CO_2 , que saem de uma fração molar 1% indo próximos de 20% e 30% respectivamente e finalmente decrescendo. É importante ressaltar que à 1073K (Figura 5.6) a quantidade de água e dióxido de carbono é muito próxima de zero após 0.1270 segundos, porém observa-se que a formação de CO é mais favorecida que a formação do H_2 (ver Figura 5.5). As figuras 5.4b e 5.5b exibem claramente que o consumo de O_2 é mais rápido que o dos outros componentes, no entanto, esse modelo fornece resposta mais lenta e as composições do gás de síntese alcançada serão bem menores que no modelo A. A temperatura de 1073K , Fig. 5.5b, a reação de combustão foi mais intensa e conseqüentemente o consumo de oxigênio mais rápido e convertendo todo o

oxigênio, o que não aconteceu a 973K, Fig. 5.4b. Zhu *et al.*, (2001) realizaram uma análise cinética e termodinâmica da oxidação parcial, seus resultados indicaram que para uma razão de alimentação de $O_2/CH_4=0.5$ a 673K ocorre a combustão completa com formação de pequena quantidade de hidrogênio, água, dióxido de carbono e nenhum monóxido de carbono. À 873K ocorre a combustão completa formando pequena quantidade de gás de síntese. À temperatura de 1073K só é formado gás de síntese indicando que o produto da combustão é logo consumido.

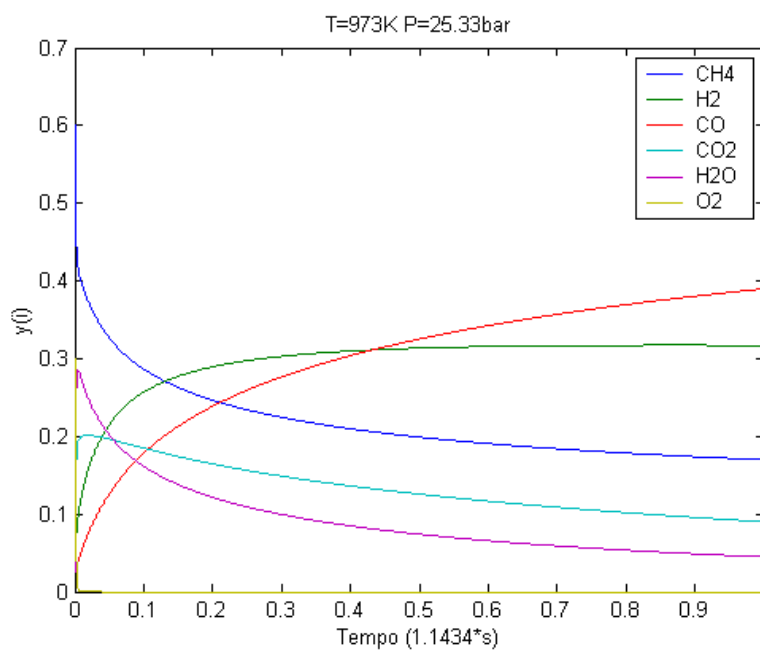


Figura 5.4. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=973K$ e $P=25.33$

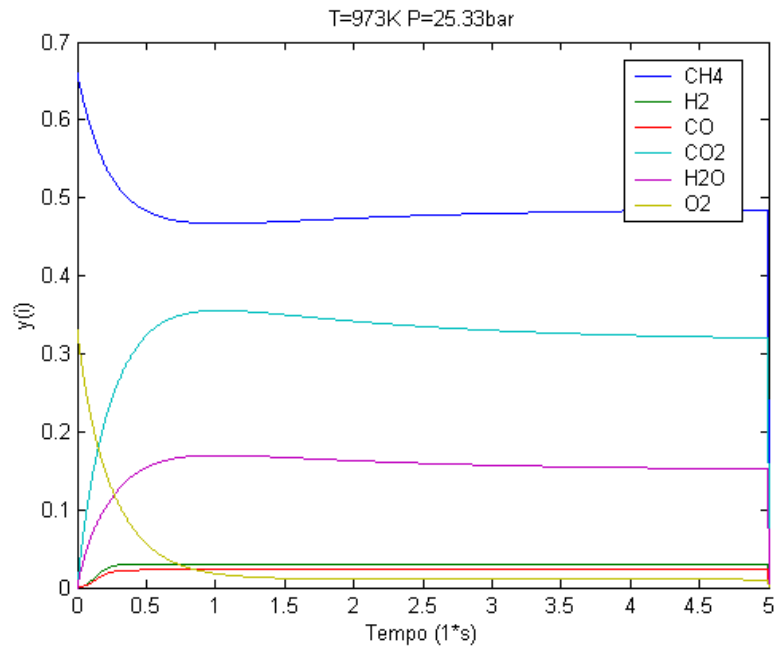


Figura 5.4b. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=973\text{K}$ e $P=25.33$, utilizando o modelo B.

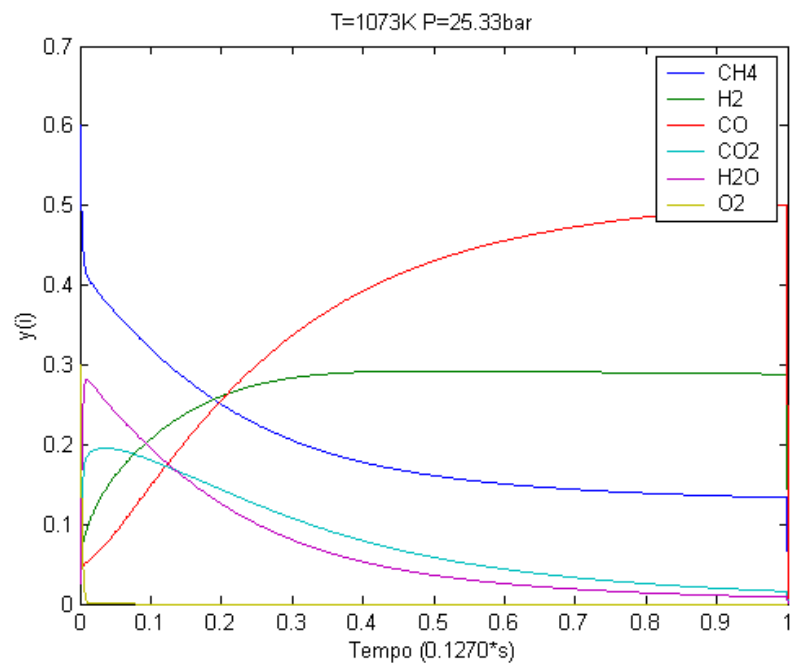


Figura 5.5. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073\text{K}$ e $P=25.33$

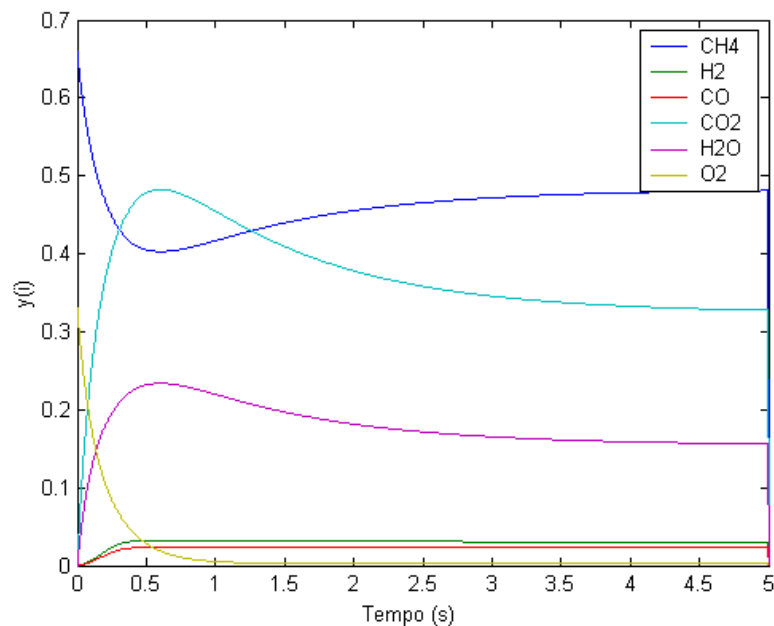


Figura5. 5b. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073\text{K}$ e $P_t=25.33$ utilizando o modelo B.

5.2 EFEITO DA ADIÇÃO DE H_2O

A oxidação parcial é difícil de se estudar experimentalmente por envolver reações em condições explosivas. A fim de solucionar estes problemas diferentes soluções têm sido propostas, uma delas é a utilização de pequenas quantidades de água na alimentação do reator (Peña *et al.* 1996). Desta forma, foram realizadas simulações a fim de verificar o efeito da adição de água à alimentação utilizando os modelos de reator A e B. As figuras 5.5 e 5.6 mostram o efeito da adição de água durante a oxidação parcial, observa-se que ocorre um aumento de aproximadamente 10% na fração molar do H_2 . Então, o aumento da quantidade de água na alimentação favorece a produção de H_2 .

$$y_{\text{CH}_4}=0.6 ; y_{\text{O}_2}=0.23 ; y_{\text{H}_2} = y_{\text{CO}} = y_{\text{CO}_2} =0.01; y_{\text{H}_2\text{O}}=0.14$$

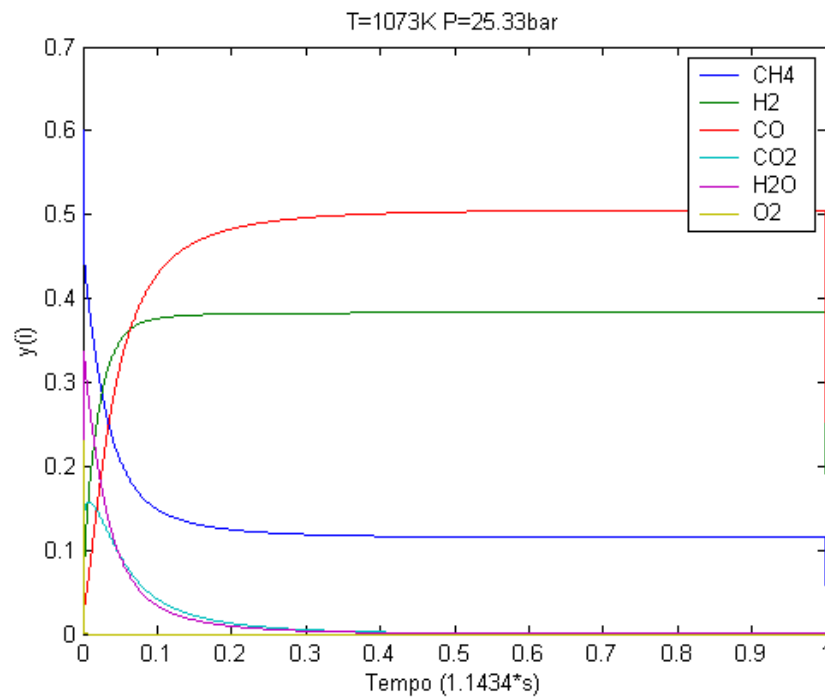


Figura 5.6. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073\text{K}$ e $P=25.33$

Na figura 5.7, é proposta uma nova alimentação com um aumento significativo na quantidade de água na alimentação. Os resultados comprovaram a grande dependência da produção de hidrogênio com a presença de água, porém no caso deste tipo de alimentação, na saída do reator haverá grande quantidade dos produtos da combustão completa.

$$y_{\text{CH}_4}=0.4 ; y_{\text{O}_2}=0.2 ; y_{\text{H}_2} = y_{\text{CO}} = y_{\text{CO}_2} =0.01; y_{\text{H}_2\text{O}}=0.57$$

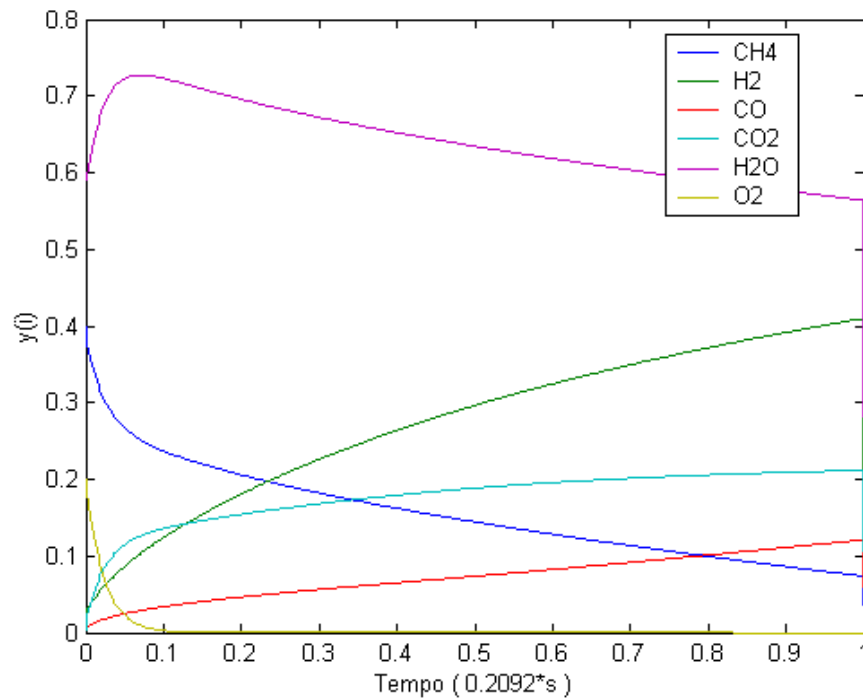


Figura 5.7. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073K$ e $P_t=25.33$

5.3 EFEITO DA DIMINUIÇÃO DE PRESSÃO

O processo de oxidação parcial é favorecido por altas temperaturas e pressões moderadas. As figuras 5.6, 5.8 e 5.9 descrevem ao comportamento dos componentes da fase gasosa ao se reduzir a pressão total de 25.33bar para 15.33bar e 5 bar respectivamente. Reduzindo-se a pressão total para 5.33 bar é formado menos produtos da combustão e a oxidação parcial produção de hidrogênio é de aproximadamente 4% a mais que a 25 e 15 bar.

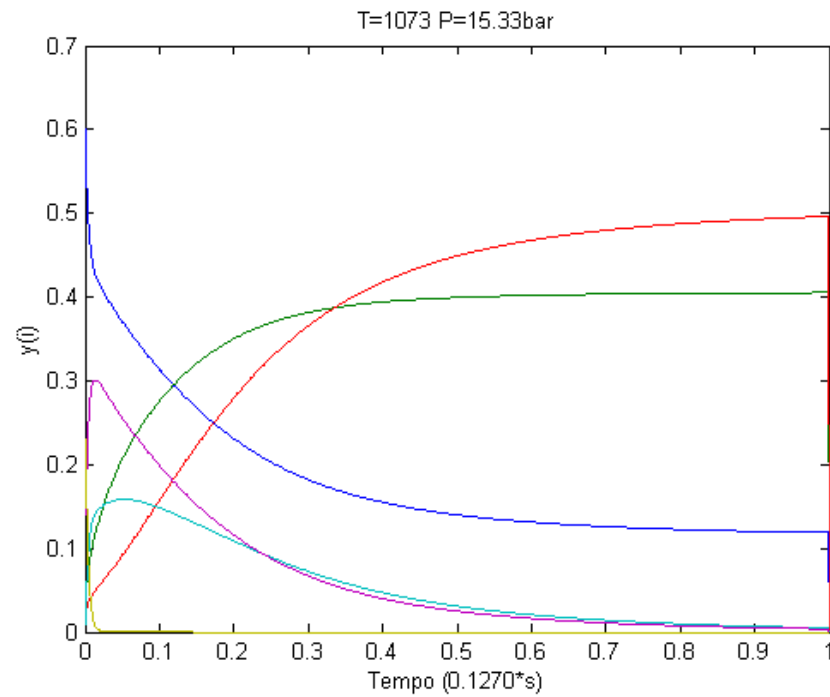


Figura 5.8. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073\text{K}$ e $P=15.33$

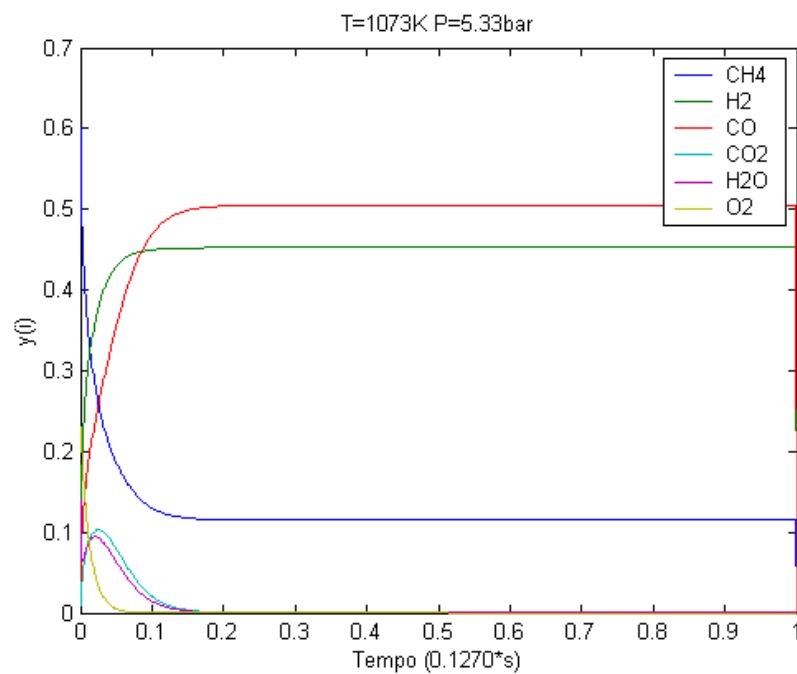


Figura 5.9. Frações molares dos componentes da fase gasosa durante a oxidação parcial à $T=1073\text{K}$ e $P=5.33$

5.4 TEMPO DE REAÇÃO

Como pode ser visto, As Figuras 5.1 a 5.9 exibem perfis dinâmicos que revelam como são consumidos os reagentes e formados os produtos em curtos intervalos de tempo na saída do reator. Fathi *et al.* (1998) registrou tempos de contato na faixa de 0.22 ms e 0.33 ms. Blanks *et al.* (1990) registrou um tempo de residência de 0.25 s. De acordo com Bizzi *et al.* (2002) a altas temperaturas as seletividades do CO e H₂ são elevadas, o que é caracterizado por altas velocidades espaciais e curtos tempos de contato da fase gasosa com a fase sólida. Fica claro que os intervalos de tempo de consumo são muito curtos, a figura 5.8, por exemplo, mostra que a fração molar de oxigênio é reduzida a valores muito próximos a zero em um intervalo de tempo de 0.00127s, esta alta velocidade de reação pode ser explicada pela combustão total do metano. Heitnes *et al.* (1995) em seus experimentos obtiveram uma conversão de metano da ordem de 90%, devido a elevada estabilidade da molécula do metano a conversão não é total, a conversão incompleta do metano ainda pode ser explicada pela razão de alimentação de oxigênio para metano ser igual 0.5 e pela presença de CO₂ (Bizzi *et al.*, 2002). Por estes motivos o metano não é totalmente convertido nas simulações.

5.5 SÍNTESE DO METANOL

5.5.1 EFEITO DA PRESSÃO

A pressão reduz o tempo de reação ou a temperatura de reação e promove a formação de metanol. A formação do metanol alcança valores máximos a pressões ligeiramente acima de 100 atm. Assim não há nenhuma razão para usar neste processo pressão acima de 100 atm, e em alguns casos até mesmo pressão informada de 75 atm será suficiente (Arutyunov *et al.* 1995)

A síntese do metanol a partir do gás de síntese é fortemente influenciada pela pressão, por esse motivo, o processo de oxidação parcial para a produção de metanol deve ser realizado a pressões elevadas. As figuras 5.10 a 5.14, representam o comportamento do sistema reacional para a formação do metanol ao longo do reator. Nestas figuras é visto como a pressão total exerce uma grande influência na conversão de metanol bem como dos componentes presentes em sua síntese. Tanto os reagentes como produtos, exceto o CO₂, se comportaram de maneira esperada, ou seja, com o aumento da pressão a formação dos produtos (metanol e água) e o consumo dos reagentes (CO, H₂, CO₂) seria favorecida. No entanto, o CO₂ inicialmente vai sendo formado atingindo pontos de máximos onde começa ser consumido ao longo do tempo. Segundo Graaf *et al.* (1990) o CO₂ é consumido pela reação de *water-gas-shift* e reação de formação do metanol a partir do CO₂. A produção inicial de CO₂ nas simulações pode ser explicada pelo deslocamento do equilíbrio no sentido contrário durante a reação de *water-gas-shift* ou de produção de CO₂ (ver reações VII e VIII).

Logo, fica claro que a pressões elevadas o sistema alcança o regime estacionário mais rapidamente, porém a conversão de metanol na saída do reator de 50bar para 100bar não varia muito (Fig. 5.10), porém a 100 bar o sistema alcança o estado estacionário em 30% do comprimento do leito. O que pode indicar economia em termos de material para fabricação do reator e utilização de 1/3 da quantidade de catalisador em relação a um reator operando com 50 bar.

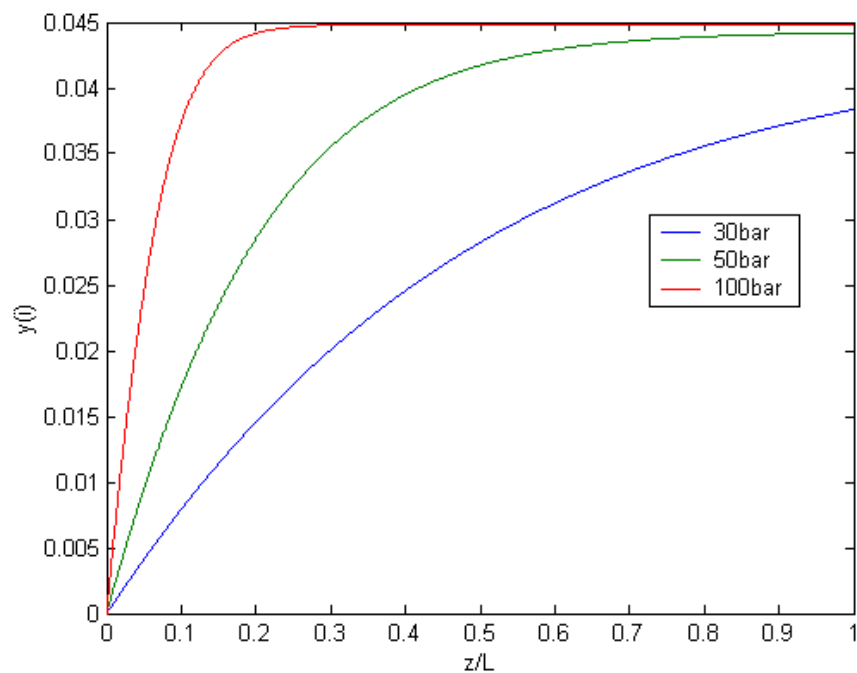


Figura 5.10. Fração molar de metanol durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30,50$ e 100 bar

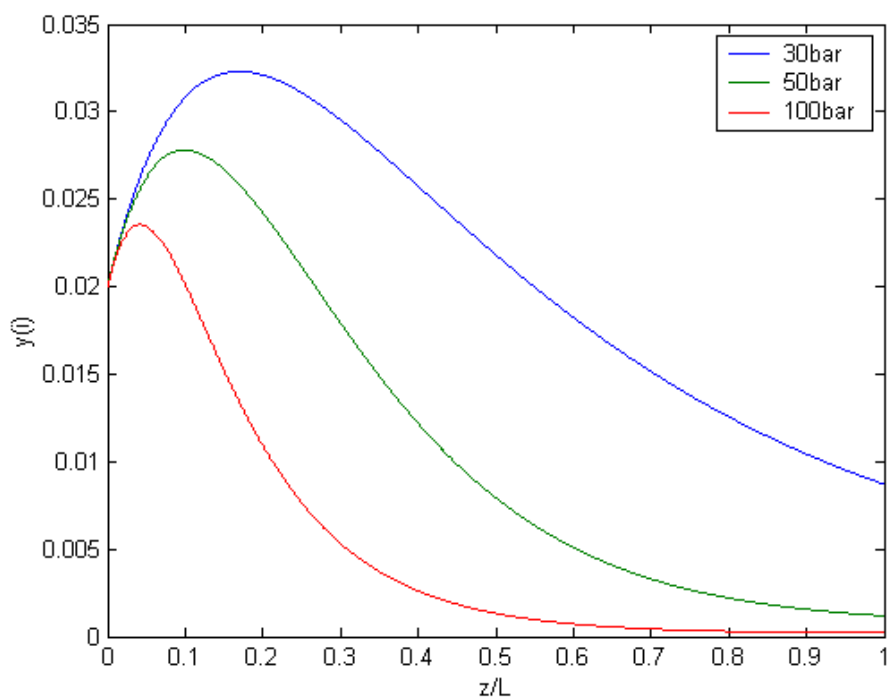


Figura 5.11. Fração molar de dióxido de carbono durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar

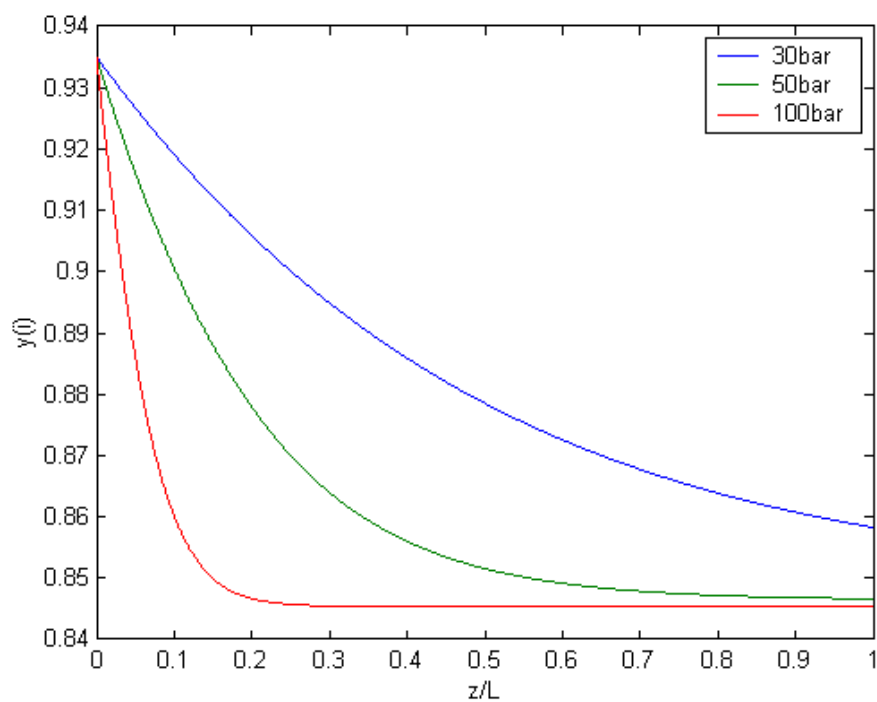


Figura 5.12. Fração molar de hidrogênio durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar

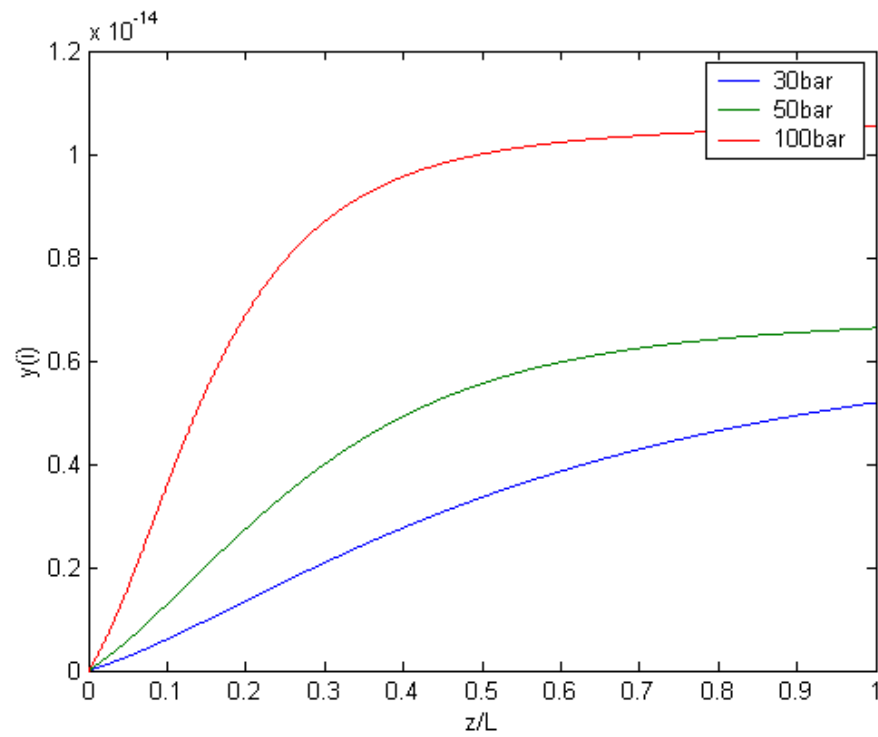


Figura 5.13. Fração molar de água durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar

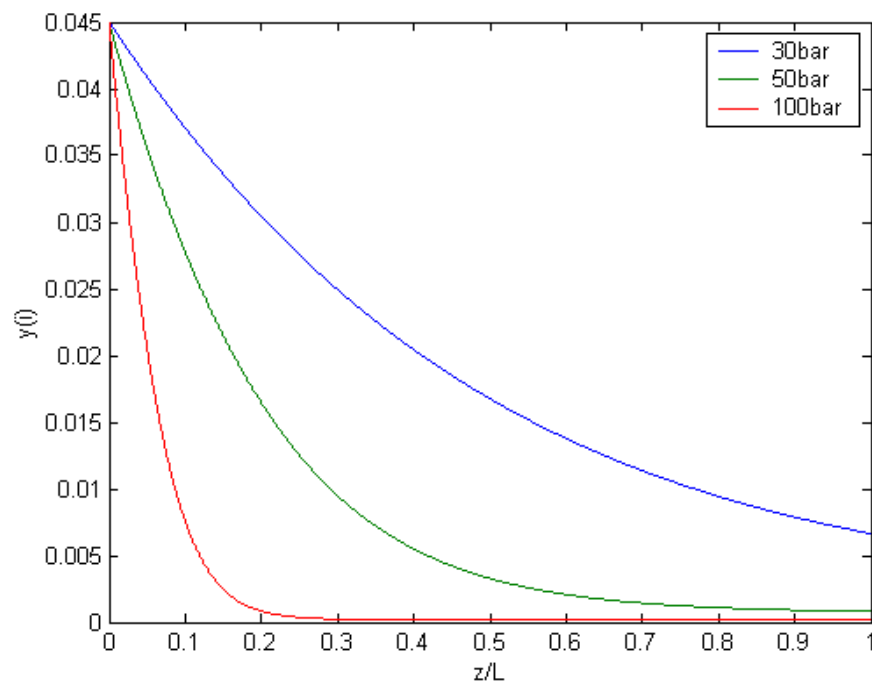


Figura 5.14. Fração molar de monóxido de carbono durante a síntese do metanol à $T=555K$ e $P_t=30, 50$ e 100 bar

5.5.2 EFEITO DA TEMPERATURA

O aumento da temperatura afeta sensivelmente o consumo dos reagentes e favorece a produção dos produtos. As figuras 5.16, 5.17 e 5.19, representam o comportamento do sistema reacional para a formação do metanol diante do efeito da temperatura. Através dos resultados obtidos, observa-se que na temperatura limite a conversão de metanol será maior que em temperaturas intermediárias e a quantidade de água formada no processo pode ser considerada desprezível. É importante salientar que uma diferença de temperatura de 30K resulta em grandes diferenças de concentrações de produtos. Desta forma, a melhor alternativa para a síntese deve ser a temperaturas o mais próximo possível de 555K. Carvalho (1994) realizou a modelagem e simulação de um reator de leito fluidizado para a produção do metanol, seus resultados indicaram que $T=555K$ é o valor em que ocorrem consumos máximos de monóxido de carbono e conversões máximas de metanol.

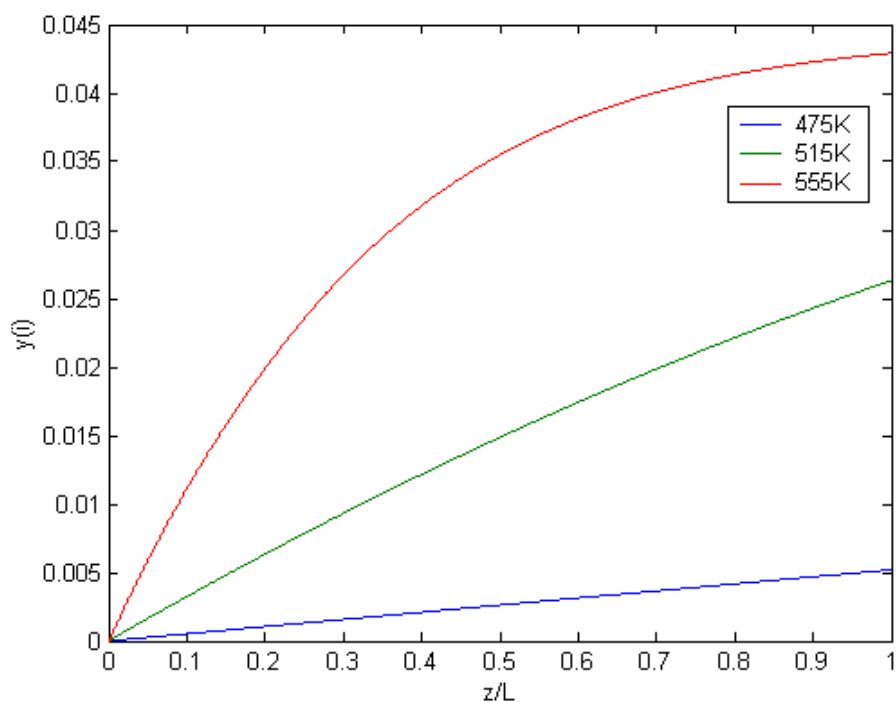


Figura 5.15. Fração molar de metanol durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e $555K$

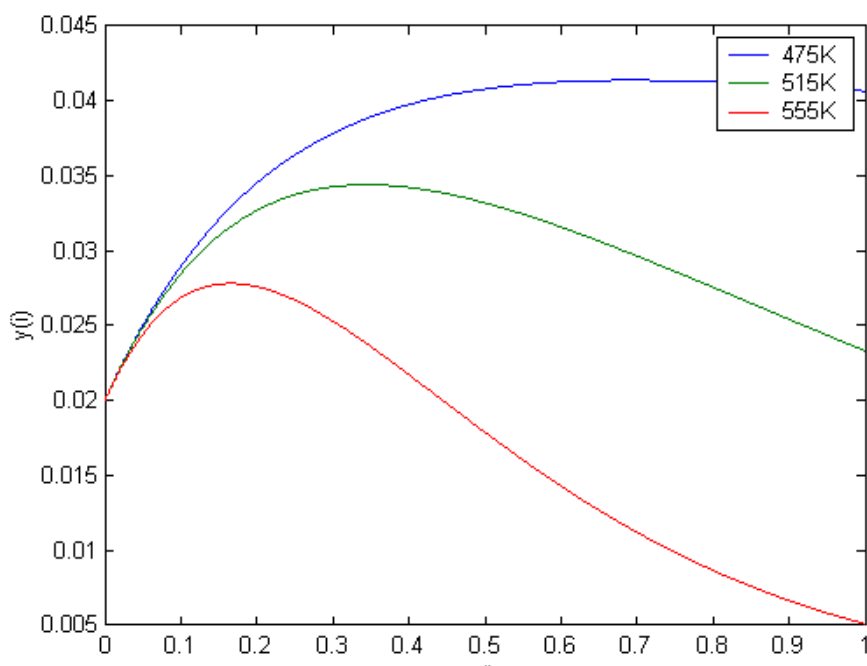


Figura 5.16. Fração molar de dióxido de carbono durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e $555K$

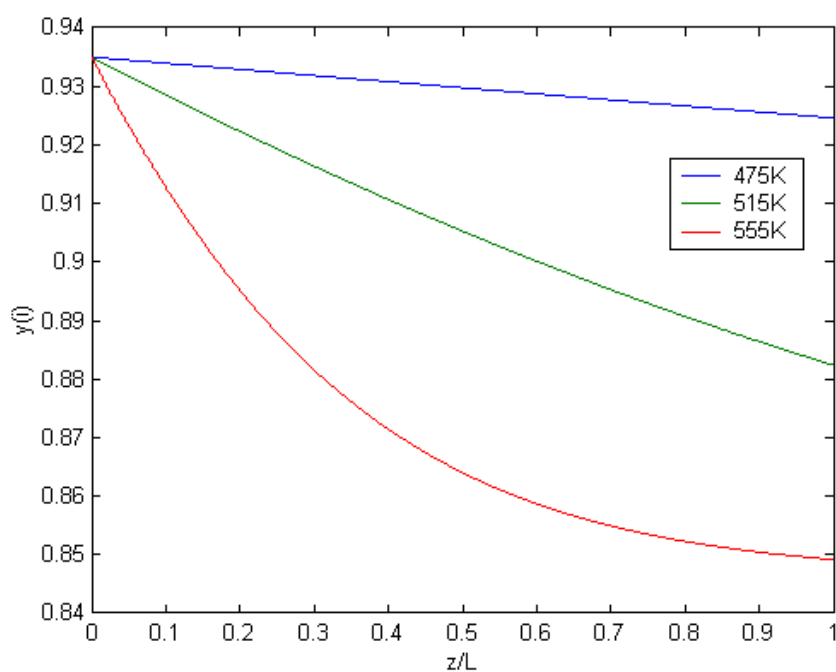


Figura 5.17. Fração molar de dióxido de carbono durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e 555 K

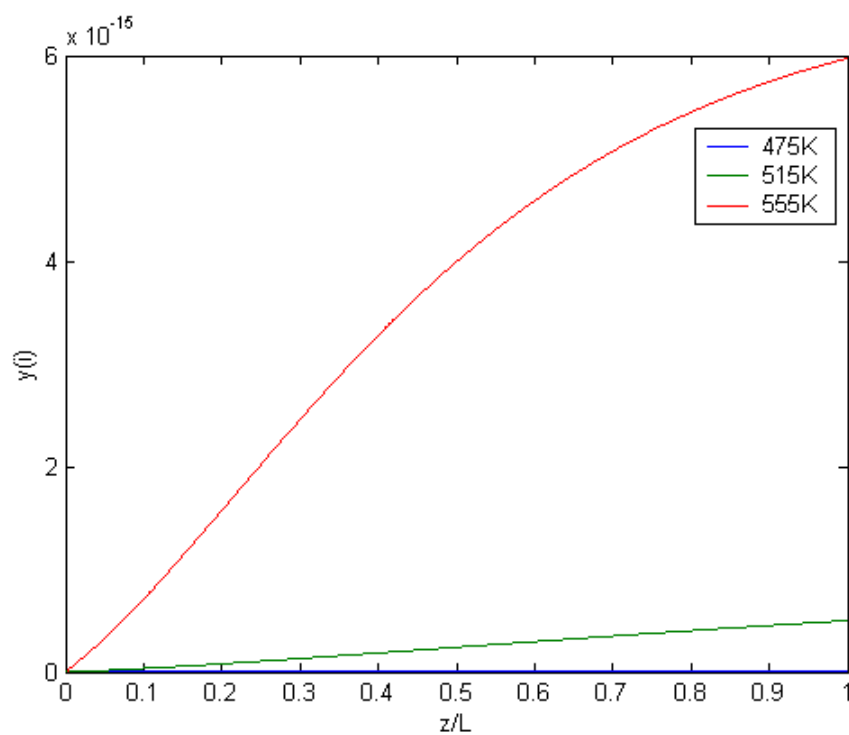


Figura 5.18. Fração molar de água durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e 555 K

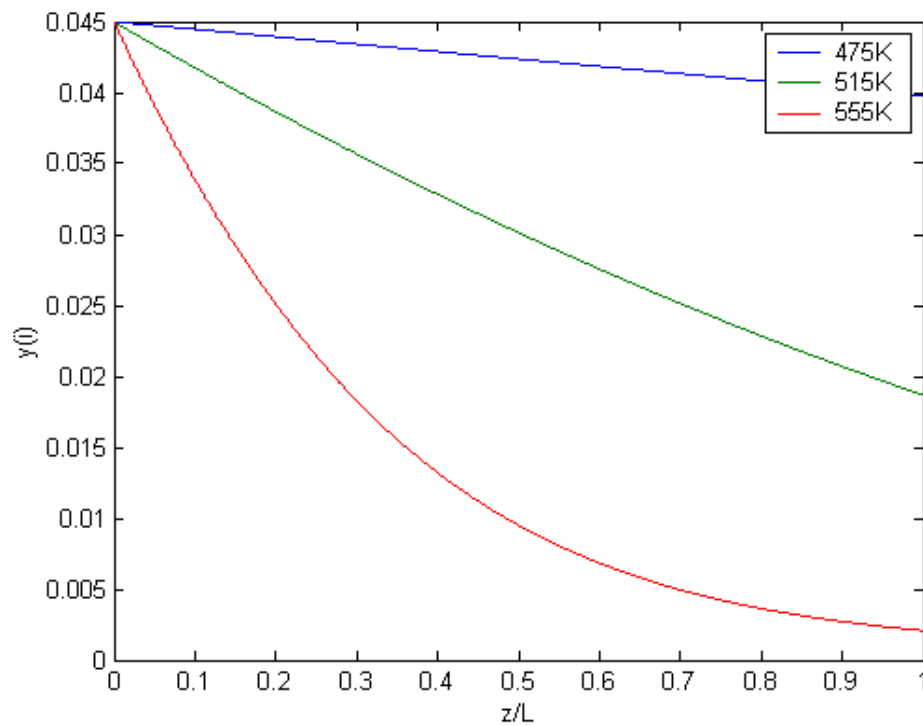


Figura 19. Fração molar de monóxido de carbono durante a síntese do metanol à $P=50$ bar e $T=475, 515$ e 555 K

Na síntese do metanol foram utilizadas as razões de entrada publicadas em Velardi e Barresi 2002.

$$y_{CO}=4.5\%$$

$$y_{CO_2}=2\%$$

$$y_{CH_3OH}=0\%$$

$$y_{H_2O}=0\%$$

$$y_{H_2}=93.5\%$$

6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

6. 1 MODELO REATOR A

As simulações realizadas neste trabalho, mostraram como ocorre a formação do gás de síntese em curtos intervalos de tempo e como o sistema se comporta frente a variações de algumas variáveis importantes, tais como: pressão, temperatura e composição. O fenômeno de oxidação parcial foi observado desde temperaturas de 673K até 1073K, como previsto na literatura a conversão do metano é fortemente dependente da temperatura do sistema, observou-se que a partir de 1073K os produtos da combustão completa são totalmente consumidos. O efeito da pressão também foi observado e foi mostrado que a elevadas temperaturas e moderadas pressões a combustão total é menos intensa e a reação é ainda mais rápida.

Neste trabalho ainda foram exibidos fenômenos presentes em reator para oxidação parcial que seriam difíceis ou até impossíveis de se constatar experimentalmente. Mostrou-se ainda a existência do mecanismo sequencial, amplamente discutido na literatura, que é caracterizado pela ocorrência da combustão total do metano, caracterizado por reações fortemente exotérmicas seguida pelas reações endotérmicas de *water-gas-shift*, reforma com vapor d'água e reforma com dióxido de carbono.

6. 2 MODELO REATOR B

O modelo do Reator B, não foi utilizado em todas as análises discutidas com o REATOR A, por exigir um dispendioso tempo para as simulações, pois, apesar da taxa cinética ser bem mais simples só levando em conta 3 taxas de reação, deixando de fora a reação de *water-gas-shift*. O método numérico empregado envolve derivada de termos da equação discretizada fazendo com que o método se torne mais lento. Apesar disso, foi possível com este modelo verificar a evidência do mecanismo sequencial e mostrar a dependência da temperatura no processo de oxidação parcial catalítica.

6. 3 MODELO REATOR C

Os resultados presentes no capítulo 5 da simulação do processo de síntese do metanol, mostrou-se como os efeitos de pressões e temperaturas atuam na síntese do metanol. Baseado nos resultados alcançados, observou-se que as condições ideais do ponto de vista técnico seriam: temperatura de 555K, pressão total de 100 bar, porém sabe-se que o custo de compressão é elevado e além disso, foi visto no capítulo anterior que a pressões de 50 bar e 100 bar as conversões são muito próximas, porém à 100 bar a conversão desejada é alcançada com a utilização de apenas 30% do leito. Desta forma, sem um estudo econômico não é possível afirmar em qual pressão o processo seria mais atrativo, pois, a 30 bar pode-se obter uma produção de metanol muito próxima da alcançada à 100 bar. No entanto, o comprimento do reator e a quantidade de catalisador seria 70% maior que a utilizada com a pressão de 100 bar.

6.4 SUGESTÕES

Este trabalho foi resultado de pesquisas em diversas fontes bibliográficas onde foram adquiridos dados para simulações. Em um próximo trabalho poderia ser proposta a obtenção das taxas cinéticas por meio de micro-reatores ou mesmo realizar experimentalmente a oxidação parcial em reator de leito fixo, pois estes reatores não necessitam de muito espaço físico pois podem ser de pequenos comprimentos e sendo tomado cuidados com a razão de alimentação monitorando com cuidado a mistura CH_4 e O_2 , pode-se obter uma operação com sucesso.

Os métodos numéricos aplicados foram aptos a encontrar as soluções aproximadas para os sistemas, porém apresentaram a desvantagem de necessitar de um grande tempo de CPU. Sendo assim, seria importante em próximos trabalhos de simulação aplicar métodos numéricos capazes de reduzir do tempo de CPU.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRIGO, P.; BAGATIN, R.; PAGANI, G. (1999) "Fixed bed reactors" *Catalysis Today*, v.52, p.197-221.
- BIZZI, M. ; BASINI, L. ; SARACCO, G.; SPECCHIA, V. (2002) "Short contact time catalytic partial oxidation of methane: analysis of transport phenomena effects", *Chemical Engineering Journal*., vol.90, p 97 - 106.
- BHARADWAJ, S. S. & SCHMIDT, L. D. (1995) "Production of synthesis gas" *Catalysis Today*, v.18, p.305-324.
- CARVALHO, F. O. (1994) "Modelagem e simulação de um reator de leito fluidizado para a produção de metanol" – dissertação de mestrado – Unicamp.
- CONTE, S. D. (1977) "Elementos de Análise Numérica" Ed. Globo 1977, Porto Alegre.
- COLLINS, G. W. (2003) "Fundamental Numerical Methods and Data Analysis" <http://astrwww.cwru.edu/personal/collins>.
- DALCÍDIO, M. C. (2000) "Cálculo numérico computacional" 3ª ed. Editora Atlas S. A. São Paulo.
- DE GROOTE, A. N.; FROMENT, G. F. (1996) "Simulation of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas" *Applied Catalysis* v. 138, p. 245-264
- DISSANAYAKE, D; ROSYNEK, M. P.; KHARAS, K. C. C. ; LUNSFORD, J. H. (1991) "Partial oxidation of methane to carbon monoxide and hydrogen over a Ni/Al₂O₃ catalyst" *Journal of Catalysis*, v. 132, p. 117-127.
- FARIAS Jr., S. F. (2004) "Modelagem e simulação dinâmica de um combustor de gás natural em leito fluidizado" Dissertação de mestrado UFPE.

- FOULDS, G. A.; GRAY, B. F. (1995) "Homogeneous gas-phase partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde" *Fuel Processing Technology*, v. 42, p.129-150.
- FROMENT, G. F. (1986) "The kinetics of catalytic processes: Importance in reactor simulation and design" *Applied Catalysis*, vol. 22, p.3-20.
- GESSER, H.D.; HUNTER, N.R. (1985) "The Direct Conversion of Methane to Methanol by Controlled Oxidation", *Chemical Reviews*, vol. 85 p.235-244 .
- GOSIEWSKI, K. (1993) " Dynamic modelling of industrial SO₂ oxidation reactors" *Chemical Engineering and Processing.*, vol. 32, p. 111 - 129.
- GRAAF, G. H.; SCHOLTENS, H.; STAMHUIS, E.J.; BEENACKERS, A.A.C.M. (1990) "Intra-particles diffusion limitations in low-pressures methanol synthesis" *Chemical Engineering Science*, vol. 45, p. 773-783.
- HEITNES, K.; LINDBERG, S.; ROKSTAD, O.A; HOLMEN, A. (1995) "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas", *Catalysis Today*, vol. 24, p.211- 216.
- JASIMUZ, Z.(1996) "Oxidative processes in natural gas conversion" *Fuel Processing Technology*, v. 58, p. 61-81.
- JI, Y.; LI, W.; XU, H.; CHEN, Y. (2001) "Catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas over Ni/□-Al₂O₃ catalyst in a fluidized-bed", *Applied Catalysis*, vol. 213, p. 25 - 31.
- JIN, R.; CHEN, Y; LI W; CUI W; JI Y, YU C; JIANG Y. (2000) "Mechanism for catalytic partial oxidation of methane to syngas over a Ni/Al₂O₃ catalyst" *Applied Catalysis A: General*, v. 201, p. 71-80
- LANGE, J.(2001) "Methanol synthesis: a short review of technology improvements" *Catalysis Today*, v. 64, p 3-8.

- LEVENSPIEL, O. (2002) "Modeling in Chemical engineering". Chemical Engineering Science, vol 57, p. 4691-4696.
- LIU, Q., ROGUT, J., CHEN, B., FALCONER, J.L., NOBLE, R.D. (1996) "Improved methanol yield from methane oxidation in a non-isothermal reactor" Fuel. vol. 75 p. 1748-1754.
- LOOIJ, F. V. ; GEUS, J.W. (1997) " Nature of the Active Phase of a Nickel Catalyst during the Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas" Journal of Catalysis, v.168, p.154-163.
- MARTINEZ, O. M.; DUARTE, S. I. P. (1985) "Modeling of fixed bed catalytic reactors Computers and Chemical Engineering vol. 9, p. 535-545.
- OSTROWSKI, T.; GIROIR-FENDLER, A.; MIRODATOS, C.; MLECZKO, L. (1998) " Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed-bed and fluidized-bed membrane reactors" Catalysis Today v.40 p.181-190.
- PEÑA, M. A. ; GÓMEZ, J. P; FIERRO, J. L. G. (1996) "New catalytic routes for syngas and hydrogen production" Applied Catalysis v. 144, p. 7-57.
- PIGA, A; VERYKIOS, X.E. (2000) "An advanced reactor configuration for the partial oxidation of methane to synthesis gas" Catalysis Today p. 60 p. 63-67.
- PINTO, J. C.; LAGE; P.L.C. (2001) "Métodos numéricos em problemas de engenharia " E- papers serviços editoriais – Rio de Janeiro.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. (1993) "Production of synthesis gas", Catalysis Today, vol. 18, p. 305-324.
- SMET, C. R. H.; BERGER, R. J.; MARIN, G. B.(2001) "Design of adiabatic fixed-bed reactors for the partial oxidation of methane to synthesis gas.

Application to production of methanol and hydrogen-for-fuel-cells",
Chemical Engineering Science., vol. 56, p. 4849 - 4861.

SOLIMAN, M. A.; EL-NASHAIE, S. S. E. H.; AL-UBAID, A. S. ; ADRIS, A.
(1998) "Simulation of steam reformers for methane", Chemical
Engineering Science, vol. 43, p.1801-1806.

Velardi,S.A.; Barresi A. A.(2002) "Methanol synthesis in a forced unsteady-state
reactor network" Chemical Engineering Science v.57 P.2995 – 3004.

ZENG, Y.; TAMHANKAR, S.; RAMPRASAD, N.; FITCH, F.; ACHARYA D.;
WOLF, R.(2003) "A novel cyclic process for synthesis gas
production" Chemical Engineering Science, v. 58 p. 577-582.

SITES DA INTERNET

www.gasenergia.com.br

www.brasilnews.com.br

www.bp.com

www.anp.gov.br

APÊNDICE

Tabela 1. Parâmetros adotados nas simulações (REATOR A)

Parâmetros	valor
L	3
ε	0.53
Φ	0.6
Γ	3
r	0.006
ρ_s	1750
k_{1a}	$8.11e5 \cdot \exp(-86000/(R \cdot T))$ *
k_{1b}	$6.8e5 \cdot \exp(-86000/(R \cdot T))$ *
k_{2x}	$1.17e15 \cdot \exp(-240100/(R \cdot T))$ *
k_{3x}	$5.43e5 \cdot \exp(-67000/(R \cdot T))$ *
k_{4x}	$2.83e14 \cdot \exp(-243900/(R \cdot T))$ *
K_{CH4x}	$1.26e-1 \cdot \exp(27300/(R \cdot T))$ *
K_{O2x}	$7.87e-7 \cdot \exp(92800/(R \cdot T))$ *
K_{CH4}	$6.65e-4 \cdot \exp(38300/(R \cdot T))$ *
K_{CO}	$8.23e-5 \cdot \exp(70700/(R \cdot T))$ *
K_{H2}	$6.12e-9 \cdot \exp(82900/(R \cdot T))$ *
K_{H2O}	$1.77e5 \cdot \exp(-88700/(R \cdot T))$ *

* publicadas por Ostrowski (1998)

Tabela 2. Parâmetros adotados nas simulações (REATOR B)

Parâmetros	valor
L	3
ε	0.53
Φ	0.6
Γ	4
r	0.006
ρ_s	1750
E_1	166e3
E_2	29e3**
E_3	23.7e3**
A_1	1.1 **
A_2	4.19e-9 **
A_3	2.42e-9 **

** publicadas por Jin *et al.* (2002)

Tabela 3. Parâmetros adotados nas simulações (REATOR C)

Parâmetros	valor
L	3
ε	0.53
Φ	0.6
Γ	4
r	0.006
ρ_s	1750
kpsa	$2.69e7 \cdot \exp(-109900/(R \cdot T))$ ***
kpsb	$7.31e8 \cdot \exp(-123400/(R \cdot T))$ ***
kpsc	$4.36e2 \cdot \exp(-65200/(R \cdot T))$ ***
Kco	$7.99e-7 \cdot \exp(58100/(R \cdot T))$ ***
Kco ₂	$1.02e-7 \cdot \exp(-67400/(R \cdot T))$ ***
kd	$4.13e-11 \cdot \exp(104500/(R \cdot T))$ ***
Kp _c	$\exp(3066/T - 14.650)$ ***
Kp _b	$\exp(-2076/T - 2.029)$ ***
Kp _a	$\exp(5139/T - 12.621)$ ***

*** publicadas por Velardi & Barresi (2002)

info.m

```
% Produção de gas de Sintese por oxidação parcial e metanol
% autor: Fabio Adriano
% Este trabalho faz parte do projeto Rede 02 coordenado pelo professor:
Sergio Lucena
% Os programas desenvolvidos resolvem um sistemas de equações
diferenciais parciais
% aclopadas, da forma: Os programas sao Reator_A, Reator_B, Retor_C
% Os programas foram escritos em matlab 6.5
```

```
%  $dy(z,t) = 1 \frac{d^2y(z,t)}{dz^2} - dy(z,t) + K * R(i)$ 
% -----
% dt      d2z      dz
```

dados_metanol.m

```
clear;
clc;
cla;
```

```
Nx=input('Entre com o numero de pontos da malha espacial Nx=');
Nt=input('Entre com o numero de pontos da malha espacial Nt=');
tol=input(' Entre com o valor da tolerancia desejada =');
yco0=input('Entre com o numero de yco0')
yh20=input('Entre com o numero de yh20')
yco20=input('Entre com o numero de yco20')
yh2o0=input('Entre com o numero de yh2o0')
yMoh0=input('Entre com o numero de yMoh0')
```

```
de=1/(Nx-1); % incremento espacial = dx
dx=de;
dx2=de^2;
dt=1/Nt;      % incremento temporal
```

```
%-----Calculo das Difusividades -----
%
P=5;
T=298;
r=0.006; % raio da particula
tort=3; % tortuosidade
FV=0.53;
```

```
% om --> parametro de Lennard Jones
% P --> pressao
% s --> parametro de colisao das moleculas
```

```
M(1)=16; % metano
M(2)=32; % oxigenio
M(3)=18; % agua
M(4)=44; % dióxido de carbono
M(5)=28; % monóxido de carbono
M(6)=2.016; % hidrogenio
```

```
s(6)=3.041;
s(2)=3.3035;
s(5)=3.3785;
s(4)=3.3785;
s(3)=2.904;
s(1)=3.4625;
om(6)=0.6823;
om(2)=0.7424;
om(5)=0.7393;
om(4)=0.7393;
om(3)=0.8942;
om(1)=0.7556;
```

```
%----- Difusividade Molecular(m^2/s) -----%
```

```
for n=1:6
```

```
D(n)=(FV/tort)*(1/10000)*(0.0018583/(5*s(n)^2*om(n))*((T^3*(1/28.97+1/M(n)))^
(0.5)));
end
```

```
%-----Parametros da reação -----%
```

```
% fatores de efetividade
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
nfa=0.7;
nfb=0.7;
nfc=0.7;
%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%%
```

```
Dens=1750; % Densidade do solido
T=input(' Entre com o valor da temperatura do reator K');
e=0.53; % Porosidade do leito
L=3; % comprimento do reator
raio=0.6 ; % raio do reator (m)
As=pi*raio^2; % area superficial
```

```

tal=4;          % tortuosidade
Q=input(' Entre com o valor da vazao (m^3/s)')
v=Q/As/e;
tal=4;
Pt=(' Entre como o valor da pressão total (bar)');
h20=input('Entre com o valor da concentracao inicial (mol/m^3)'); %
cg1=h20;
R1= 8.3143;
Cps=980;

% Constantes de reação e de equilibrio
kpsa=2.69e7*exp(-109900/(R1*T));
kpsb=7.31e8*exp(-123400/(R1*T));
kpzc=4.36e2*exp(-65200/(R1*T));
Kco=7.99e-7*exp(58100/(R1*T));
Kco2=1.02e-7*exp(-67400/(R1*T));
kd=4.13e-11*exp(104500/(R1*T));
Kpc=exp(3066/T-14.650);
Kpb=exp(-2076/T-2.029);
Kpa=exp(5139/T-12.621);

%----- Difusividades de Efetiva(m^2/s)-----%

for n=1:6
    dp=2*r;
    De(n)=(0.73*D(n)+0.5*dp/(1+9.49*D(n)/(vz*dp)));
end

% co      h2      co2      agua      metanol
D1=De(5); D2=De(6); D3=De(4); D4=De(3); D5=0.005;

for k=2:Nt+1

    yco(k,1)=yco0;
    yh2(k,1)=yh20;
    yco2(k,1)=yco20;
    yh2o(k,1)=yh2o0;
    yMoh(k,1)=yMoh0;
    yco(k,2)=2*dx*D1/L/vz*(1-yco0)+ yco0;
    yh2(k,2)=2*dx*D2/L/vz*(1-yh20)+ yh20;
    yco2(k,2)=2*dx*D3/L/vz*(1-yco20)+ yco20;
    yh2o(k,2)=2*dx*D4/L/vz*(1-yh2o0)+ yh2o0;
    yMoh(k,2)=2*dx*D5/L/vz*(1-ymoh0)+ ymoh0;

    for n=1:Nx-1

        yco(1,n)=yco0;
        yh2(1,n)=yh20;

```

```

        yco2(1,n)=yco20;
        yh2o(1,n)=yh2o0;
        yMoh(1,n)=yMoh0;

        end
    end

    raz=dt/(dx^2);
    if raz <= 0.5
        display('Quantidade de passo insuficiente!')
        ('Aumente o numero de passos temporais Nt')

        break
    else
        display('simulando aguarde!!')
    end

% tolerancias
t_1=1;
t_2=1;
t_3=1;
t_4=1;
t_5=1;
t_6=1;

Reator_C.m

info;
dados_metanol;

while t_1 >tol | t_2 > tol | t_3 > tol | t_4 > tol | t_5 >tol | t_6 > tol

    for k=1:Nt
        for n=3:Nx-1

%-----Equações do balanço de massa-----
%-----%

        yco(k+1,n) = yco(k,n)+dt*(D1/L^2/dx^2*(yco(k,n+1)-2*yco(k,n)+yco(k,n-1))-
        vz/L/dx*(yco(k,n)-yco(k,n-1))+Dens*(1-
        e)*(nfb*kpsb*Kco2*(yco2(k,n)*Pt^2*yh2(k,n)-
        yh2o(k,n)*Pt^2*yco(k,n)/Kpb)/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)

```

$$*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt)-nfa*kpsa*Kco*(yco(k,n)*Pt*(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)-yMoh(k,n)*Pt/(yh2(k,n)*Pt)^{.5/Kpa})/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt))/cg1/e)^{1*L/vz};$$

$$yh2(k+1,n) = yh2(k,n)+dt*(D2/L^2/dx^2*(yh2(k,n+1)-2*yh2(k,n)+yh2(k,n-1))-vz/L/dx*(yh2(k,n)-yh2(k,n-1))+Dens*(1-e)*(-2*nfa*kpsa*Kco*(yco(k,n)*Pt*(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)-yMoh(k,n)*Pt/(yh2(k,n)*Pt)^{.5/Kpa})/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt)-nfb*kpsb*Kco2*(yco2(k,n)*Pt^2*yh2(k,n)-yh2o(k,n)*Pt^2*yco(k,n)/Kpb)/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt)-3*nfc*kpsc*Kco2*(yco2(k,n)*Pt*(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)-yMoh(k,n)*Pt^2*yh2o(k,n)/(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)/Kpc})/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt))/cg1/e)^{1*L/vz};$$

$$yco2(k+1,n) = yco2(k,n)+dt*(D3/L^2/dx^2*(yco2(k,n+1)-2*yco2(k,n)+yco2(k,n-1))-vz/L/dx*(yco2(k,n)-yco(k,n-1))+Dens*(1-e)*(-nfb*kpsb*Kco2*(yco2(k,n)*Pt^2*yh2(k,n)-yh2o(k,n)*Pt^2*yco(k,n)/Kpb)/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt)-nfc*kpsc*Kco2*(yco2(k,n)*Pt*(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)-yMoh(k,n)*Pt^2*yh2o(k,n)/(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)/Kpc})/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt))/cg1/e)^{1*L/vz};$$

$$yh2o(k+1,n) = yh2o(k,n)+dt*(D4/L^2/dx^2*(yh2o(k,n+1)-2*yh2o(k,n)+yh2o(k,n-1))-vz/L/dx*(yh2o(k,n)-yh2o(k,n-1))+Dens*(1-e)*(nfb*kpsb*Kco2*(yco2(k,n)*Pt^2*yh2(k,n)-yh2o(k,n)*Pt^2*yco(k,n)/Kpb)/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt)+nfc*kpsc*Kco2*(yco2(k,n)*Pt*(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)-yMoh(k,n)*Pt^2*yh2o(k,n)/(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)/Kpc})/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt))/cg1/e)^{1*L/vz};$$

$$yMoh(k+1,n) = yMoh(k,n)+dt*(D5/L^2/dx^2*(yMoh(k,n+1)-2*yMoh(k,n)+yMoh(k,n-1))-vz/L/dx*(yMoh(k,n)-yMoh(k,n-1))+Dens*(1-e)*(nfa*kpsa*Kco*(yco(k,n)*Pt*(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)-yMoh(k,n)*Pt/(yh2(k,n)*Pt)^{.5/Kpa})/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt)+nfc*kpsc*Kco2*(yco2(k,n)*Pt*(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)-yMoh(k,n)*Pt^2*yh2o(k,n)/(yh2(k,n)*Pt)^{(3/2)/Kpc})/(1+Kco*yco(k,n)*Pt+Kco2*yco2(k,n)*Pt)/((yh2(k,n)*Pt)^{.5+kd^{.5}yh2o(k,n)*Pt))/cg1/e)^{1*L/vz};$$

```

t_1 = abs(yco(k+1,n) - yco(k,n));
t_2 = abs(yco2(k+1,n)- yco2(k,n));
t_3 = abs(yh2o(k+1,n)- yh2o(k,n));
t_4 = abs(yMoh(k+1,n)- yMoh(k,n));
t_5 = abs(yh2(k+1,n)- yh2(k,n));

```

```

%-----Condição de contorno no final do reator-----
-%

```

```

    yMoh(k,Nx)=yMoh(k,Nx-1);
    yco2(k,Nx)=yco2(k,Nx-1);
    yco(k,Nx)=yco(k,Nx-1);
    yh2(k,Nx)=yh2(k,Nx-1);
    yh2o(k,Nx)=yh2o(k,Nx-1);

```

```

Nt= Nt+1;

```

```

    end
end

```

```

graficos;

```

```

Graficos_metanol.m

```

```

% z=0:de:Nx*de-de;
figure(1)
plot(z,yMoh(Nt,:),z,yMoh(Nt/2,:),z,yMoh(Nt/5,:))
l1end('Nt','Nt/2','Nt/5')

```

```

figure(2)
plot(z,yco2(Nt,:),z,yco2(Nt/2,:),z,yco2(Nt/5,:))
l1end('Nt','Nt/2','Nt/5')

```

```

figure(3)
plot(z,yh2(Nt,:),z,yh2(Nt/2,:),z,yh2(Nt/5,:))
l1end('Nt','Nt/2','Nt/5')

```

```
figure(4)
plot(z,yh2o(Nt,:),z,yh2o(Nt/2,:),z,yh2o(Nt/5,:))
l1end('Nt','Nt/2','Nt/5')
```

```
figure(5)
plot(z,yco(Nt,:),z,yh2(Nt,:),z,yco2(Nt,:),z,yh2o(Nt,:),z,yMoh(Nt,:))
l1end('CO','H2','CO2','H2O','MOH')
```

```
figure(6)
z1=linspace(0,1,Nt+1)
plot(z1,yco(:,Nx),z1,yh2(:,Nx),z1,yco2(:,Nx),z1,yh2o(:,Nx),z1,yMoh(:,Nx))
l1end('CO','H2','CO2','H2O','MOH')
```

```
figure(7)
plot(z1,yMoh(:,Nx),z1,yMoh(:,Nx/2),z1,yMoh(:,Nx/5))
l1end('Nx','Nx/2','Nx/5')
xlabel('z/L')
ylabel('y(i)')
title('MOH')
```

```
figure(8)
plot(z1,yco2(:,Nx),z1,yco2(:,Nx/2),z1,yco2(:,Nx/5))
l1end('Nt','Nt/2','Nt/5')
xlabel('z/L')
ylabel('y(i)')
title('CO2')
```

```
figure(9)
plot(z1,yh2(:,Nx),z1,yh2(:,Nx/2),z1,yh2(:,Nx/5))
l1end('Nt','Nt/2','Nt/5')
xlabel('z/L')
ylabel('y(i)')
title('H2')
```

```
figure(10)
plot(z1,yh2o(:,Nx),z1,yh2o(:,Nx/2),z1,yh2o(:,Nx/5))
l1end('Nt','Nt/2','Nt/5')
xlabel('z/L')
ylabel('y(i)')
title('H2O')
```

```

figure(11)
plot(z1,yco(:,Nx),z1,yco(:,Nx/2),z1,yco(:,Nx/5))
l1end('Nt','Nt/2','Nt/5')
xlabel('z/L')
ylabel('y(i)')

```

singas_dados.m

```

Nx=input('Entre com o numero de pontos da malha espacial Nx=');
Nt=input('Entre com o numero de pontos da malha espacial Nt=');
tol=input(' Entre com o valor da tolerancia desejada =');
ych40=input('Entre com o numero de ych40')
yo20=input('Entre com o numero de yo20')
yh2o0=input('Entre com o numero de yh2o0')
yco20=input('Entre com o numero de yco20')
yco0=input('Entre com o numero de yco0')
yh20=input('Entre com o numero de yh20')

```

```

Nx=input('entre com o valor de Nx=');
Nt=input('entre com o valor de Nt=');

```

```

P=5;
T=298;
r= 0.006;
tort=4;
FV= 0.53;
rz=dt/de^2;
dx=de;
dx2=de^2;
Dens=1750; % kg/m^3
T=input(' Entre com o valor da temperatura do reator K');
e=0.53;
L=3; % comprimento do reator(m)
raio=0.6 ; % raio do reator (m)
As=pi*raio^2; % m
tal=4;
Q=input(' Entre com o valor da vazao (m^3/s)');
v=Q/As*e; % m/s

```

```

vz=v;
cg1=input('Entre com o valor da concentracao inicial (mol/m^3)');
R=8.314e-5 % bar*m^3/mol*K
Pt=input(' Entre com o valor da pressao total bar');

% As difusividades foram caluculadas com relacao ao ar

% om --> parametro de Lennard Jones
% P --> pressao
% s --> parametro de colisao das moleculas

M(1)=16; % metano
M(2)=32; % oxigenio
M(3)=18; % agua
M(4)=44; % dióxido de carbono
M(5)=28; % monóxido de carbono
M(6)=2.016; % hidrogenio

s(6)=3.041;
s(2)=3.3035;
s(5)=3.3785;
s(4)=3.3785;
s(3)=2.904;
s(1)=3.4625;
om(6)=0.6823;
om(2)=0.7424;
om(5)=0.7393;
om(4)=0.7393;
om(3)=0.8942;
om(1)=0.7556;

%----- Difusividade Molecular(m^2/s) -----%

for n=1:6

D(n)=(FV/tort)*(1/10000)*(0.0018583/(P*s(n)^2*om(n))*((T^3*(1/28.97+1/M(n)))^
(0.5)));
end

%----- Difusividades de Knudsen(m^2/s)-----%

for n=1:6
Dk(n)= (FV/tort)*[97*r*(T/M(n))^1/2]*(FV/tort);
End

```

```

%----- Difusividades de Efetiva(m^2/s)-----%

for n=1:6
De(n)=(Dk(n)*D(n))/(Dk(n)+D(n));
end

D1=De(1); D2=De(2); D3=De(3); D4=De(4); D5=De(5); D6=De(6);

% Fatores de Efetividade de cada reação

nf1=0.05;
nf2=0.07;
nf3=0.05;
nf4=0.06;

% Constantes das reacoes e equilibrio

Rg=8.3144 ; % J/mol*K

k1a=8.11e5*exp(-86000/(Rg*T));
k1b=6.8e5*exp(-86000/(Rg*T));
k2x=1.17e15*exp(-240100/(Rg*T));
k3x=5.43e5*exp(-67000/(Rg*T));
k4x=2.83e14*exp(-243900/(Rg*T));
Kch4x=1.26e-1*exp(27300/(Rg*T));
Ko2x=7.87e-7*exp(92800/(Rg*T));
Kch4=6.65e-4*exp(38300/(Rg*T));
Kco=8.23e-5*exp(70700/(Rg*T));
Kh2=6.12e-9*exp(82900/(Rg*T));
Kh2o=1.77e5*exp(-88700/(Rg*T));
K2q=1.198e17*exp(-26830/T)/(0.01)^2;
K3q=1.767e-2*exp(4400/T);
K4q=2.117e15*exp(-22430/T)/(0.01)^2;

    for k=1:Nt+1
        for n=1:Nx

% condicoes de contorno
ych4(k,1)=ych40;
yco2(k,1)=yco20;
yco(k,1)=yco0;
yh2(k,1)=yh20;
yh2o(k,1)=yh2o0;
yo2(k,1)=yo20;

```

```

        ych4(k,2)=2*dx*D5/vz/L*(1-ych40)+ych40;
        yco2(k,2)=2*dx*D3/vz/L*(1-yco20)+yco20;
        yco(k,2)=2*dx*D1/vz/L*(1-yco0)+yco0;
        yh2(k,2)=2*dx*D6/vz/L*(1-yh20)+yh20;
        yh2o(k,2)=2*dx*D4/vz/L*(1-yh2o0)+yh2o0;
        yo2(k,2)=2*dx*D2/vz/L*(1-yo20)+yo20;

        end
    % condicao inicial
        ych4(1,n)=ych40;
        yco2(1,n)=yco20;
        yh2(1,n)=yh20;
        yco(1,n)=yco0;
        yh2o(1,n)=yh2o0;
        yo2(1,n)=yo20;

end

raz=dt/(dx^2);
if raz <= 0.5
    display('Quantidade de passo insuficiente!')
    ('Aumente o numero de passos temporais Nt')

    break
else
    display('simulando aguarde!!')

end

Reator_A.m

info;
singas_dados;

while t_1 >tol | t_2 >tol | t_3 >tol | t_4 > tol | t_5 >tol | t_6 > tol
for k=1:Nt
    for n=3:Nx-1

yco(k+1,n) = yco(k,n)+dt*(D1/L^2/dx^2*(yco(k,n+1)-2*yco(k,n)+yco(k,n-1))-
vz/L/dx*(yco(k,n)-yco(k,n-1))+Dens*(1-e)...

```

$$\begin{aligned} & *(\text{nf}2^*k2x/(\text{yh}2(k,n)*\text{Pt})^2.5*(\text{ych}4(k,n)*\text{yh}2o(k,n)*\text{Pt}- \\ & \text{yh}2(k,n)^3*\text{Pt}^4*\text{yco}(k,n)/K2q)/((1+Kco*\text{yco}(k,n)*\text{Pt}+Kh2*\text{yh}2(k,n)... \\ & *\text{Pt}+Kch4*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Kh2o*\text{yh}2o(k,n)/\text{yh}2(k,n))^2- \\ & \text{nf}3^*k3x/\text{yh}2(k,n)/\text{Pt}*(\text{yco}(k,n)*\text{Pt}^2*\text{yh}2o(k,n)-\text{yh}2(k,n)*\text{Pt}^2*\text{yco}2(k,n)... \end{aligned}$$

$$/K3q)/((1+Kco*\text{yco}(k,n)*\text{Pt}+Kh2*\text{yh}2(k,n)*\text{Pt}+Kch4*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Kh2o*\text{yh}2o(k,n)/\text{yh}2(k,n))^2)/\text{cg}1/e)^*1*L/vz;$$

$$\text{yh}2o(k+1,n) = \text{yh}2o(k,n) + dt*(D4/L^2/dx^2*(\text{yh}2o(k,n+1)-2*\text{yh}2o(k,n)+\text{yh}2o(k,n-1)) - vz/L/dx*(\text{yh}2o(k,n)-\text{yh}2o(k,n-1)) + \text{Dens}^*...$$

$$\begin{aligned} & (1- \\ & e)^*(2*\text{nf}1*(k1a*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}^2*\text{yo}2(k,n)/((1+Kch4x*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Ko2x*\text{yo}2(k,n)*\text{Pt})^2 + k1b*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}^2*\text{yo}2(k,n)... \\ & /((1+Kch4x*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Ko2x*\text{yo}2(k,n)*\text{Pt})) - \\ & \text{nf}4^*k4x/(\text{yh}2(k,n)*\text{Pt})^3.5*(\text{yco}(k,n)*\text{Pt}^3*\text{yh}2o(k,n)^2- \\ & \text{yh}2(k,n)^4*\text{Pt}^5*\text{yco}2(k,n)... \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & /K4q)/((1+Kco*\text{yco}(k,n)*\text{Pt}+Kh2*\text{yh}2(k,n)*\text{Pt}+Kch4*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Kh2o*\text{yh}2o(k,n)/ \\ & \text{yh}2(k,n))^2 - \text{nf}2^*k2x/(\text{yh}2(k,n)*\text{Pt})^2.5*(\text{ych}4(k,n)... \\ & *\text{yh}2o(k,n)*\text{Pt}- \\ & \text{yh}2(k,n)^3*\text{Pt}^4*\text{yco}(k,n)/K2q)/((1+Kco*\text{yco}(k,n)*\text{Pt}+Kh2*\text{yh}2(k,n)*\text{Pt}+Kch4*\text{ych}4 \\ & (k,n)*\text{Pt}+Kh2o*\text{yh}2o(k,n)/\text{yh}2(k,n))^2)/\text{cg}1/e)^*1*L/vz; \end{aligned}$$

$$\text{yo}2(k+1,n) = \text{yo}2(k,n) + dt*(D2/L^2/dx^2*(\text{yo}2(k,n+1)-2*\text{yo}2(k,n)+\text{yo}2(k,n-1)) - vz/L/dx*(\text{yo}2(k,n)-\text{yo}2(k,n-1)) - 2*\text{Dens}*(1-e)*\text{nf}1^*...$$

$$\begin{aligned} & (k1a*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}^2*\text{yo}2(k,n)/((1+Kch4x*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Ko2x*\text{yo}2(k,n)*\text{Pt})^2 + k1b* \\ & \text{ych}4(k,n)*\text{Pt}^2*\text{yo}2(k,n)/((1+Kch4x*\text{ych}4(k,n)... \\ & *\text{Pt}+Ko2x*\text{yo}2(k,n)*\text{Pt}))/\text{cg}1/e)^*1*L/vz; \end{aligned}$$

$$\text{ych}4(k+1,n) = \text{ych}4(k,n) + dt*(D5/L^2/dx^2*(\text{ych}4(k,n+1)-2*\text{ych}4(k,n)+\text{ych}4(k,n-1)) - vz/L/dx*(\text{ych}4(k,n)-\text{ych}4(k,n-1)) + \text{Dens}*(1-e)...$$

$$\begin{aligned} & *(- \\ & \text{nf}1*(k1a*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}^2*\text{yo}2(k,n)/((1+Kch4x*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Ko2x*\text{yo}2(k,n)*\text{Pt})^2 + \\ & k1b*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}^2*\text{yo}2(k,n)/... \\ & (1+Kch4x*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Ko2x*\text{yo}2(k,n)*\text{Pt})) - \\ & \text{nf}4^*k4x/(\text{yh}2(k,n)*\text{Pt})^3.5*(\text{yco}(k,n)*\text{Pt}^3*\text{yh}2o(k,n)^2- \\ & \text{yh}2(k,n)^4*\text{Pt}^5*\text{yco}2(k,n)... \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & /K4q)/((1+Kco*\text{yco}(k,n)*\text{Pt}+Kh2*\text{yh}2(k,n)*\text{Pt}+Kch4*\text{ych}4(k,n)*\text{Pt}+Kh2o*\text{yh}2o(k,n)/ \\ & \text{yh}2(k,n))^2 - \text{nf}2^*k2x/(\text{yh}2(k,n)*\text{Pt})^2.5*(\text{ych}4(k,n)... \\ & *\text{yh}2o(k,n)*\text{Pt}- \\ & \text{yh}2(k,n)^3*\text{Pt}^4*\text{yco}(k,n)/K2q)/((1+Kco*\text{yco}(k,n)*\text{Pt}+Kh2*\text{yh}2(k,n)*\text{Pt}+Kch4*\text{ych}4 \\ & (k,n)*\text{Pt}+Kh2o*\text{yh}2o(k,n)/\text{yh}2(k,n))^2)/\text{cg}1/e)^*1*L/vz; \end{aligned}$$

$$yh2(k+1,n) = yh2(k,n) + dt * (D6/L^2/dx^2 * (yh2(k,n+1) - 2*yh2(k,n) + yh2(k,n-1))) - vz/L/dx * (yh2(k,n) - yh2(k,n-1)) + Dens * (1-e)^{(3*nf2*k2x/...}$$

$$(yh2(k,n)*Pt)^{2.5} * (ych4(k,n)*yh2o(k,n)*Pt - yh2(k,n)^3 * Pt^4 * yco(k,n)/K2q) / (1 + Kco*yco(k,n)*Pt + Kh2*yh2(k,n)*Pt + Kch4*ych4(k,n)...$$

$$*Pt + Kh2o*yh2o(k,n)/yh2(k,n))^{2+4*nf4*k4x/(yh2(k,n)*Pt)^{3.5} * (yco(k,n)*Pt^3*yh2o(k,n)^2 - yh2(k,n)^4*Pt^5*yco2(k,n)/K4q)/...}$$

$$(1 + Kco*yco(k,n)*Pt + Kh2*yh2(k,n)*Pt + Kch4*ych4(k,n)*Pt + Kh2o*yh2o(k,n)/yh2(k,n))^{2+nf3*k3x/yh2(k,n)/Pt * (yco(k,n)*Pt^2*yh2o(k,n)...$$

$$- yh2(k,n)*Pt^2*yco2(k,n)/K3q) / (1 + Kco*yco(k,n)*Pt + Kh2*yh2(k,n)*Pt + Kch4*ych4(k,n)*Pt + Kh2o*yh2o(k,n)/yh2(k,n))^{2/cg1/e} * 1*L/vz;$$

$$yco2(k+1,n) = yco2(k,n) + dt * (D3/L^2/dx^2 * (yco2(k,n+1) - 2*yco2(k,n) + yco2(k,n-1))) - vz/L/dx * (yco2(k,n) - yco2(k,n-1)) + Dens * (1-e)^{...}$$

$$(nf4*k4x/(yh2(k,n)*Pt)^{3.5} * (yco(k,n)*Pt^3*yh2o(k,n)^2 - yh2(k,n)^4*Pt^5*yco2(k,n)/K4q) / (1 + Kco*yco(k,n)*Pt + Kh2*yh2(k,n)*...$$

$$Pt + Kch4*ych4(k,n)*Pt + Kh2o*yh2o(k,n)/yh2(k,n))^{2+nf3*k3x/yh2(k,n)/Pt * (yco(k,n)*Pt^2*yh2o(k,n) - yh2(k,n)*Pt^2*yco2(k,n)/K3q)...$$

$$/ (1 + Kco*yco(k,n)*Pt + Kh2*yh2(k,n)*Pt + Kch4*ych4(k,n)*Pt + Kh2o*yh2o(k,n)/yh2(k,n))^{2+nf1*(k1a*ych4(k,n)*Pt^2*yo2(k,n)/...}$$

$$(1 + Kch4x*ych4(k,n)*Pt + Ko2x*yo2(k,n)*Pt)^{2+k1b*ych4(k,n)*Pt^2*yo2(k,n)/(1 + Kch4x*ych4(k,n)*Pt + Ko2x*yo2(k,n)*Pt)) / cg1/e} * 1*L/vz;$$

% Erros absolutos

$$\begin{aligned} t_1 &= \text{abs}(yco(k+1,n) - yco(k,n)); \\ t_2 &= \text{abs}(yco2(k+1,n) - yco2(k,n)); \\ t_3 &= \text{abs}(yh2o(k+1,n) - yh2o(k,n)); \\ t_4 &= \text{abs}(yo2(k+1,n) - yo2(k,n)); \\ t_5 &= \text{abs}(ych4(k+1,n) - ych4(k,n)); \\ t_6 &= \text{abs}(yh2(k+1,n) - yh2(k,n)); \end{aligned}$$

%-----Condição de contorno no final do reator-----
-----%

$$\begin{aligned} ych4(k,Nx) &= ych4(k,Nx-1); \\ yco2(k,Nx) &= yco2(k,Nx-1); \\ yco(k,Nx) &= yco(k,Nx-1); \\ yh2(k,Nx) &= yh2(k,Nx-1); \\ yh2o(k,Nx) &= yh2o(k,Nx-1); \\ yo2(k,Nx) &= yo2(k,Nx-1); \end{aligned}$$

```

        Nt=Nt+1;

    end

end

end

graficos_sgas;

graficos_sgas.m
z=0:de:Nx*de-de;

figure(1)
plot(z,ych4(Nt,:),z,yh2(Nt,:),z,yco(Nt,:),z,yco2(Nt,:),z,yh2o(Nt,:),z,yo2(Nt,:))
l1end('CH4','CO2','H2','CO','CO2','H2O','O2')

t=0:dt:(Nt*dt);
figure(2)
plot(t,ych4(:,Nx),t,yh2(:,Nx),t,yco(:,Nx),t,yco2(:,Nx),t,yh2o(:,Nx),t,yo2(:,Nx))
title('Saida do reator')
xlabel('Tempo (s)')
ylabel('y(i)')
legend('CH4','CO2','H2','CO','CO2','H2O','O2')

Singas_dados1.m

Nx=input('Entre com o numero de pontos da malha espacial Nx=');
Nt=input('Entre com o numero de pontos da malha espacial Nt=');
tol=input(' Entre com o valor da tolerancia desejada =');

ych40=input('Entre com o numero de ych40')
yo20=input('Entre com o numero de yo20')
yh2o0=input('Entre com o numero de yh2o0')
yco20=input('Entre com o numero de yco20')
yco0=input('Entre com o numero de yco0')
yh20=input('Entre com o numero de yh20')

```

```

de=1/(Nx-1); % incremento espacial
dt=1/Nt;      %incremento temporal
dx=de;
dx2=de^2;
w=1; % fator de relaxamento varia de 0 a 2
tic;
R= 8.3143;
Ta=298;

                                %-----Calculo das Difusividades -----
                                %
P=1;

r=0.006; % R. Hong et al./Catalysis Today 38 (1997) 47-58
tort=4;
FV= 0.59;

M(1)=16; % metano
M(2)=32; % oxigenio
M(3)=18; % agua
M(4)=44; % dióxido de carbono
M(5)=28; % monóxido de carbono
M(6)=2.016; % hidrogenio

s(6)=3.041;
s(2)=3.3035;
s(5)=3.3785;
s(4)=3.3785;
s(3)=2.904;
s(1)=3.4625;
om(6)=0.6823;
om(2)=0.7424;
om(5)=0.7393;
om(4)=0.7393;
om(3)=0.8942;
om(1)=0.7556;

%----- Difusividade Molecular(m^2/s) -----%

for n=1:6

D(n)=(FV/tort)*(1/10000)*(0.0018583/(5*s(n)^2*om(n))*((Ta^3*(1/28.97+1/M(n)))
^(0.5)));
end

```

```
%----- Calculo dos massa especifica-----%
Z1=.9102164668;
Z2=.8998788325;
```

```
V1=Z1*R*Ta/P;
V2=Z2*R*Ta/P;
```

```
Deng=0.5;
%-----Parametros da reação -----%
```

```
Dens=1750; % Velardi
Rb=8.31;
e=0.4;
L=0.5;          % comprimento do reator
```

```
T=input('entre com a temperatura da reação');
tal=4;          % tortuosidade
raio=0.6 ; % raio do reator (m)
As=pi*raio^2; % m
tal=4;
Q=input(' Entre com o valor da vazao (m^3/s)');
v=Q/As*e; % m/s
vz=v;
cg1=input('Entre com o valor da concentracao inicial (mol/m^3)');
R=8.314e-5 % bar*m^3/mol*K
Pt=input(' Entre com o valor da pressao total bar');
```

```
R1= 8.3143;
Cps=980;
cps=Cps;
%----- Difusividades de Efetiva(m^2/s)-----%
```

```
for n=1:6
    dp=2*r;
    De(n)=(0.73*D(n)+0.5*dp/(1+9.49*D(n)/(vz*dp)));
end
```

```
Deff1=De(5); Deff2=De(6); Deff3=De(4); Deff4=De(3); Deff5=De(3);
Deff6=Deff5;
```

```
A=dt*(Deff1/L^2/dx^2);
B=vz/L/dx;
C=dt*(keff/L^2/dx^2);
```

```
%-----Constantes Cineticas e da Reação -----
---%
R=8.31;
```

```

K2=1.198e11*exp(-26830/Ta);
K3=6.78e12*exp(-31230/(Ta));

E1=166e3;
E3=23.7e3;
E2=29e3;
A1=1.1e3;
A2=4.19e-6;
A3=2.42e-6;

nf1=0.05;
nf2=0.07;
nf3=0.07;

for k=1:Nt+1
    for n=1:Nx

% condicoes de contorno
ych4(k,1)=ych40;
yco2(k,1)=yco20;
yco(k,1)=yco0;
yh2(k,1)=yh20;
yh2o(k,1)=yh2o0;
yo2(k,1)=yo20;
ych4(k,2)=2*dx*D5/vz/L*(1-ych40)+ych40;
yco2(k,2)=2*dx*D3/vz/L*(1-yco20)+yco20;
yco(k,2)=2*dx*D1/vz/L*(1-yco0)+yco0;
yh2(k,2)=2*dx*D6/vz/L*(1-yh20)+yh20;
yh2o(k,2)=2*dx*D4/vz/L*(1-yh2o0)+yh2o0;
yo2(k,2)=2*dx*D2/vz/L*(1-yo20)+ yo20;

end
% condicao inicial
ych4(1,n)=ych40;
yco2(1,n)=yco20;
yh2(1,n)=yh20;
yco(1,n)=yco0;
yh2o(1,n)=yh2o0;
yo2(1,n)=yo20;

end

```

```

t_1=1;
t_2=1;
t_3=1;
t_4=1;
t_5=1;
t_6=1;

```

```

raz=dt/(dx^2);
if raz <= 0.5
    display('Quantidade de passo insuficiente!')
    ('Aumente o numero de passos temporais Nt')

    break
else
    display('simulando aguarde!!')

```

```

Reator_B.m
info;
Singas_dados1;

```

```

while t_1 >tol | t_2 >tol | t_3 >tol | t_4 > tol | t_5 >tol | t_6 > tol

```

```

for k=1:Nt
    for n=3:Nx-1

```

```

ych4(k+1,n) = -(w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e*nf2*A2*exp(-
E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3-w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf3*A3*exp(-
E3/R/T)*K2*K3*ych4(k,n)*yco2(k,n)+w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e*nf3*A3*exp(
-E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2-w*dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*ych4(k,n-
1)+w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf1*A1*ych4(k,n)*yo2(k,n)*exp(-
E1/R/T)*K2*K3+w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-
E2/R/T)*K3*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n)-w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-

```

$$\begin{aligned}
& E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3+w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(- \\
& E3/R/T)*K2*K3*ych4(k,n)*yco2(k,n)-w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(- \\
& E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2- \\
& w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf1*A1*ych4(k,n)*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*K2*K3- \\
& dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n)- \\
& dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(- \\
& E3/R/T)*K2*K3*ych4(k,n)*yco2(k,n)+dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf1*A1*ych4(k, \\
& ,n)*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*K2*K3+dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf2*A2*exp(- \\
& E2/R/T)*K3*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n)+dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf3*A3*exp(- \\
& E3/R/T)*K2*K3*ych4(k,n)*yco2(k,n)- \\
& w*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*ych4(k,n+1)+2*w*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*ych4(k,n)- \\
& w*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*ych4(k,n-1)+L*dx^2*K2*ych4(k,n)*K3*Pt*e*vz- \\
& 2*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*ych4(k,n)-dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*ych4(k,n)- \\
& w*L*dx^2*K2*ych4(k,n)*K3*Pt*e*vz- \\
& dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf1*A1*ych4(k,n)*yo2(k,n)*exp(- \\
& E1/R/T)*K2*K3+w*dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*ych4(k,n)- \\
& w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf2*A2*exp(- \\
& E2/R/T)*K3*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n))/(K2/K3/(w*L*dx^2*Pt*e*vz+2*dt*1*Deff5*Pt* \\
& e+dt*1*vz*L*dx*Pt*e+dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf1*A1*yo2(k,n)*exp(- \\
& E1/R/T)+dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(- \\
& E2/R/T)*yh2o(k,n)+dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-E3/R/T)*yco2(k,n)- \\
& dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf1*A1*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)- \\
& dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf2*A2*exp(-E2/R/T)*yh2o(k,n)- \\
& dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf3*A3*exp(-E3/R/T)*yco2(k,n)-L*dx^2*Pt*e*vz);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& yco2(k+1,n) = (- \\
& yco2(k,n)*L*dx^2*K2*Pt*e*vz+2*dt*1*Deff5*K2*Pt*e*yco2(k,n)+dt*1*vz*L*dx*K2* \\
& Pt*e*yco2(k,n)+w*yco2(k,n)*L*dx^2*K2*Pt*e*vz+w*dt*1*Deff5*K2*Pt*e*yco2(k,n \\
& +1)-2*w*dt*1*Deff5*K2*Pt*e*yco2(k,n)+w*dt*1*Deff5*K2*Pt*e*yco2(k,n-1)- \\
& w*dt*1*vz*L*dx*K2*Pt*e*yco2(k,n)+w*dt*1*vz*L*dx*K2*Pt*e*yco2(k,n- \\
& 1)+2*w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf1*A1*ych4(k,n)*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*K2- \\
& w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(- \\
& E2/R/T)*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n)+w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(- \\
& E2/R/T)*yco(k,n)*yh2(k,n)^3- \\
& 2*w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf1*A1*ych4(k,n)*yo2(k,n)*exp(- \\
& E1/R/T)*K2+w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf2*A2*exp(- \\
& E2/R/T)*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n)-w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e*nf2*A2*exp(- \\
& E2/R/T)*yco(k,n)*yh2(k,n)^3)/K2/Pt/e/(- \\
& L*dx^2*vz+2*dt*1*Deff5+dt*1*vz*L*dx+w*L*dx^2*vz);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& yh2o(k+1,n) = (- \\
& yh2o(k,n)*L*dx^2*K3*Pt*e*vz+2*dt*1*Deff5*K3*Pt*e*yh2o(k,n)+dt*1*vz*L*dx*K3 \\
& *Pt*e*yh2o(k,n)+w*yh2o(k,n)*L*dx^2*K3*Pt*e*vz+w*dt*1*Deff5*K3*Pt*e*yh2o(k, \\
& n+1)-2*w*dt*1*Deff5*K3*Pt*e*yh2o(k,n)+w*dt*1*Deff5*K3*Pt*e*yh2o(k,n-1)- \\
& w*dt*1*vz*L*dx*K3*Pt*e*yh2o(k,n)+w*dt*1*vz*L*dx*K3*Pt*e*yh2o(k,n- \\
& 1)+w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf1*A1*ych4(k,n)*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*K3- \\
& w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(- \\
& E3/R/T)*K3*ych4(k,n)*yco2(k,n)+w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(- \\
& E3/R/T)*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2-
\end{aligned}$$

$$w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e^{nf1*A1*ych4(k,n)*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*K3+w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e^{nf3*A3*exp(-E3/R/T)*K3*ych4(k,n)*yco2(k,n)-w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e^{nf3*A3*exp(-E3/R/T)*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2)/K3/Pt/e/(-L*dx^2*vz+2*dt*1*Deff5+dt*1*vz*L*dx+w*L*dx^2*vz)};$$

$$yo2(k+1,n) = (-w*dt*1*vz*L*dx*Pt*e*yo2(k,n)+w*dt*1*vz*L*dx*Pt*e*yo2(k,n-1)-2*w*dt*1*Dens*nf1*A1*ych4(k,n)*Pt^2*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*L^2*dx^2+2*w*dt*1*Dens*nf1*A1*ych4(k,n)*Pt^2*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*L^2*dx^2*e+2*dt*1*Deff5*Pt*e*yo2(k,n)+dt*1*vz*L*dx*Pt*e*yo2(k,n)+2*dt*1*Dens*nf1*A1*ych4(k,n)*Pt^2*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*L^2*dx^2-2*dt*1*Dens*nf1*A1*ych4(k,n)*Pt^2*yo2(k,n)*exp(-E1/R/T)*L^2*dx^2*e+w*dt*1*Deff5*Pt*e*yo2(k,n-1)+w*yo2(k,n)*L*dx^2*Pt*e*vz+w*dt*1*Deff5*Pt*e*yo2(k,n+1)-2*w*dt*1*Deff5*Pt*e*yo2(k,n))/(2*dt*1*Deff5*Pt*e+dt*1*vz*L*dx*Pt*e+2*dt*1*Dens*nf1*A1*ych4(k,n)*Pt^2*exp(-E1/R/T)*L^2*dx^2-2*dt*1*Dens*nf1*A1*ych4(k,n)*Pt^2*exp(-E1/R/T)*L^2*dx^2*e+w*L*dx^2*Pt*e*vz);$$

$$yco(k+1,n) = -(-w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e^{nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n)+w*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*yco(k,n-1)-2*w*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*yco(k,n)+w*dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*yco(k,n-1)+w*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*yco(k,n+1)-dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e^{nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3-w*dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*yco(k,n)+dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3+dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*yco(k,n)+2*w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e^{nf3*A3*exp(-E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2-4*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e^{nf3*A3*exp(-E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2+4*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2+2*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*yco(k,n)-2*w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-E3/R/T)*K2*K3*ych4(k,n)*yco2(k,n)+w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n)+w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e^{nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3+2*w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-E3/R/T)*K2*K3*ych4(k,n)*yco2(k,n)-w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3})/(-2*K2*K3*dt*1*Deff5*Pt*e-K2*K3*dt*1*vz*L*dx*Pt*e-dt*1*Dens*Pt^4*yh2(k,n)^3*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3-4*dt*1*Dens*Pt^4*yh2(k,n)^2*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-E3/R/T)*yco(k,n)*K2+dt*1*Dens*Pt^4*yh2(k,n)^3*L^2*dx^2*e^{nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3+4*dt*1*Dens*Pt^4*yh2(k,n)^2*L^2*dx^2*e^{nf3*A3*exp(-E3/R/T)*yco(k,n)*K2+L*dx^2*K2*K3*Pt*e*vz-w*L*dx^2*K2*K3*Pt*e*vz)};$$

$$yh2(k+1,n) = -(-3*w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e^{nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*K2*ych4(k,n)*yh2o(k,n)+9*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3-9*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e^{nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3-4*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e^{nf3*A3*exp(-$$

```

E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2+4*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-
E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2+3*w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-
E2/R/T)*K3*K2*yh4(k,n)*yh2o(k,n)+3*w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e*nf2*A2*e
xp(-E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3-
2*w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*e*nf3*A3*exp(-
E3/R/T)*K2*K3*yh4(k,n)*yco2(k,n)+2*w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*e*nf3*A3*ex
p(-E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2+2*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*yh2(k,n)-
3*w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-
E2/R/T)*K3*yco(k,n)*yh2(k,n)^3+2*w*dt*1*Dens*Pt^2*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-
E3/R/T)*K2*K3*yh4(k,n)*yco2(k,n)-2*w*dt*1*Dens*Pt^4*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-
E3/R/T)*K2*yco(k,n)^2*yh2(k,n)^2-2*w*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*yh2(k,n)-
yh2(k,n)*L*dx^2*K2*K3*Pt*e*vz+w*dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*yh2(k,n-1)-
w*dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*yh2(k,n)+w*yh2(k,n)*L*dx^2*K2*K3*Pt*e*vz+w*dt*1
*Deff5*K2*K3*Pt*e*yh2(k,n-
1)+w*dt*1*Deff5*K2*K3*Pt*e*yh2(k,n+1)+dt*1*vz*L*dx*K2*K3*Pt*e*yh2(k,n))/(L*
dx^2*K2*K3*Pt*e*vz-w*L*dx^2*K2*K3*Pt*e*vz-2*K2*K3*dt*1*Deff5*Pt*e-
K2*K3*dt*1*vz*L*dx*Pt*e+9*dt*1*Dens*Pt^4*yco(k,n)*yh2(k,n)^2*L^2*dx^2*e*nf
2*A2*exp(-E2/R/T)*K3-
9*dt*1*Dens*Pt^4*yco(k,n)*yh2(k,n)^2*L^2*dx^2*nf2*A2*exp(-E2/R/T)*K3-
4*dt*1*Dens*Pt^4*yco(k,n)^2*yh2(k,n)*L^2*dx^2*nf3*A3*exp(-
E3/R/T)*K2+4*dt*1*Dens*Pt^4*yco(k,n)^2*yh2(k,n)*L^2*dx^2*e*nf3*A3*exp(-
E3/R/T)*K2);

```

%-----Condição de contorno no final do reator-----
 -%

```

ych4(k,Nx)=ych4(k,Nx-1);
yo2(k,Nx)=yo2(k,Nx-1);
yco2(k,Nx)=yco2(k,Nx-1);
yco(k,Nx)=yco(k,Nx-1);
yh2(k,Nx)=yh2(k,Nx-1);
yh2o(k,Nx)=yh2o(k,Nx-1);

```

```

to_1 = abs(yco(k+1,n) - yco(k,n));
to_2 = abs(yco2(k+1,n)- yco2(k,n));
to_3 = abs(yh2o(k+1,n)- yh2o(k,n));
to_4 = abs(yo2(k+1,n) - yo2(k,n));
to_5 = abs(ych4(k+1,n)- ych4(k,n));
to_6 = abs(yh2(k+1,n)- yh2(k,n));

```

```

Nt=Nt+1;

```

```

end
end
end
graficos_sgas1;

```

graficos_sgas1.m

```

z=linspace(0,1,Nx);
figure(7)
plot(z,yco(Nt,:),'b',z,yco2(Nt,:),'r',z,yh2(Nt,:),'m',z,yh2o(Nt,:),'p',z,ych4(Nt,:),'r+',z,
yo2(Nt,:),'g')
legend('yco','yco2','yh2','yh2o','ch4')

z=linspace(0,1,Nt+1);

figure(8)
plot(t,yco2(:,Nx),'r',t,yco(:,Nx),'p',t,yh2(:,Nx),'k',t,yh2o(:,Nx),'g',t,yo2(:,Nx),'y',t,ych
4(:,Nx),'m')
title('Saida do reator')
xlabel('tempo (s)')
ylabel('y(i)')
legend('CO2','CO','H2','H2O','O2','CH4')

```