



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ELENILSON TAVARES CABRAL

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO
DE REFORMA A SECO DO METANO**

BELÉM

2015

ELENILSON TAVARES CABRAL

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE
REFORMA A SECO DO METANO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo

BELÉM

2015

II

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFPA

Cabral, Elenilson Tavares, 1990-
Modelagem e simulação computacional do processo de
reforma a seco do metano / Elenilson Tavares Cabral. -
2015.

Orientador: Emanuel Negrão Macêdo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade
Federal do Pará, Instituto de Tecnologia,
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química,
Belém, 2015.

1. Transformadas integrais. 2. Simulação
(Computadores). 3. Metano. 4. Modelos
matemáticos. I. Título.

CDD 22. ed. 515.723

ELENILSON TAVARES CABRAL

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL DO PROCESSO DE
REFORMA A SECO DO METANO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Desenvolvimento de Processos.

DATA: 18/08/2015

CONCEITO: Exc

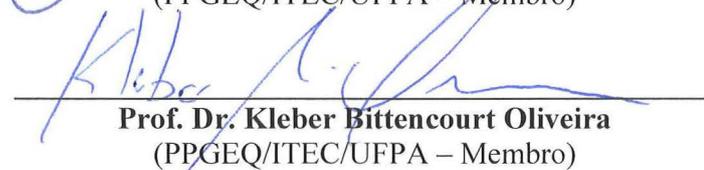
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Emanuel Negrão Macêdo
(FEQ/ITEC/UFGA - Orientador)



Prof. Dr. João Nazareno Nonato Quaresma
(PPGEQ/ITEC/UFGA - Membro)



Prof. Dr. Kleber Bittencourt Oliveira
(PPGEQ/ITEC/UFGA - Membro)



Prof. Dr. Marcelo José Raiol Souza
(CCNT/UEPA - Membro Externo)

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as bênçãos que tem me concedido, creio que ainda receberei muitas.

Aos meus pais Elenilson F. Cabral e Benedita L. Tavares por todo o amor, cuidado e dedicação à nossa família. Agradeço imensamente todos os sacrifícios que já fizeram para me ver feliz.

Ao meu irmão Elder Cabral cujos conselhos foram de grande importância para as minhas escolhas. Tem sido um verdadeiro amigo.

À Samantha Henschel por todo o apoio que me foi dado e por compreender minhas ausências em decorrência dos meus estudos.

Ao meu orientador Prof. Emanuel Negrão Macêdo pelos ensinamentos que me foram repassados e por sua dedicação à realização deste trabalho. Todos esses anos que pude tê-lo como orientador são motivos de muita satisfação para mim. Muito obrigado.

Aos amigos Helder Miyagawa, Fabio Pontes e Igor Coimbra, pelo companheirismo e por tudo que pude aprender ao lado deles nos anos em que compartilhamos do mesmo local de estudos.

Aos amigos da Faculdade de Engenharia Química. Infelizmente não terei como citar todos, mas ficarão sempre guardados em minhas memórias.

Aos meus professores da Faculdade de Engenharia Química e do Laboratório de Simulação de Processos (LSP) por tudo que pude aprender junto a eles.

A meus familiares e amigos por todo o apoio e respeito com os quais tenho compartilhado grandes alegrias.

À banca examinadora pela contribuição na realização deste trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro despendido durante a realização deste trabalho.

“...se devemos levar a sério o credo científico de manter uma mente aberta e permanecermos agnósticos quando as evidências são inconclusivas ou a pergunta ainda não está respondida, não deveríamos fechar as portas da percepção quando elas podem se abrir para a maravilha do misterioso. ”

(Michael Shermer)

“Feliz o homem que acha sabedoria, e o homem que adquire conhecimento. ”

(Provérbios 3.13)

RESUMO

O objetivo do presente trabalho é a modelagem matemática e a simulação computacional do processo de reforma de metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo sobre catalisador de níquel. O modelo proposto consiste de um sistema de equações diferenciais parciais não-lineares e não-homogêneas decorrentes dos balanços materiais no reator e na partícula do catalisador. A solução do problema é obtida com a aplicação da Técnica das Equações Integrais Acopladas nas equações para a fase sólida resultando em um modelo simplificado unidimensional transiente para as duas fases (fluida e sólida). Ao modelo simplificado são empregados os procedimentos da Técnica da Transformada Integral Generalizada e do Método das Linhas com o objetivo de transformar o sistema de equações parciais em um sistema de equações diferenciais ordinárias. Para a solução do sistema de EDOs, foi desenvolvido um código em linguagem de programação *Fortran 90/95* no qual foi utilizada a subrotina *IVPAG*, em dupla precisão, da biblioteca *IMSL*. Os resultados obtidos foram, então, comparados a fim de que o modelo proposto fosse verificado.

Palavras-chave: Reforma a Seco de Metano, Transformada Integral, Método das Linhas, Catálise, Leito Fixo.

ABSTRACT

The objective of this work is the mathematical modeling and computational simulation of methane reform process with carbon dioxide in a fixed bed reactor on nickel catalyst. The proposed model consists of a non-linear and non-homogeneous system of partial differential equations resulting from material balances in the reactor and the catalyst particle. The solution of the problem is obtained by applying the Coupled Integral Equations Approach in the equations for the solid phase resulting in a transient one-dimensional simplified model for the two phases (fluid and solid). In the simplified model are employed Generalized Integral Transform Technique and Method of Lines in order to transform the system of partial equations in a system of ordinary differential equations. To solve the ODE system, it was developed a code in Fortran 90/95 programming language in which was used the subroutine IVPAG in double precision, from the IMSL library. The results were then compared in order to verify the present model.

Keywords: Dry Reforming, Integral Transforms, Method of Lines, Catalysis, Fixed-Bed.

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
NOMENCLATURA.....	XIII
CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.2.1 Objetivo geral.....	2
1.2.2 Objetivos específicos.....	3
1.3 CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO.....	3
CAPÍTULO 2 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
2.1 O GÁS NATURAL NO CENÁRIO MUNDIAL E BRASILEIRO.....	4
2.2 O CENÁRIO DO DIÓXIDO DE CARBONO.....	6
2.3 A REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO (<i>DRM</i>).....	7
2.3.1 Reações e termodinâmica do processo.....	9
2.3.2 Conversão de equilíbrio: temperatura, pressão e razão de alimentação... ..	10
2.3.2 Catalisadores e suportes.....	13
2.3.3 Modelo cinético.....	16
CAPÍTULO 3 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA.....	19
3.1 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROCESSO DE REFORMA A SECO DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO.....	19
CAPÍTULO 4 METODOLOGIAS DE SOLUÇÃO.....	26
4.1 ADIMENSIONALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO.....	26
4.2 A TÉCNICA DAS EQUAÇÕES INTEGRAIS ACOPLADAS (CIEA) E SUA APLICAÇÃO AO MODELO DA <i>DRM</i>	29
4.2.1 Aproximações de Hermite.....	30
4.2.1.1 Aproximação clássica.....	31
4.2.1.2 Aproximação $H_{1,1}$	31
4.3 O MÉTODO DAS LINHAS E SUA APLICAÇÃO AO MODELO SIMPLIFICADO.....	32
4.3.1 A discretização por volumes finitos em problemas convectivos-difusivos	33

4.4 A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL GENERALIZADA E SUA APLICAÇÃO AO MODELO SIMPLIFICADO.....	36
4.4.1 Escolha do problema auxiliar	38
4.4.2 Determinação do par transformada integral	39
4.4.3 Transformação integral das equações do modelo simplificado	40
CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1 PARÂMETROS DA SIMULAÇÃO.....	43
5.2 VERIFICAÇÃO DOS RESULTADOS.....	44
5.2.1 Análise de convergência	44
5.2.2 Análise dos perfis de concentração	47
5.3 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DE PARÂMETROS.....	51
5.3.1 Efeito da variação do comprimento do leito catalítico	51
5.3.2 Efeito da variação da vazão da mistura gasosa	54
CAPÍTULO 6 CONCLUSÃO	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59
APÊNDICE I - ESTIMATIVA DA VISCOSIDADE DE UM GÁS PURO EM BAIXAS PRESSÕES	64
APÊNDICE II - ESTIMATIVA DA VISCOSIDADE DE UMA MISTURA GASOSA EM BAIXAS PRESSÕES	66
APÊNDICE III - ESTIMATIVA DA DIFUSIVIDADE MOLECULAR DE UM GÁS	67

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 Produção de gás natural por região geográfica em 2012 (bilhões de m^3). Fonte: Brasil (2013).....	5
Figura 2.2 Participação de países selecionados no consumo mundial de gás natural em 2012. Fonte: BRASIL (2013).....	6
Figura 2.3 Efeito da temperatura na DRM; 1 mol de CH_4 a 0,1 MPa. Fonte: Gao <i>et al.</i> (2011).....	11
Figura 2.4 Efeito da pressão na DRM; 1 mol de CH_4 a 750 °C. Fonte: Gao <i>et al.</i> (2011).....	12
Figura 2.5 Efeito da razão CO_2/CH_4 na DRM; 750 °C e 0,1 MPa. Fonte: Gao <i>et al.</i> (2011).....	12
Figura 3.1 Balanço material no reator de leito fixo.....	20
Figura 3.2 Balanço material na partícula de catalisador.....	23
Figura 4.1 Malha estruturada de discretização por volumes finitos. Adaptado de Maliska (2004).....	33
Gráfico 5.1 Perfil de concentração do CH_4 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	48
Gráfico 5.2 Perfil de concentração do CO_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	48
Gráfico 5.3 Perfil de concentração do H_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	49
Gráfico 5.4 Perfil de concentração do CO ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	49
Gráfico 5.5 Perfil de concentração da H_2O ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	50
Gráfico 5.6 Perfil de concentração do CH_4 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,05\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	51
Gráfico 5.7 Perfil de concentração do CO_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,05\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	52
Gráfico 5.8 Perfil de concentração do H_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,05\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	53
Gráfico 5.9 Perfil de concentração do CO ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ °C}$, $L = 0,05\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	53

Gráfico 5.10 Perfil de concentração do H_2O ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,05\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	54
Gráfico 5.11 Perfil de concentração do CH_4 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 2 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	55
Gráfico 5.12 Perfil de concentração do CO_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 2 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	55
Gráfico 5.13 Perfil de concentração do H_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 2 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	56
Gráfico 5.14 Perfil de concentração do CO ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 2 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 Composição média do gás natural. Fonte: Mokhatab <i>et al.</i> (2015).....	4
Tabela 2.2 Rotas de obtenção de substâncias a partir do metano. Fonte: Souto (2005).....	8
Tabela 2.3 Limites de temperatura para as reações da <i>DRM</i> . Fonte: Wang <i>et al.</i> (1996)....	10
Tabela 2.4 Resumo dos catalisadores recentemente reportados para a <i>DRM</i> . Fonte: Adaptado de Gao <i>et al.</i> (2011).....	13
Tabela 2.5 Reações consideradas no modelo cinético. Fonte: adaptado de Souto (2005)...	17
Tabela 2.6 Parâmetros do modelo cinético da <i>DRM</i> . Temperatura de 750 °C e pressão de 1bar. Fonte: adaptado de Pacífico (2004).....	18
Tabela 5.1 Parâmetros utilizados na simulação da reforma de metano com CO ₂ sobre catalisador de Ni(6,41%)/ γ -Al ₂ O ₃ para $T = 750^{\circ}\text{C}$. Fonte: Adaptado de Souto (2005).....	43
Tabela 5.2 Análise de convergência para a concentração de CH ₄ (mol/m ³) em 750 °C, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$. Metodologia Clássica-GITT, com $NIQ = 80$	44
Tabela 5.3 Análise de convergência para a concentração de CH ₄ (mol/m ³) em 750 °C, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$. Metodologia H _{1,1} -GITT, com $NIQ = 80$	44
Tabela 5.4 Análise de convergência para a concentração de CH ₄ (mol/m ³) em 750 °C, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$. Metodologia Clássica-MOL.....	45
Tabela 5.5 Análise de convergência para a concentração de CH ₄ (mol/m ³) em 750 °C, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$. Metodologia Clássica-MOL-Etavar.....	46
Tabela 5.6 Análise de convergência para a concentração de CH ₄ (mol/m ³) em 750 °C, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$. Metodologia H _{1,1} -MOL.....	46
Tabela 5.7 Análise de convergência para a concentração de CH ₄ (mol/m ³) em 750 °C, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$. Metodologia H _{1,1} -MOL-Etavar.....	47

NOMENCLATURA

Bim_i	Número de Biot de massa da espécie i
$C_i^{f,e}$	Concentração molar da espécie i na fase fluida em $z = 0$
C_i^f	Concentração molar da espécie i na fase fluida
C_i^p	Concentração molar da espécie i no volume dos poros
C_i^{sp}	Concentração molar da espécie i na superfície da partícula
C_T	Concentração molar total
D_{ab}	Coefficiente de difusão molecular
D_{ax}	Coefficiente de dispersão axial
$D_{ef,i}$	Difusividade efetiva do componente i
D_{ka}	Difusividade de Knudsen
d_p	Diâmetro da partícula
h	Coefficiente de transferência de massa convectiva
H_i^f	Taxa de reação adimensional da espécie i na fase fluida
H_i^p	Taxa de reação adimensional da espécie i na partícula
k_1	Constante cinética da reação de decomposição do metano
k_2	Constante cinética da reação de gás-shift
k_{-2}	Constante cinética da reação reversa de gás-shift
k_3	Constante cinética da reação reversa de Bourdouard
k_{CH_4}	Constante de equilíbrio de adsorção do metano
K_{eq}	Constante de equilíbrio da reação reversa de gás shift
L	Comprimento do leito
N_j	Integral de normalização relacionada aos potenciais Y_i e X_i
Pe	Número de Peclet
r	Coordenada radial
Re^p	Número de Reynolds da partícula

R_A	Taxa de reação para o metano segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood
R_B	Taxa de reação (heterogênea) para o dióxido de carbono
R_C	Taxa de reação (homogênea) para o dióxido de carbono
r_p	Raio da partícula
R_i^{rend}	Rendimento da espécie i
Sc	Número de Schmidt
Sh	Número de Sherwood
t	Variável de tempo
T	Temperatura
u_{in}	Velocidade intersticial
u_0	Velocidade superficial
X_i	Concentração adimensional da espécie i no volume dos poros
\tilde{X}_i	Concentração adimensional média da espécie i no volume de poros
$\tilde{\tilde{X}}_{i,j}$	Concentração adimensional média da espécie i no volume de poros transformado
X_i^{conv}	Conversão da espécie i
Y_i	Concentração adimensional da espécie i na fase fluida
\tilde{Y}_i	Concentração média adimensional da espécie i na fase fluida
Y_i^e	Concentração adimensional da espécie i na fase fluida em $z = 0$
z	Coordenada axial
Z	Coordenada axial adimensional

Símbolos Gregos

α_k	Constante de equilíbrio adimensional da adsorção do metano
ε_b	Porosidade do leito
ε_p	Porosidade das partículas
η_i	Fator de efetividade para a espécie i
Υ_i	Potencial de concentração homogêneo da espécie i na fase fluida

$\bar{Y}_{i,j}$	Potencial de concentração homogêneo da espécie i na fase fluida transformado
μ	Viscosidade dinâmica da mistura gasosa
μ_j	Autovalor relacionado aos potenciais Y_i e X_i
ρ_c	Massa específica do catalisador
ρ_f	Massa específica da mistura gasosa
τ	Tempo adimensional
ψ_j	Autofunção relacionada aos potenciais Y_i e X_i
$\tilde{\psi}_j$	Autofunção normalizada aos potenciais Y_i e X_i
ω	Raio adimensional da partícula

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A seguir serão apresentados argumentos que justificam a importância deste trabalho e suas contribuições para o entendimento dos fenômenos envolvidos no processo de reforma a seco do metano, de acordo com os objetivos especificados.

1.1 MOTIVAÇÃO

Segundo Smill (2014), em 1930 o gás natural atingiu 5% do provimento de energia em escala mundial, já em 1990 sua participação era de 25%. Após 60 anos, o gás natural atingiu valores bem abaixo dos observados nas transições da madeira para o carvão, e do carvão para o petróleo. Ainda segundo o autor, no período compreendido entre os anos de 1990 a 2012 a energia proveniente de combustíveis fósseis no mundo sofreu diminuição passando de 88% para 87%, uma diferença ínfima. Além disso, as chamadas fontes modernas de energias renováveis atingiram apenas 3,4% do provimento de energia.

Apesar do grande impacto ambiental que combustíveis fósseis ocasionam, ainda serão necessários vários anos para que o cenário energético mundial sofra uma grande transformação, do nível que ocorreu quando o carvão e o petróleo passaram a dominar o fornecimento de energia em escala mundial.

No entanto, as mudanças climáticas que tem ocorrido de forma acelerada nos últimos anos tem atraído a atenção de diversos pesquisadores e governos. Potencializadores de tais mudanças já são conhecidos pela comunidade científica há muitos anos, como por exemplo os gases metano e dióxido de carbono.

Nesse cenário, verificou-se que os combustíveis fósseis contribuíram com 82% das emissões de dióxido de carbono na atmosfera no ano de 2012, distribuídos em óleo (38%), carvão (35%) e gás natural (27%) (IEA, 2014a). Outro fator relevante é que grande parte do dióxido de carbono lançado na atmosfera provém de fontes automobilísticas, o que dificulta ou mesmo inviabiliza sua captura.

Entretanto, ainda existem várias outras fontes de dióxido de carbono que podem de maneira mais simples fornecer o gás necessário a vários processos industriais cuja demanda é considerável, como na indústria do petróleo. Existem, inclusive, estudos relacionados à injeção

desse gás em formações de rochas sedimentares porosas, como o basalto que compõe parte da crosta terrestre (LEVITAN, 2014). Isso ocorre justamente por conta da grande quantidade de dióxido de carbono que pode ser recuperado e se encontra excedente, sem nenhuma destinação imediata.

A utilização do dióxido de carbono na reforma do metano pode, a princípio, solucionar grande parte dos problemas ocasionados por suas emissões na atmosfera, bem como constitui-se como um processo viável para a produção do gás de síntese de grande interesse industrial (LEVITAN, 2014).

O gás de síntese constitui-se como uma mistura de monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H_2). Nota-se, portanto, que a reforma a seco do metano, além de viabilizar a diminuição das emissões de CO_2 , se constitui como uma importante fonte de produção de hidrogênio.

O hidrogênio tem grande demanda em indústrias petroquímicas como na fabricação de amônia, peróxido de hidrogênio, toluenodiamina, etc.; em refinarias de petróleo onde tem sido utilizado em processos de hidrotratamento, hidrocrackeamento e dessulfurização; bem como nas indústrias farmacêuticas e alimentícias (ARMOR, 1999).

Armor (1999) destaca ainda que o hidrogênio se tornará uma importante fonte de energia renovável (resultando em significativa redução nas emissões de NO_x , CO e CO_2) suprimindo a demanda tanto de indústrias, quanto de consumidores finais.

Apesar da reforma a seco de metano ter pesquisas iniciadas em 1920 e de todas as vantagens que o processo pode oferecer ela ainda recebe pouco interesse industrial se comparada a outros processos de reforma em virtude dos custos elevados para se alcançar as altas temperaturas necessárias, além de outros fatores.

Portanto, pesquisas relacionadas à diminuição dos danos causados ao meio ambiente (sobretudo pela emissão de gases como o metano e o dióxido de carbono intimamente ligados ao aquecimento global), bem como no melhor entendimento do processo de reforma a seco do metano de modo a viabilizar tal rota para a obtenção não apenas do gás de síntese, mas também do hidrogênio, são de grande importância.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral deste trabalho consiste em analisar a aplicabilidade da Técnica das Equações Integrais Acopladas em conjunto com o Método das Linhas e a Técnica da

Transformada Integral Generalizada no problema convectivo-difusivo de transferência de massa com reação química.

1.2.2 Objetivos específicos

Ante o exposto, este trabalho tem como objetivos específicos:

- Modelar matematicamente o processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo e realizar simulações do mesmo em estado transiente e estacionário;
- Empregar as metodologias de solução para o problema, a saber: a Técnica das Equações Integrais Acopladas (*CIEA*), a Técnica da Transformada Integral Generalizada (*GITT*) e o Método das Linhas com discretização via Volumes Finitos (*MOL - FVM*) ao sistema de equações provenientes do balanço de massa no reator;
- Desenvolver um código computacional em linguagem de programação Fortran 90/95 para a solução do sistema de EDOs provenientes da aplicação das metodologias propostas;
- Simular determinados casos-testes e analisá-los com o intuito de verificar as metodologias empregadas para o problema proposto provendo meios de determinar o comportamento dinâmico do processo em questão.

1.3 CONTRIBUIÇÕES DESTE TRABALHO

De acordo com os argumentos apresentados previamente, este trabalho tem o intuito de contribuir para um melhor entendimento da reforma de metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo a partir da modelagem matemática e simulação computacional do processo, determinando padrões a serem observados em experimentos futuros. Com isso, reduz-se os custos para a obtenção de resultados referentes ao processo estudado.

Soma-se a isso o fato de se estender os formalismos das metodologias de solução a problemas convectivos-difusivos com reação química, analisando-se os aspectos relevantes à validação do emprego de cada uma ao problema proposto.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

Este tópico trata da revisão da literatura no que diz respeito ao cenário energético mundial e nacional sobre o mercado do gás natural (composto majoritariamente de metano), bem como do aspectos relacionados à cinética de reforma do metano com dióxido de carbono.

2.1 O GÁS NATURAL NO CENÁRIO MUNDIAL E BRASILEIRO

O gás natural é definido pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) (BRASIL, 2009) como: “Gás Natural ou Gás: todo hidrocarboneto que permaneça em estado gasoso nas condições atmosféricas normais, extraído diretamente a partir de reservatórios petrolíferos ou gaseíferos, incluindo gases úmidos, secos, processados e gases raros.”.

Como principal constituinte do gás natural encontra-se o metano. Outros hidrocarbonetos, tais como o etano, o propano e o butano podem estar presentes. Em baixas proporções podem ser observados hidrocarbonetos com maior peso molecular, C_5^+ (MOKHATAB *et al.*, 2015).

Determinadas substâncias tidas como contaminantes podem ser encontradas, como o nitrogênio, o dióxido de carbono, a água e compostos de enxofre. A Tabela 2.1 abaixo mostra a composição típica do gás natural.

Tabela 2.1 Composição média do gás natural. Fonte: Mokhatab *et al.* (2015).

Componente	Fórmula	Volume (%)
Metano	CH_4	> 85
Etano	C_2H_6	3 – 8
Propano	C_3H_8	1 – 2
Butano	C_4H_{10}	< 1
Dióxido de Carbono	CO_2	1 – 2
Sulfeto de hidrogênio	H_2S	< 1
Nitrogênio	N_2	1 – 5
Hélio	He	< 0,5

De acordo com a ANP (BRASIL, 2013), a produção de gás natural alcançou a marca de 3,4 trilhões de m^3 em 2012, após um crescimento de 2,2% em relação a 2011. Com os Estados Unidos, 681,4 bilhões de m^3 (20% do total mundial), e a Rússia, 592,3 bilhões de m^3 (17,6% do total mundial), como os maiores produtores e o Brasil ocupando a 34ª posição com 17,4 bilhões de m^3 (0,5% do total mundial).

A quantidade de gás natural produzida por cada região do mundo em 2012 pode ser observada na Figura 2.1 abaixo.

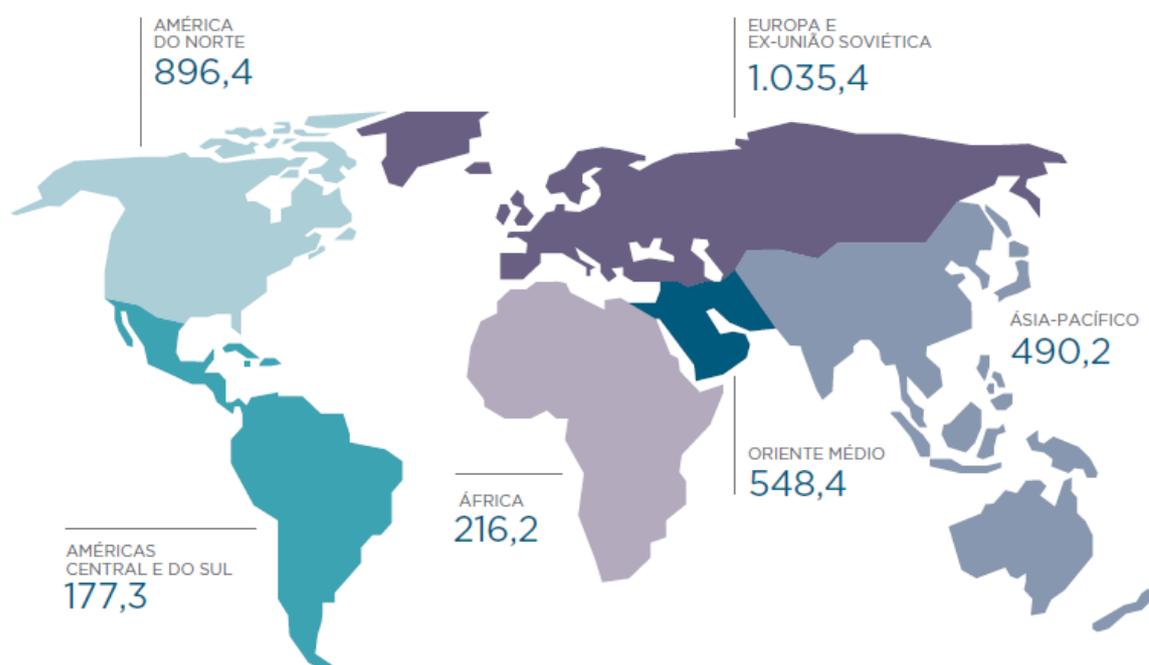


Figura 2.1 Produção de gás natural por região geográfica em 2012 (bilhões de m^3). Fonte: Brasil (2013).

Ainda segundo a ANP (BRASIL, 2013), o consumo mundial do gás natural em 2012 alcançou 3,3 trilhões de m^3 . Novamente, os Estados Unidos e a Rússia aparecem nos dois primeiros lugares com 722,1 bilhões de m^3 (21,8 %) e 416,2 bilhões de m^3 , respectivamente. O Brasil aparece na 31ª posição com um consumo estimado em 29,2 bilhões de m^3 (0,9% do total). Pode-se visualizar o consumo de alguns países através da Figura 2.2 a seguir.

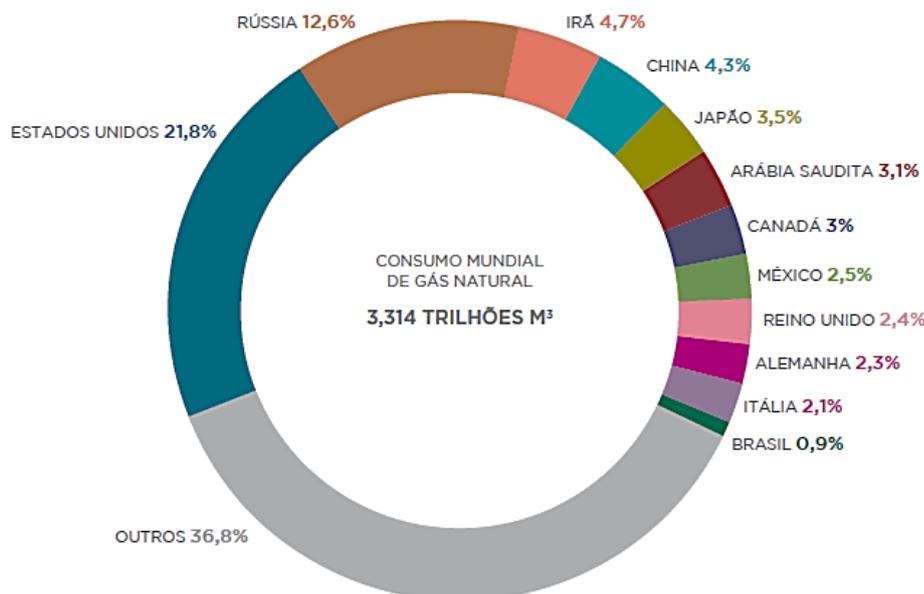


Figura 2.2 Participação de países selecionados no consumo mundial de gás natural em 2012. Fonte: BRASIL (2013).

O gás natural representou 12,8% da matriz energética brasileira, segundo dados consolidados do Balanço Energético Nacional ano base 2013 (BRASIL, 2014). Este valor se encontra um pouco abaixo da demanda mundial do gás natural como fonte de energia primária que corresponde a 15% (IEA, 2014b).

No Brasil, a demanda tem sido sobretudo na geração de energia (constituindo o consumo final energético) ou nas indústrias de transformação (produção de derivados de petróleo ou geração de energia elétrica para as mesmas).

2.2 O CENÁRIO DO DIÓXIDO DE CARBONO

As crescentes emissões do dióxido de carbono têm gerado grande preocupação por seus efeitos nocivos ao meio ambiente. Inúmeras entidades governamentais ou privadas simulam os cenários mais prováveis quanto à utilização de fontes primárias de energia e de emissões de CO_2 para os próximos 50 anos.

O mais recente relatório da *International Energy Agency* (IEA, 2014b), por exemplo, revelou que as emissões de CO_2 foram estimadas em 33,8 Gton no ano de 2012. Ainda segundo o relatório, o setor de geração de energia por centrais térmicas responde por 39% desse total, enquanto que o setor industrial por 26%. Já os setores de transportes, construção, agricultura além de outras transformações representam 20%, 8%, 1% e 6%, respectivamente.

Nos últimos anos têm surgido tecnologias que objetivam a captura do CO_2 proveniente dos setores de geração de energia e industrial. Em virtude desses serem fontes estacionárias do gás, tem-se a diminuição da complexidade do procedimento de captura.

Atualmente, cerca de 110 Mton/ano de CO_2 são vendidos para uso industrial (ADEME, 2010 *apud* IEA, 2014b) e cerca de 20 Mton/ano de CO_2 para a atividade de recuperação avançada de petróleo (*EOR*) (GCCSI, 2013 *apud* IEA, 2014b).

Especialistas de várias áreas indicam potenciais utilidades para a grande quantidade de CO_2 gerado. Em seu trabalho sobre a utilização do dióxido de carbono em larga escala, Edwards (1995) apresentou as seguintes opções para a utilização do gás capturado:

- Gaseificação do carbono



- Fotosíntese



- Reforma do metano



Como os processos apresentados acima requerem grande quantidade de energia, proveniente em sua maior parte da queima de combustíveis fósseis que por sua vez contribuem para as emissões de CO_2 , deve-se considerar rotas em que a razão de CO_2 produzido/consumido seja a menor possível.

2.3 A REFORMA DO METANO COM DIÓXIDO DE CARBONO (*DRM*)

De acordo com Pakhare e Spivey (2014), o processo de reforma a seco do metano (*DRM*, na sigla em inglês) foi primeiramente estudado por Fischer e Tropsch em 1928, a época foram utilizados catalisadores de *Ni* e *Co*. Já em 1949, Lewis e colaboradores utilizaram catalisadores suportados de óxido de *Cu* para uma maior seletividade na produção de *CO* e *H₂*.

Rostrup-Nielsen (1965 *apud* PAKHARE e SPIVEY, 2014) foi quem reportou pela primeira vez a síntese de catalisadores para a reforma do metano utilizando promotores. Nesse

trabalho, no entanto, não foi detalhado o mecanismo pelo qual os promotores limitam a desativação do catalisador devido a deposição de carbono.

Posteriormente, diversos pesquisadores se basearam no conceito de utilização de promotores com o intuito de inibir a formação de carbono sobre a superfície do catalisador, a qual tem sido a principal causa de desativação de catalisadores de *Ni* na reforma de metano com CO_2 .

É importante lembrar que a *DRM* é definida como um processo indireto de conversão de metano, pois tem como objetivo a produção do gás de síntese, uma mistura de CO e H_2 , para sua posterior utilização na produção de diversas outras substâncias. De acordo com Chawla *et al.* (2013), a vantagem da *DRM* sobre outros processos de reforma se dá sobretudo pelo fato de fornecer uma baixa razão de H_2/CO , a qual pode variar entre 0,1 e 1,0.

A demanda de gás de síntese na indústria tem aumentado devido ao seu potencial em muitas aplicações, tais como na síntese de Fischer-Tropsch, em que o gás é convertido em uma série de combustíveis líquidos sintéticos com índice zero de enxofre e baixa aromaticidade, ou na produção de metanol, dimetil éter e oxo-álcoois. Na Tabela 2.2, a seguir, tem-se uma visão das substâncias que podem ser obtidas a partir dos produtos da reforma do metano.

Tabela 2.2 Rotas de obtenção de substâncias a partir do metano. Fonte: Souto (2005).

1ª Geração	2ª Geração	3ª Geração	4ª Geração	5ª Geração
			Ácido monocloracético	CMC
		Ácido acético	Acetato de vinila	2,4 Diclorofenol
				Poliacetato de vinila
				Álcool polivinílico
Gás de síntese	Metanol		Acetato de metila	Anidrido acético
				Acetato de celulose
				Ácido acetil-salicílico
			Ácido glicólico	Etilenoglicol
		Formaldeído	Pentaeritriol	
			Propionato de metila	Metacrilato de metila
		Formiato de metila	Ácido fórmico	
		Eteno		
		Cloreto de metila		
	Oxo-Álcoois	Ésteres	Plastificantes	
		Ácido cianídrico	Acriilonitrila	Metacrilato de metila
		Ácido nítrico	Ácido oxálico	
			Nitrato de amônia	
Hidrogênio	Amônia	Anilina		
		Carbamato de amônia	Uréia	Ácido ciânico
		Etanolaminas		Melanina
	Ciclohexano	Ácido adípico	Adiponitrila	

2.3.1 Reações e termodinâmica do processo

A reação global do processo *DRM* foi descrita na reação (2.3), mas é apresentada aqui com sua respectiva entalpia padrão:



Verifica-se que a reação de reforma do metano acima é endotérmica, sendo favorecida por altas temperaturas e baixas pressões. A energia livre de Gibbs, o parâmetro que indicará se em uma determinada temperatura a reação (2.4) será espontânea ou não, é dada pela seguinte expressão (WANG *et al.*, 1996):

$$\Delta G^0 (J / mol) = 61.770 - 67,32T \quad (2.5)$$

em que T é a temperatura em que a reação é conduzida.

Em um estudo publicado por Mark *et al.* (1997), é relatado que a reação (2.4) não é estequiometricamente independente, pertencendo à uma rede complexa de reações paralelas, apresentadas a seguir, com as respectivas entalpias e energias livre de Gibbs para as reações (2.6), (2.10) e (2.12) fornecidas por Wang *et al.* (1996):

– Reação reversa de água-gás-shift (*RWGS*)



$$\Delta H_{298\text{ K}}^0 = 41 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G^0 (J / mol) = -8545 + 7,84T \quad (2.7)$$

– Metanação



– Reforma a vapor do metano



– Reação reversa de Boudouard



$$\Delta H_{298\text{ K}}^0 = -172 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G^0 (J / mol) = -39810 + 40,87T \quad (2.11)$$

– Decomposição do metano



$$\Delta H_{298\text{ K}}^0 = 75 \text{ kJ/mol}, \quad \Delta G^0 (\text{J / mol}) = 21960 - 26,45T \quad (2.13)$$

– Gaseificação do carbono



Segundo esses autores, aplicando-se o método de Aris (ARIS, 1965 *apud* MARK *et al.*, 1997) tem-se dois conjuntos de reações estequiometricamente independentes a serem escolhidos para descrever a série de reações acima. O primeiro é formado pelas reações (2.4), (2.6) e (2.14) e o segundo pelas reações (2.6), (2.10) e (2.12).

Em uma análise na literatura sobre o assunto verifica-se que em geral os trabalhos publicados se utilizam de dois métodos para expressar a composição do equilíbrio químico das reações de *DRM*. O primeiro baseia-se na determinação da chamada coordenada de reação dos cálculos das constantes de equilíbrio, mais conhecido como Método do Equilíbrio Termodinâmico Multi-reações.

A segunda abordagem é baseada na minimização da energia livre de Gibbs com a utilização de multiplicadores indeterminados de Lagrange. Yaw e Amin (2005) fizeram uma boa análise sobre a aplicação dos dois métodos na *DRM*.

2.3.2 Conversão de equilíbrio: temperatura, pressão e razão de alimentação

A conversão de equilíbrio é geralmente avaliada com base na razão molar de alimentação de CO_2/CH_4 e pelos efeitos da temperatura e pressão em que a *DRM* é conduzida.

Wang *et al.* (1996), baseados nas expressões para a energia livre de Gibbs para as reações consideradas, determinaram, conforme apresentado na Tabela 2.3, os limites de operação para a reforma com CO_2 , (2.4), a decomposição do metano, (2.12), e as demais reações, (2.6) e (2.10), do sistema por eles estudado na pressão de 1 atm.

Tabela 2.3 Limites de temperatura para as reações da *DRM*. Fonte: Wang *et al.* (1996).

Reação	(2.4) ^a	(2.12) ^a	(2.6) ^b	(2.10) ^b
Temperatura (°C)	640	557	820	700

^alimite inferior, ^blimite superior

Observa-se que as reações de reforma, (2.4), e de decomposição, (2.12), devem ser conduzidas acima de 640 °C, enquanto que as reações *RWGS*, (2.6), e de Boudouard, (2.10), não poderão ocorrer acima de 820 °C. Verifica-se ainda que a deposição do carbono ocorrerá tanto pela reação de Boudouard e de decomposição do metano na faixa de temperaturas entre 557 e 700 °C.

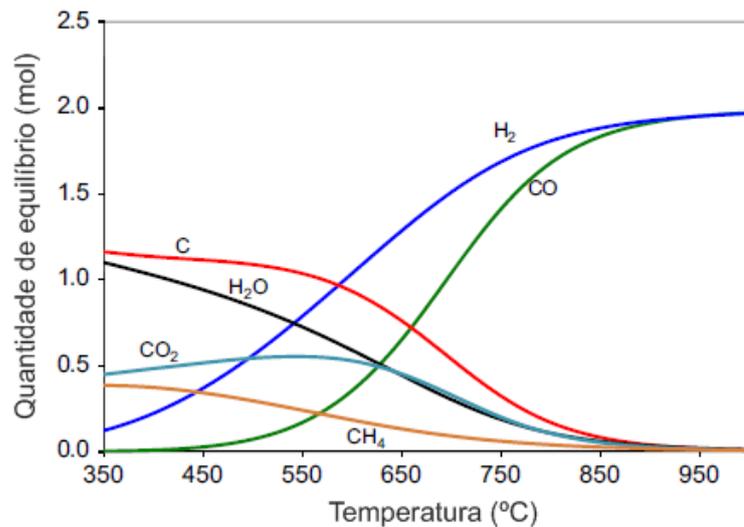


Figura 2.3 Efeito da temperatura na *DRM*; 1 mol de CH_4 a 0,1 MPa. Fonte: Gao *et al.* (2011).

A Figura 2.3 ilustra o efeito da temperatura sobre a conversão de equilíbrio para uma razão de alimentação CO_2/CH_4 igual a 1 e pressão de 0,1 MPa, equivalente a 1 bar. Conforme o esperado pela análise da energia livre de Gibbs, não se tem uma conversão de CH_4 e CO_2 significativa abaixo de 500 °C. Enquanto se pode obter conversões de equilíbrio calculadas de metano de aproximadamente 95% a 800 °C.

A quantidade de $C(s)$ e H_2O formada em temperaturas menores que 900 °C terá grande impacto na razão CO/H_2 , pois há uma diminuição na produção de CO . Já a reação *RWGS*, a principal rota de formação de água, é favorecida por baixas temperaturas. Com a elevação da temperatura percebe-se que a quantidade de carbono e H_2O decai consideravelmente. Portanto, altas conversões e alta seletividade para H_2 e CO são obtidas com o aumento da temperatura.

De acordo com Gao *et al.* (2011) todas as reações da *DRM* são processos de expansão de volume, conseqüentemente, qualquer aumento da pressão será desfavorável. Como se observa da Figura 2.4, a quantidade de equilíbrio decai significativamente com o aumento da pressão.

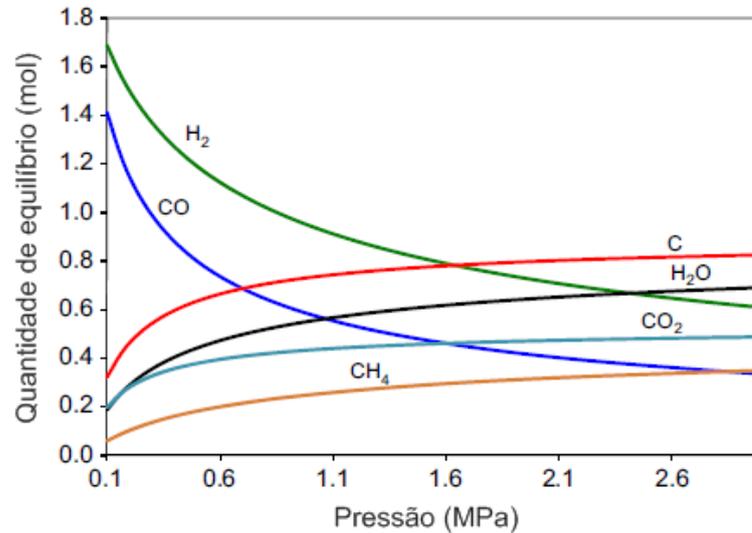


Figura 2.4 Efeito da pressão na *DRM*; 1 mol de CH_4 a $750\text{ }^\circ\text{C}$. Fonte: Gao *et al.* (2011).

Outro fator relevante para a *DRM* é a razão molar de alimentação da mistura CO_2/CH_4 . Como se observa da reação (2.4) tem-se uma razão molar estequiométrica entre essas duas espécies. Em virtude disso, uma quantidade em excesso de CO_2 poderá acarretar em um aumento na conversão de CH_4 .

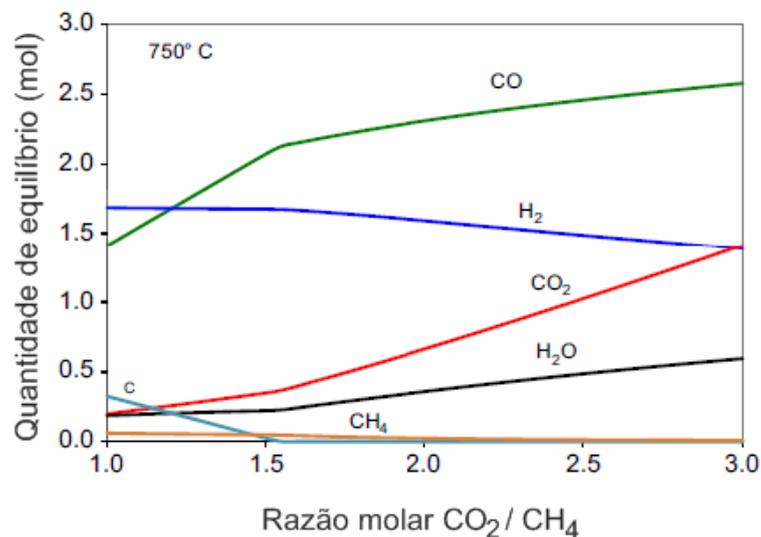


Figura 2.5 Efeito da razão CO_2/CH_4 na *DRM*; $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $0,1\text{ MPa}$. Fonte: Gao *et al.* (2011).

Conforme pode ser constatado na Figura 2.5, as espécies H_2 e CO são os produtos formados em grande quantidade para uma ampla faixa de razões de alimentação de CO_2/CH_4 para a temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$.

Entretanto, tem-se que para razões molares de entrada de CO_2/CH_4 superior a 1,5 a razão de CO/H_2 sofre considerável aumento.

2.3.2 Catalisadores e suportes

Uma extensa lista de trabalhos sobre o emprego de inúmeros catalisadores com diferentes suportes pode ser consultada. O principal objetivo é o desenvolvimento de catalisadores que apresentem elevada atividade, bem como elevada resistência a desativação.

A Tabela 2.4, a seguir, apresenta uma lista de catalisadores e suportes que serviram para uma gama de trabalhos. Recomenda-se a leitura do trabalho de Gao *et al.* (2011) para o acesso a tabela completa dos catalisadores mais utilizados na *DRM*.

Tabela 2.4 Resumo dos catalisadores recentemente reportados para a *DRM*. Fonte: Adaptado de Gao *et al.* (2011).

Baseados Apenas em Ni		Baseados em Metais Nobres	
Metal	Suporte	Metal	Suporte
Ni	Al ₂ O ₃	Rh	Al ₂ O ₃
Ni	MgO-Al ₂ O ₃	Rh	SiO ₂
Ni	CaO-Al ₂ O ₃	Rh	La ₂ O ₃ -SiO ₂
Ni	La ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃	Rh	La ₂ O ₃
Ni	CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Pt	Al ₂ O ₃
Ni	ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	Pt	ZrO ₂
Ni	SiO ₂	Pt	Ce-ZrO ₂
Ni	MgO	Pt	TiO ₂
Ni	La ₂ O ₃	Ir	Al ₂ O ₃
Ni	CaO	Ru	Al ₂ O ₃
Ni	ZrO ₂	Baseados em Co	
Ni	CeO ₂ -ZrO ₂	Metal	Suporte
Ni Como Promotor		Co	Al ₂ O ₃
Metal	Suporte	Co	SiO ₂
Ni-K	Al ₂ O ₃	Co	MgO
Ni-K	CeO ₂ -Al ₂ O ₃	Co	TiO ₂
Rh-Ni	Al ₂ O ₃	Co	Si-Al ₂ O ₃
Tipo Perovskitas		Outros	
Metal	Suporte	Metal	Suporte
-	LaNiO ₃	Mo ₂ C	
-	LaNiO ₃	Mo ₂ C	Al ₂ O ₃
La ₂ NiO ₄	γ-Al ₂ O ₃	Mo ₂ C	ZrO ₂

Embora alguns materiais catalíticos sejam compostos por uma única substância, a maioria dos catalisadores tem, em geral, três componentes, os quais são (SCHMAL, 2013):

- Fase ativa: corresponde ao componente do catalisador responsável pela ocorrência da reação química;

- Suporte: possuindo diversas funções, destaca-se que as mais importantes são a área específica e a estabilidade da fase ativa em sua superfície. Um bom suporte melhora a dispersão das fases ativas e não apresenta atividade catalítica com reações paralelas indesejáveis;
- Promotores: quando presentes (em pequenas quantidades) conduzem a um material mais ativo, seletivo e estável. Sua função tanto pode ser a de melhorar o suporte quanto a fase ativa.

Como se pode perceber da Tabela 2.4 todos os suportes apresentados são óxidos, pois esses são materiais que possuem elevados pontos de fusão suportando, deste modo, as elevadas temperaturas necessárias às reações de reforma.

Catalisadores baseados em metais tais como *Ni*, *Co*, *Rh* e *Pt* tem recebido grande atenção e foram extensivamente reportados em diversas pesquisas.

Certamente, o metal mais frequentemente reportado como catalisador para a *DRM* tem sido o *Ni* por este apresentar características, tais como: alta reatividade e um menor preço quando confrontado com catalisadores baseados em metais nobres (GAO *et al.*, 2011).

No entanto, um dos problemas mais relatados acerca de catalisadores de *Ni* é a sua rápida desativação devido, principalmente, a deposição de carbono na superfície metálica.

De acordo com Gao *et al.* (2011), esforços tem sido dispendidos na tentativa de prover a catalisadores de *Ni* maior atividade e estabilidade através da mudança da natureza do suporte, adicionando promotores ou até mesmo modificando o método de preparação. Os autores citam ainda que óxidos como o Al_2O_3 e o SiO_2 são suportes para catalisadores de *Ni* que serviram para a realização de várias pesquisas.

Cheng *et al.* (1996) investigaram tanto a influência dos promotores de óxidos alcalinos terrosos (*Mg* e *Ca*) e lantanídeos (*La* e *Ce*) quanto os procedimentos de preparação de catalisadores de Ni/Al_2O_3 para a *DRM* na temperatura de 650-850 °C e pressão atmosférica. Eles concluíram que ambos os suportes promoveram um aumento na atividade inicial do catalisador preparado apenas de Ni/Al_2O_3 .

No entanto, a forma como tais óxidos interagem com o Ni/Al_2O_3 diferem. Os óxidos alcalinos terrosos sofrem grande influência do método como os catalisadores são preparados (co-impregnação ou impregnação sucessiva no estudo citado), enquanto que os de lantanídeo não sofrem influência de tal aspecto.

Wang e Lu (1998) avaliaram a atividade catalítica e as características de desativação de catalisadores de níquel e verificaram que os suportados em La_2O_3 , $\alpha-Al_2O_3$, SiO_2 , CeO_2 ,

apresentaram maiores conversões de metano e dióxido de carbono na temperatura de 500 °C do que aqueles suportados em *MgO* e *TiO₂*. Entretanto, para a temperatura de 800 °C o catalisador *Ni/MgO* se equipara aos demais em termos de conversão de *CH₄* e *CO₂*, mas com a vantagem de apresentar maior estabilidade sem desativação no período analisado.

Estes autores então concluíram que as atividades catalíticas dos catalisadores preparados seguem a ordem de *Ni/La₂O₃* ~ *Ni/SiO₂* > *Ni/α-Al₂O₃* ~ *Ni/MgO* > *Ni/CeO₂* > *Ni/TiO₂*. Já a estabilidade dos catalisadores é dependente da deposição de carbono e da sinterização do metal, e segue a ordem de *Ni/MgO* > *Ni/La₂O₃* > *Ni/SiO₂* > *Ni/α-Al₂O₃* > *Ni/CeO₂*. O carbono formado na superfície do metal é relatado como amorfo e grafite, estes estão sujeitos a diferentes regras de atividade durante a reação.

Ruckenstein e Wang (2000) analisaram a *DRM* utilizando-se de catalisadores de *Co* suportados em óxidos alcalinos terrosos (*MgO*, *CaO*, *SrO* e *BaO*), bem como em γ -*Al₂O₃* e *SiO₂*. Dentre esses catalisadores o de *Co/MgO* apresentou elevada e constante atividade provendo um rendimento em torno de 93% para o *CO* e de 90% para o *H₂*. A γ -*Al₂O₃* como suporte exibiu da mesma forma alto rendimento para *CO/H₂*, no entanto, houve um rápido decaimento dessas concentrações com o avanço das reações. Os demais suportes além de apresentarem baixos rendimentos para *CO/H₂* também exibiram baixa estabilidade.

Outros estudos se utilizaram de catalisadores do tipo perovskitas (óxidos cuja estrutura cristalina se assemelham a do *CaTiO₃*, a perovskita, representados pela fórmula química *ABO₃*, em que *A* e *B* são cátions de diferentes tamanhos) para a *DRM*.

Gallego *et al.* (2006) reportaram o uso de óxidos do tipo perovskita *LaNiO₃* e *La₂NiO₄* como precursores catalíticos, reduzidos ou não, para a reforma a seco do metano na temperatura de 700 °C e pressão atmosférica. Altas conversões de *CH₄* e *CO₂* foram alcançadas sem a deposição de carbono para as amostras reduzidas. Entretanto, quando *La₂NiO₄* foi utilizado sem um pré-tratamento foi observada a deposição de carbono.

Segundo esses autores, tal resultado pode ser explicado pela ocorrência da reação *RWGS*. *La₂NiO₄* apresenta as menores partículas de níquel após o tratamento de redução. Conseqüentemente, a atividade catalítica é mais elevada do que a obtida com *Ni/La₂O₃* ou *LaNiO₃*.

Diversos trabalhos têm demonstrado que a *DRM* ocorre facilmente com catalisadores baseados em metais nobres como o *Rh*, *Ir*, *Ru*, *Pt*. No entanto, a aplicação de metais nobres em escala industrial é difícil por conta do recurso ser limitado, bem como de seu elevado preço (GAO *et al.*, 2011).

Rostrup-Nielsen e Hansen (1993) compararam catalisadores baseados em *Ni*, *Rh*, *Ru*, *Pd*, *Ir* e *Pt* em termos do equilíbrio da decomposição de metano, da atividade catalítica e da suscetibilidade dos mesmos para a formação de carbono. Em temperaturas de 500-650 °C a ordem de maiores atividades é (*Ru, Rh*) > *Ir* > (*Ni, Pt, Pd*).

Estes autores relatam que a morfologia do carbono formado varia de metal para metal. Não foram observados carbono depositado para os catalisadores de metais nobres. Eles ressaltam, entretanto, que Baker *et al.* (1986 *apud* ROSTRUP-NIELSEN e HANSEN, 1993) verificou o aparecimento de filamentos de carbono em catalisadores de *Ru* e *Pt*. Ao contrário, o catalisador a base de *Ni* apresentou alta suscetibilidade à formação de carbono, como reportado em outros trabalhos.

Catalisadores modificados também foram estudados. Quiroga e Luna (2007) analisando catalisadores de *Rh/Al₂O₃* modificados com *Ni* para a *DRM* nas temperaturas de 505-625 °C e pressão atmosférica não verificaram a formação de coque ou a desativação dos catalisadores durante o estudo cinético.

Luna e Iriarte (2008) estudaram a influência de *K*, *Mn*, *Sn* e *Ca* na atividade e na resistência à deposição de carbono do catalisador de *Ni/Al₂O₃*. Quando potássio foi adicionado verificou-se que houve uma constante, mas ligeira diminuição na atividade do catalisador modificado quando comparado ao original. Enquanto que para os catalisadores modificados com os demais metais mencionados observou-se uma forte redução na atividade catalítica e um significativo aumento na deposição de carbono.

2.3.3 Modelo cinético

Wang *et al.* (1996) reportaram que a cinética da *DRM* deverá seguir um mecanismo de Langmuir-Hinshelwood com espécies intermediárias *CH_x* e adsorção dissociada de *CO₂*. Outros mecanismos, tais como a lei de potência, têm sido usados para descrever o mecanismo de reação da *DRM*.

A abordagem de Langmuir-Hinshelwood tem essa denominação uma vez que é derivada das ideias de Hinshelwood, baseado nos princípios de Langmuir para adsorção. Esta abordagem foi popularizada por Hougen e Watson e seus nomes são ocasionalmente incluídos (FOGLER, 2009).

Segundo Fogler (2009), a abordagem de Langmuir-Hinshelwood ou Hougen-Watson pode ser descrita da seguinte forma:

- primeiramente, uma sequência de etapas na reação é proposta;
- posteriormente, escolhe-se o mecanismo de reação, por exemplo: adsorção molecular ou atômica e reação em sítio único e em sítio duplo;
- em seguida, leis de velocidade devem ser escritas para as etapas individuais considerando-se que todas as etapas são reversíveis;
- por fim, postula-se uma etapa limitante de velocidade e as demais que não são limitantes de velocidade são usadas para eliminar todos os termos dependentes da fração de cobertura.

Para a *DRM* realizada com a utilização de catalisadores de $Ni/g-Al_2O_3$ acredita-se que os passos mais lentos, limitantes de reação, provavelmente são aqueles de ativação do metano para a formação de CH_x ($x = 0-3$) e a reação entre as espécies de CH_x e o oxidante tanto na forma de oxigênio proveniente da dissociação do CO_2 ou da reação propriamente dita com CO_2 (PACÍFICO, 2004).

Pacífico (2004) representou a taxa de reação do metano utilizando-se do sistema de reações de reforma do metano (2.4), *RWGS* (2.6), reversa de Boudouard (2.10) e da reação de decomposição do metano (2.12). Para tanto, ele considerou que a decomposição do metano é a única reação catalítica. A reação *RWGS* foi considerada como sendo homogênea e a reação reversa de Boudouard como heterogênea não-catalítica irreversível. Tais considerações são resumidas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Reações consideradas no modelo cinético. Fonte: adaptado de Souto (2005).

Reação	Característica
<i>RWGS</i> (2.6) $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$	Homogênea
Reversa de Boudouard (2.10) $C + CO_2 \rightarrow 2CO$	Heterogênea não-catalítica irreversível
Decomposição do metano (2.12) $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$	Heterogênea catalítica

A reação de decomposição do metano admite lei cinética de primeira ordem do tipo Langmuir-Hinshelwood com relação ao metano. A reação *RWGS* admite lei cinética

homogênea de segunda ordem e a reação reversa de Boudouard tem lei cinética heterogênea não-catalítica de primeira ordem. As expressões para as taxas de reação do CH_4 e do CO_2 são dadas por (PACÍFICO, 2004):

– consumo de metano (2.12):

$$R_A = R_{CH_4}^{(9)} = \frac{k_1 k_{CH_4} C_{CH_4}^{sp}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4}^{sp})} \quad (2.15)$$

– consumo de dióxido de carbono na reação reversa de Boudouard (2.10):

$$R_B = R_{CO_2}^{(8)} = k_3 C_{CO_2}^{sp} \quad (2.16)$$

– consumo de dióxido de carbono em fase gasosa na reação *RWGS* (2.6):

$$R_C = R_{CO_2}^{(5)} = k_2 \left[C_{CO_2} C_{H_2} - \left(\frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right] \quad (2.17)$$

Os parâmetros cinéticos (k_1 , k_2 , k_3 , k_{CH_4} e K_{eq}) foram determinados por Pacífico (2004) e são apresentados na Tabela 2.6, abaixo.

Tabela 2.6 Parâmetros do modelo cinético da *DRM*. Temperatura de 750 °C e pressão de 1bar. Fonte: adaptado de Pacífico (2004).

Parâmetros para $T = 750 \text{ °C}$	
k_1 (mol/g.s)	$(6,79 \pm 0,20) \times 10^{-4}$
k_2 (m ⁶ /mol.g.s)	$(9,89 \pm 0,29) \times 10^{-6}$
k_3 (m ³ /g.s)	$(3,94 \pm 0,11) \times 10^{-4}$
k_{CH_4} (m ³ /mol)	$(6,47 \pm 0,19) \times 10^{-3}$
K_{eq}	$(0,75 \pm 0,02)$

Para a determinação da taxas de reação de todas as espécies, recorre-se à estequiometria das reações (2.6), (2.10) e (2.12). Com isso, tem-se que:

$$R_{CH_4} = R_A \quad (2.18)$$

$$R_{CO_2} = R_B + R_C \quad (2.19)$$

$$R_{H_2} = 2R_A + R_C \quad (2.20)$$

$$R_{CO} = 2R_B + R_C \quad (2.21)$$

$$R_{H_2O} = R_C \quad (2.22)$$

CAPÍTULO 3

FORMULAÇÃO MATEMÁTICA

Neste tópico será apresentado o modelo matemático de transferência de massa com reação na reforma de metano com dióxido de carbono em um reator de leito fixo. São realizados balanços materiais tanto no reator quanto na partícula, bem como as devidas considerações para cada termo do balanço material.

3.1 FORMULAÇÃO MATEMÁTICA DO PROCESSO DE REFORMA A SECO DO METANO EM REATOR DE LEITO FIXO

De acordo com Froment *et al.* (2011) a modelagem matemática de um reator de leito fixo tem sido agrupada dentro de duas abordagens: pseudo-homogênea e heterogênea. O modelo pseudo-homogêneo desconsidera a presença das partículas de catalisador. Em contraste, no modelo heterogêneo considera-se equações de conservação tanto para o fluido quanto para o catalisador.

O modelo proposto neste trabalho pode ser classificado como heterogêneo e é baseado nas seguintes hipóteses:

- processo isotérmico;
- transferência de massa unidimensional na direção z no leito catalítico e bidimensional nas partículas do catalisador;
- dispersão radial desprezível ocorrendo apenas dispersão axial;
- queda de pressão constante;
- partículas do catalisador esféricas e uniformes durante o processo;

Primeiramente realizou-se o balanço material para uma dada espécie i em qualquer instante de tempo t no reator de leito fixo, ilustrado na Figura 3.1.

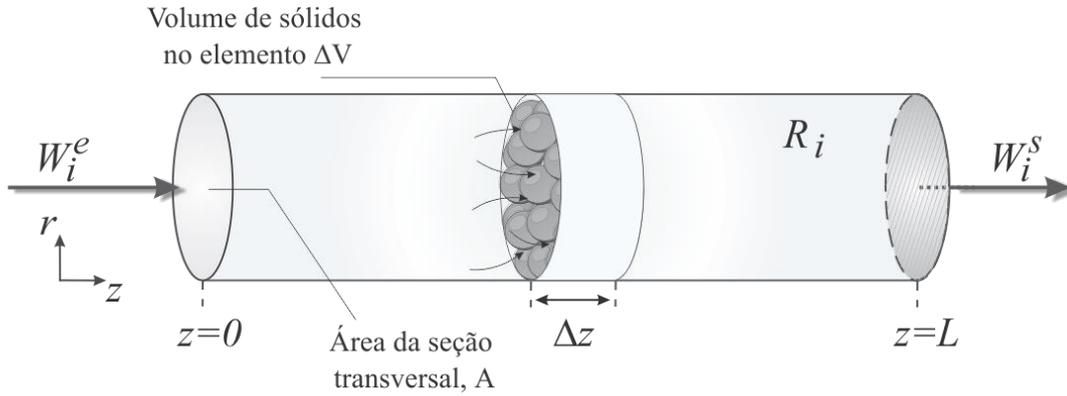


Figura 3.1 Balanço material no reator de leito fixo.

A aplicação do princípio de conservação de massa ao reator consiste em avaliar os seguintes termos:

$$\left[\begin{array}{l} \text{Taxa molar da} \\ \text{espécie } i \text{ que} \\ \text{entra no reator} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{l} \text{Taxa molar da} \\ \text{espécie } i \text{ que} \\ \text{sai do reator} \end{array} \right] \pm \left[\begin{array}{l} \text{Taxa molar de} \\ \text{reação da} \\ \text{espécie } i \end{array} \right] = \left[\begin{array}{l} \text{Taxa molar de} \\ \text{acúmulo da} \\ \text{espécie } i \end{array} \right] \quad (3.1)$$

Em termos de uma equação matemática, tem-se a seguinte expressão para o balanço material no reator de leito fixo:

$$W_i A \Big|_z - W_i A \Big|_{z+\Delta z} \pm R_i A \Delta z = \frac{\partial C_i}{\partial t} \varepsilon_b A \Delta z \quad (3.2)$$

em que W_i representa o fluxo molar da espécie i ; A é a área da seção transversal do reator; R_i a taxa de reação da espécie i em que o sinal será positivo (+) para geração e negativo (-) para consumo; ρ_b a massa específica aparente de catalisador por volume de leito do reator; ε_b a porosidade do leito catalítico e z a coordenada espacial.

Após dividir a Eq. (3.2) por $(A \times \Delta z)$ e considerando o limite da mesma expressão quando $\Delta z \rightarrow 0$, resulta:

$$-\frac{\partial W_i(t, z)}{\partial z} \pm R_i = \frac{\partial C_i(t, z)}{\partial t} \varepsilon_b \quad (3.3)$$

Supondo que a concentração total seja constante, o fluxo molar pode ser expresso por (FOGLER, 2009):

$$W_i(z) = -D_i \frac{\partial C_i(z)}{\partial z} + y_i [W_i(z) + W_j(z)] \quad (3.4)$$

O fluxo molar da espécie i resultante do próprio escoamento do fluido é o produto da fração molar de i pelo fluxo molar de todas as espécies em relação a um referencial fixo (FOGLER, 2009):

$$B_i(z) = y_i [W_i(z) + W_j(z)] \quad (3.5)$$

O qual também pode ser representado em termos da concentração molar da espécie i e da velocidade superficial da mistura fluida (FOGLER, 2009):

$$B_i(z) = C_i u_0 \quad (3.6)$$

Substituindo então essa definição na Eq. (3.4), tem-se:

$$W_i(z) = -D_i \frac{\partial C_i(z)}{\partial z} + C_i u_0 \quad (3.7)$$

Na presença de um leito carregado com partículas catalíticas, deve-se fazer uma distinção entre a velocidade observada localmente, denominada de velocidade intersticial u_{in} , e a velocidade que o fluido alcançaria caso estivesse escoando em um leito sem carga, denominada de velocidade superficial u_0 . A relação é dada pela seguinte expressão (CREMASCO, 2002):

$$u_0 = u_{in} \varepsilon_b \quad (3.8)$$

O coeficiente de dispersão da espécie i , D_i , pode ser definido em termos da dispersão axial, D_{ax} , e da porosidade do leito (CREMASCO, 2002):

$$D_i = \varepsilon_b D_{ax,i} \quad (3.9)$$

Segundo Rase (1990), o efeito da dispersão axial para leitos empacotados para reações gás-sólido pode ser negligenciado de acordo com o seguinte critério:

$$\frac{L}{d_p} \geq 50 \quad (3.10)$$

Ruthven (1984), apresenta uma boa revisão sobre as considerações e conclusões obtidas por diversos autores para o cálculo da dispersão axial. Em seu trabalho ele sugere que

a difusão molecular e a turbulência resultante da divisão e recombinação do fluxo em torno das partículas catalíticas são os mecanismos que mais contribuem para a dispersão axial em sistemas gás-sólido. Considera-se inicialmente que esses são mecanismos aditivos, o que resulta em:

$$D_{ax,i} = \gamma_1 D_{ij} + 2\gamma_2 r_p u_{in} \quad (3.11)$$

em que D_{ij} é a difusão molecular binária cujas expressões para o seu cálculo são apresentadas no APÊNDICE I; r_p o raio da partícula; $0,5 \leq \gamma_2 \leq 0,8$ e γ_1 é relatado por Wicke (1973 *apud* RUTHVEN, 1984) como sendo uma função da porosidade do leito e é dado pela seguinte expressão:

$$\gamma_1 = 0,45 + 0,55 \varepsilon_b \quad (3.12)$$

Modelos de reações catalíticas que ocorrem na presença de partículas porosas devem considerar o efeito de fenômenos difusivos nos poros. De acordo com Schmal (2013), este efeito de difusão intrapartícula origina um gradiente de concentração no interior dos poros, o que refletirá em uma taxa de reação observada, ou aparente, menor que a taxa intrínseca oriunda da cinética.

Thiele e Zeldowich (1939 *apud* FROMENT *et al.*, 2011) definiram o seguinte parâmetro, denominado de fator de efetividade, para corrigir o termo referente à taxa de reação:

$$\eta = \frac{\text{Taxa de reação com resistência à difusão no poro, } R_i^{ap}}{\text{Taxa de reação em condições de superfície, } R_i} \quad (3.13)$$

Fogler (2009), define o fator de efetividade como sendo uma medida de quão longe o reagente se difunde ao longo dos poros antes de reagir. Para processos isotérmicos o fator de efetividade varia de zero (para regimes fortemente difusivos) a um (para regimes químicos).

O fator de efetividade definido na Eq. (3.13) é dependente da determinação experimental da taxa de reação aparente. No entanto, Froment *et al.* (2011) derivou uma expressão para a determinação teórica do fator de efetividade a partir do fluxo da espécie i na superfície, a qual é dada por:

$$\eta_i = \frac{D_{ef,i}}{r_p R_i \rho_c} \times \frac{\partial C_i^{SP}}{\partial r} \quad (3.14)$$

em que $D_{ef,i}$ é o coeficiente de difusividade efetiva da espécie i .

O termo referente à taxa de reação será, então, reajustado de acordo com a seguinte expressão:

$$R_i^{ap} = \eta R_i \quad (3.15)$$

Em função das considerações feitas para os termos apresentados na Eq. (3.3), chega-se a seguinte expressão que descreve a transferência de massa com reação química variando ao longo do comprimento do reator e do tempo:

$$\frac{\partial C_i(t,z)}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_i(t,z)}{\partial z^2} - u_{in} \frac{\partial C_i(t,z)}{\partial z} \pm R_i^{ap} \quad (3.16)$$

A determinação da equação que descreve a transferência de massa interna com reação na partícula de catalisador, representada na Figura 3.2, é realizada a partir de um balanço material na mesma, conforme apresentado a seguir.

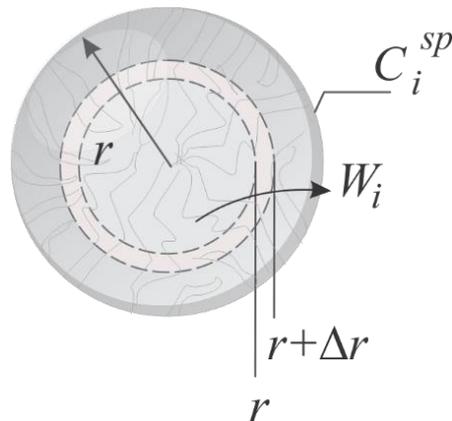


Figura 3.2 Balanço material na partícula de catalisador.

$$\left[\begin{array}{c} \text{Taxa molar da} \\ \text{espécie } i \text{ que} \\ \text{entra na 'casca'} \\ \text{da partícula} \end{array} \right] - \left[\begin{array}{c} \text{Taxa molar da} \\ \text{espécie } i \text{ que} \\ \text{sai da 'casca'} \\ \text{da partícula} \end{array} \right] \pm \left[\begin{array}{c} \text{Taxa molar de} \\ \text{reação da} \\ \text{espécie } i \end{array} \right] = \left[\begin{array}{c} \text{Taxa molar de} \\ \text{acúmulo da} \\ \text{espécie } i \end{array} \right] \quad (3.17)$$

Em termos matemáticos, tem-se a seguinte expressão:

$$W_i \left(4\pi r^2 \right) \Big|_r - W_i \left(4\pi r^2 \right) \Big|_{r+\Delta r} \pm R_i \left(4\pi r_m^2 \right) \Delta r = \frac{\partial C_i}{\partial t} \varepsilon_p A \Delta r \quad (3.18)$$

em que r_m representa um raio médio entre r e $r + \Delta r$, utilizado para aproximar o volume ΔV da “casca” do catalisador, ε_p a porosidade da partícula e a massa específica da partícula.

Percebe-se que o fluxo da espécie i está orientado para fora da partícula, muito embora i esteja se difundindo em direção ao centro da partícula.

Após dividir a Eq. (3.18) por $(-4\pi\Delta r)$ e considerando o limite da mesma expressão quando $\Delta r \rightarrow 0$, resulta:

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[W_i(r,t) r^2 \right] \mp R_i r^2 = - \frac{\partial C_i(r,t)}{\partial t} \varepsilon_p r^2 \quad (3.19)$$

Uma vez que para cada mol da espécie i que reage forma-se um mol de k , sob condições de temperatura e pressão constantes, tem-se então a caracterização da Contradifusão Equimolar (CDE) a uma concentração total constante, ou seja:

$$W_i(r) = -D_i \frac{\partial C_i^{sp}}{\partial r} \quad (3.20)$$

O coeficiente de dispersão da espécie i , D_i , será definido não mais em termos da difusão axial, D_{ax} , conforme realizado para o balanço no reator, mas sim da difusividade efetiva, $D_{ef,i}$, sendo portanto:

$$D_i = \varepsilon_p D_{ef,i} \quad (3.21)$$

Uma vez que os poros na partícula não são retos nem cilíndricos e principalmente por conta do esforço que seria necessário para se analisar a difusão em cada um dos mesmos, define-se a difusividade efetiva que descreverá a difusão média que ocorre em qualquer posição de r na partícula.

Satterfield (1991), apresenta a seguinte relação para a determinação da difusividade efetiva:

$$D_{ef,i} = \frac{D_{in,i}}{\tau_p} \quad (3.21)$$

sendo $D_{in,i}$ o coeficiente de difusão das espécies no interior da partícula.

O fato dos poros da partícula do catalisador não serem retos, mas sim tortuosos, é considerado no parâmetro de tortuosidade da partícula, τ_p , que corresponde à razão entre a distância real que uma molécula percorre entre dois pontos e a distância que a mesma molécula percorreria entre os dois pontos em linha reta.

Além disso, considera-se que a difusão dos componentes no interior da partícula, recebe a contribuição dos mecanismos de difusão na superfície da molécula, D_{AB} , bem como da difusão de Knudsen, D_{KA} . Com isso, tem-se que (CREMASCO, 2002):

$$D_{in,i} = \frac{l}{\frac{l}{D_{AB}} + \frac{l}{D_{KA}}} \quad (3.22)$$

sendo D_{KA} , com unidades de cm^2/s , determinado pela seguinte expressão (CREMASCO, 2002):

$$D_{KA} = 9700r_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad (3.23)$$

em que r_p é o raio do poro, dado por (CREMASCO, 2002):

$$r_p = \frac{2\varepsilon_p}{S\rho_{apcat}} = \frac{2V_{pcat}}{S} \quad (3.24)$$

em que ρ_{apcat} é a massa específica aparente do catalisador e V_{pcat} o volume específico do poro do catalisador.

Substituindo, então, a Eq. (3.20) na Eq. (3.19), e após as considerações feitas para cada termo do balanço material, chega-se à seguinte equação que descreve a transferência de massa com reação na partícula do catalisador:

$$\varepsilon_p \frac{D_{ef,i}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_i^{sp}(t,r)}{\partial r} \right] \pm R_i = \frac{\partial C_i^{sp}(t,r)}{\partial t} \varepsilon_p \quad (3.25)$$

CAPÍTULO 4

METODOLOGIAS DE SOLUÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as metodologias de solução para o problema proposto. Primeiramente, procedeu-se com a adimensionalização do sistema de equações e posteriormente foi aplicada a Técnica das Equações Integrais Acopladas (*CIEA*) em conjunto, primeiramente, com o Método das Linhas (*MOL*) e, posteriormente, com a Técnica da Transformada Integral Generalizada (*GITT*) para a solução do sistema de equações.

4.1 ADIMENSIONALIZAÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO

O modelo desenvolvido no Capítulo 3 é constituído de um sistema de equações diferenciais parciais (EDPs) acopladas que descreve a transferência de massa com reação na reforma de metano com dióxido de carbono em um reator de leito fixo. As equações de balanço para as espécies tanto no seio da fase fluida quanto na partícula são:

– Fase fluida:

$$\frac{\partial C_i^f(z,t)}{\partial t} = D_{ax} \frac{\partial^2 C_i^f(z,t)}{\partial z^2} - u_{in} \frac{\partial C_i^f(z,t)}{\partial z} \pm R_i^f \quad (4.1a)$$

– Na partícula:

$$\varepsilon_p \frac{D_{ef,i}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial C_i^p(r,z,t)}{\partial r} \right] \pm R_i^p = \frac{\partial C_i^p(r,z,t)}{\partial t} \varepsilon_p \quad (4.1b)$$

em que os sobrescritos f e p são referentes à fase fluida e a partícula, respectivamente. O subscrito i denota as espécies químicas envolvidas na reação, sendo $i = CH_4, CO_2, H_2, CO, H_2O$.

As condições iniciais e de contorno são dados por:

– Fase fluida:

$$C_i^f(z,0) = 0 \quad 0 \leq z \leq L \quad (4.2a)$$

$$-D_{ax} \frac{\partial C_i^f(0,t)}{\partial z} = u_0 \left[C_i^{f,e} - C_i^f(0,t) \right] \quad t > 0 \quad (4.2b)$$

$$\frac{\partial C_i^f(L,t)}{\partial z} = 0 \quad t > 0 \quad (4.2c)$$

– Na partícula:

$$C_i^p(r,z,0) = 0 \quad 0 \leq r \leq r_p \quad (4.2d)$$

$$\frac{\partial C_i^p(0,z,t)}{\partial r} = 0 \quad t > 0 \quad (4.2e)$$

$$D_{ef,i} \frac{\partial C_i^p(r_p,z,t)}{\partial r} = h \left[C_i^f(z,t) - C_i^p(r_p,z,t) \right] \quad t > 0 \quad (4.2f)$$

em que:

$$R_{CH_4}^f = \eta_{CH_4} \rho_c \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} R_A; \quad R_{CO_2}^f = \eta_{CO_2} \rho_c \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} R_B + \rho_f R_C \quad (4.3a, b)$$

$$R_{H_2}^f = 2\eta_{CH_4} \rho_c \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} R_A - \rho_f R_C; \quad R_{CO}^f = 2\eta_{CO_2} \rho_c \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} R_B + \rho_f R_C \quad (4.3c, d)$$

$$R_{H_2O}^f = R_{H_2O}^p = \rho_f R_C; \quad R_{CH_4}^p = \rho_c \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} R_A; \quad R_{CO_2}^p = \rho_c \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} R_B + \rho_f R_C \quad (4.3e-g)$$

$$R_{H_2}^p = 2\rho_c \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} R_A - \rho_f R_C; \quad R_{CO}^p = 2\rho_c \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} R_B + \rho_f R_C \quad (4.3h, i)$$

$$R_A = \frac{k_1 K_{CH_4} C_{CH_4}^{sp}}{(1 + K_{CH_4} C_{CH_4}^{sp})}; \quad R_B = k_3 C_{CO_2}^{sp}; \quad R_C = k_2 \left[C_{CO_2} C_{H_2} - \left(\frac{C_{CO} C_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right] \quad (4.3j-l)$$

Com a finalidade de se reduzir o número de parâmetros do problema e, consequentemente, o esforço computacional e a propagação de erros procede-se com a adimensionalização das Eqs. (4.1) a (4.3) utilizando-se dos seguintes grupos adimensionais:

$$Y_i = \frac{C_i^f}{C_T}; \quad X_i = \frac{C_i^p}{C_T}; \quad H_i^p = \frac{R_i^p L}{C_T u_0}; \quad H_i^f = \frac{R_i^f L}{C_T u_0}; \quad \alpha_0 = \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b}; \quad \alpha_p = \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \quad (4.4a-f)$$

$$K_1 = \frac{\rho_c k_1 L}{C_T u_0}; \quad K_2 = \frac{\rho_f k_2 C_T L}{u_0}; \quad K_3 = \frac{\rho_f k_3 L}{u_0}; \quad \alpha_k = k_{CH_4} C_{CH_4}; \quad Z = \frac{z}{L}; \quad K_{eq} = \frac{k_2}{k_{-2}} \quad (4.4g-l)$$

$$\tau = \frac{u_0 t}{L}; \quad \omega = \frac{r}{r_p}; \quad \gamma_i = \frac{D_{ef,i} L}{u_0 r_p^2}; \quad Pe = \frac{u_0 L}{D_{ax}}; \quad Bim_i = \frac{r_p h}{D_{ef,i}}; \quad Re^p = \frac{\rho_f u_0 d_p}{\mu} \quad (4.4m-r)$$

$$Sc_i = \frac{\mu}{\rho_f D_{ij}}; \quad Sh_i = \frac{d_p h}{D_{ij}} = 2 + 0,6 (Re^p)^{1/2} (Sc_i)^{1/3} \quad (4.4s, t)$$

Como resultado, tem-se o seguinte sistema de EDPs adimensionalizadas para o modelo da DRM:

– Fase fluida:

$$\frac{\partial Y_i (Z, \tau)}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial Y_i (Z, \tau)}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y_i (Z, \tau)}{\partial Z^2} \pm H_i^f \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < 1 \quad (4.5a)$$

– Na partícula:

$$\frac{\partial X_i (\omega, Z, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\gamma_i}{\omega^2} \frac{\partial}{\partial \omega} \left[\omega^2 \frac{\partial X_i (\omega, Z, \tau)}{\partial \omega} \right] \pm H_i^p \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < 1 \quad (4.5b)$$

As condições iniciais e de contorno são dados por:

– Fase fluida:

$$Y_i (Z, 0) = 0 \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (4.6a)$$

$$\frac{\partial Y_i (0, \tau)}{\partial Z} = Pe [Y_i (0, \tau) - Y_i^e] \quad \tau > 0 \quad (4.6b)$$

$$\frac{\partial Y_i (1, \tau)}{\partial Z} = 0 \quad \tau > 0 \quad (4.6c)$$

– Na partícula:

$$X_i (\omega, Z, 0) = 0 \quad 0 \leq \omega \leq 1 \quad (4.6d)$$

$$\frac{\partial X_i (0, Z, \tau)}{\partial \omega} = 0 \quad \tau > 0 \quad (4.6e)$$

$$\frac{\partial X_i (1, Z, \tau)}{\partial \omega} = Bim_i [Y_i (Z, \tau) - X_i (1, Z, \tau)] \quad \tau > 0 \quad (4.6f)$$

em que

$$H_{CH_4}^f = \alpha_f \eta_{CH_4} H_A; \quad H_{CO_2}^f = \alpha_f \eta_{CO_2} H_B + H_C; \quad H_{H_2}^f = 2\alpha_f \eta_{CH_4} H_A - H_C \quad (4.7a-c)$$

$$H_{CO}^f = 2\alpha_f \eta_{CO_2} H_B + H_C; \quad H_{H_2O}^f = H_{H_2O}^p = H_C; \quad H_{CH_4}^p = \alpha_p H_A \quad (4.7d-f)$$

$$H_{CO_2}^p = \alpha_p H_B + H_C; \quad H_{H_2}^p = 2\alpha_p H_A - H_C; \quad H_{CO}^p = 2\alpha_p H_B + H_C \quad (4.7g-i)$$

$$H_A = \frac{\alpha_k K_1 X_{CH_4}^{sp}}{(1 + \alpha_k X_{CH_4}^{sp})}; \quad H_B = K_3 X_{CO_2}^{sp}; \quad H_C = K_2 \left[X_{CO_2} X_{H_2} - \left(\frac{X_{CO} X_{H_2O}}{K_{eq}} \right) \right] \quad (4.7j-l)$$

4.2 A TÉCNICA DAS EQUAÇÕES INTEGRAIS ACOPLADAS (CIEA) E SUA APLICAÇÃO AO MODELO DA DRM

A *CIEA*, como exemplo de uma formulação diferencial concentrada melhorada (*ILDF*), tem sido muito utilizada em problemas de difusão e convecção, como é o caso do problema abordado neste trabalho. De uma maneira geral os resultados obtidos têm sido satisfatórios em problemas que envolvem transferência de calor e/ou massa, como na secagem de materiais (CORRÊA e COTTA, 1998).

Esta técnica numérica para solução de equações diferenciais parciais consiste em aplicar a média dos potenciais em uma determinada direção cujos gradientes são relativamente pequenos. Posteriormente, as integrais que surgem são tratadas por diferentes formulações baseadas nas fórmulas de Hermite (HERMITE, 1878) para aproximação de integrais.

Diferentes níveis de aproximações podem ser usados, partindo-se da análise clássica até o emprego de formulações do tipo de Hermite (MENNIG *et al.*, 1983).

A vantagem desta técnica consiste na eliminação de uma das variáveis independentes, mas ainda retendo algumas informações do sistema original, através das condições de contorno (SILVA, 1998).

Dantas *et al.* (2007) aplicaram a *CIEA* para reformular o problema bidimensional de secagem em meios porosos. Posteriormente eles empregaram a técnica da transformada integral generalizada (*GITT*) como metodologia de solução. Os autores demonstraram através dos casos examinados que o emprego das técnicas em conjunto pode fornecer ótimos resultados para valores baixos do número de *Bi*.

Naveira *et al.* (2009) também utilizaram-se da *CIEA* para simplificar o problema transiente conjugado de convecção-condução sobre placas planas. As equações resultantes foram tratadas com o uso da *GITT*. Através dos resultados foi possível concluir que a aplicação conjunta das duas técnicas demonstrou ser precisa do ponto de vista numérico.

4.2.1 Aproximações de Hermite

Hermite (1878) desenvolveu uma maneira de aproximar uma integral utilizando-se dos valores do integrando e de suas derivadas nos limites de integração, na forma (COTTA e MIKHAILOV, 1997):

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x) dx = \sum_{v=0}^{\zeta} C_v f_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\Omega} D_v f_i^{(v)} \quad (4.8)$$

Em que $f(x)$ e suas derivadas $f^{(v)}(x)$ são definidas para todo $x \in (x_{i-1}, x_i)$. Entretanto, é assumido que os valores numéricos de $f^{(v)}(x_{i-1}) \equiv f_{i-1}^{(v)}$ para $v = 0, 1, 2, \dots, \zeta$ e $f^{(v)}(x_i) \equiv f_i^{(v)}$ para $v = 0, 1, 2, \dots, \Omega$ estejam disponíveis nos extremos do intervalo, de tal forma que a integral de $f(x)$ seja expressa como uma combinação linear de $f(x_{i-1})$, $f(x_i)$ e suas derivadas, $f^{(v)}(x_{i-1})$ até a ordem $v = \zeta$ e $f^{(v)}(x_i)$ até a ordem $v = \Omega$. Essa é a chamada aproximação $H_{\zeta, \Omega}$. A expressão resultante para a aproximação $H_{\zeta, \Omega}$ é dada por:

$$\int_{x_{i-1}}^{x_i} f(x) dx = \sum_{v=0}^{\zeta} C_v(\zeta, \Omega) h_i^{v+1} f_{i-1}^{(v)} + \sum_{v=0}^{\Omega} C_v(\Omega, \zeta) (-1)^v h_i^{v+1} f_i^{(v)} + O(h_i^{\zeta+\Omega+3}) \quad (4.9)$$

em que:

$$C_v(\zeta, \Omega) = \frac{(\zeta+1)!(\zeta+\Omega+1-v)!}{(v+1)!(\zeta-v)!(\zeta+\Omega+2)!}; \quad h_i = x_i - x_{i-1} \quad (4.10a,b)$$

Na presente análise, considera-se a seguinte aproximação:

$$H_{1,1} \rightarrow \int_0^h f(x) dx \cong \frac{h}{2} [f(0) + f(h)] + \frac{h^2}{12} [f'(0) - f'(h)] \quad (4.11)$$

A qual corresponde à regra de integração do trapézio corrigida.

Com a finalidade de simplificar a solução do problema aplica-se a *CIEA* nas equações para a fase sólida reduzindo sua dependência com relação à variável radial adimensional, ω . O resultado disso é um sistema unidimensional transiente.

4.2.1.1 Aproximação clássica

Na análise clássica, considera-se que os gradientes dentro da partícula ao longo da direção radial possam ser negligenciados, $X_i(\tau, \omega, Z) \cong X_i(\tau, Z)$. Ou seja, integra-se as EDPs na variável independente ω sobre o domínio. Define-se, então, o potencial médio da seguinte forma:

$$\tilde{X}_i(Z, \tau) = \frac{\int_0^1 \omega^2 X_i(\omega, Z, \tau) d\omega}{\int_0^1 \omega^2 d\omega} = 3 \int_0^1 \omega^2 X_i(\omega, Z, \tau) d\omega \quad (4.12)$$

4.2.1.2 Aproximação $H_{1,1}$

Nesta aproximação, aplica-se a definição de potencial médio, Eq. (4.12) na Eq. (4.5b) e tratando as integrais resultantes com a aproximação $H_{1,1}$, Eq. (4.11), tem-se o novo sistema de equações, simplificado, a ser resolvido, sendo este dado por:

– Fase fluida:

$$\frac{\partial Y_i(Z, \tau)}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial Y_i(Z, \tau)}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 Y_i(Z, \tau)}{\partial Z^2} \pm H_i^f \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < 1 \quad (4.13a)$$

– Na partícula:

$$\frac{\partial \tilde{X}_i(Z, \tau)}{\partial \tau} = 3\gamma_i f_{1,i} \pm \tilde{H}_i^p \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < 1 \quad (4.13b)$$

$$\frac{\partial X_i(1, Z, \tau)}{\partial \tau} = 2\gamma_i f_{1,i} + \gamma_i f_{2,i} \pm H_i^{sp} \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < 1 \quad (4.13c)$$

As condições iniciais e de contorno são dadas por:

– Fase fluida:

$$Y_i(Z, 0) = 0 \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (4.14a)$$

$$\frac{\partial Y_i(0, \tau)}{\partial Z} = Pe [Y_i(0, \tau) - Y_i^e] \quad \tau > 0 \quad (4.14b)$$

$$\frac{\partial Y_i(1, \tau)}{\partial Z} = 0 \quad \tau > 0 \quad (4.14c)$$

– Na partícula:

$$\tilde{X}_i(Z, 0) = 0 \quad (4.14d)$$

$$X_i(1, Z, 0) = 0 \quad (4.14e)$$

sendo

$$f_{1,i} = Bim_i \left[Y_i(Z, \tau) - X_i(1, Z, \tau) \right] \quad (4.15a)$$

$$f_{2,i} = -12 \left[X_i(1, Z, \tau) - \tilde{X}_i(Z, \tau) \right] + 3Bim_i \left[Y_i(Z, \tau) - X_i(1, Z, \tau) \right] \quad (4.15b)$$

4.3 O MÉTODO DAS LINHAS E SUA APLICAÇÃO AO MODELO SIMPLIFICADO

A ideia básica do Método das Linhas (*MOL*) é substituir as derivadas espaciais em uma equação diferencial por aproximações algébricas das mesmas. Feito isso, as variáveis remanescentes, a variável de tempo em muitos problemas físicos, dão origem a um problema de valor inicial, geralmente *stiff*. Uma das características a ser citada sobre este método é o uso de métodos numéricos bem estabelecidos para se obter a solução do sistema de EDOs resultante da discretização do problema original (SCHIESSER e GRIFFITHS, 2009).

O nome do método tem origem na forma como a solução é obtida, por uma série de linhas verticais paralelas ao eixo da variável de tempo.

O emprego deste método tem recebido bastante atenção nos últimos anos. Como exemplo pode-se citar o fato do periódico *Journal of Computational and Applied Mathematics* (183, 2, 2005) ter dedicado um volume inteiro sobre a aplicação deste método em diversas áreas.

Pode-se classificar o método como clássico ou adaptativo em função da forma como a malha de discretização é estruturada. Abaixo, são apresentados trabalhos utilizando as duas formulações.

Silva *et al.* (2012) analisaram o problema de convecção-difusão com reação química na superfície de um biosensor. O modelo proposto consiste de EDPs para descrever a transferência de massa e reação do fenômeno estudado. Para tanto, utilizou-se do *MOL* clássico para simplificar o modelo a um sistema de EDOs que necessitou de um menor esforço computacional para ser resolvido através de técnicas numéricas. Os autores destacaram que a abordagem aplicada foi adequada e de boa concordância com os dados da literatura.

Hafele *et al.* (2005) analisaram a dinâmica de um reator tubular para produção de polietileno de baixa densidade. O modelo matemático elaborado consiste de equações algébricas e diferenciais. Os autores trataram as equações do modelo com uma abordagem de *MOL* adaptativo e concluíram que o uso de malhas adaptativas resulta em um erro menor se comparada a malhas fixas, como no caso do método clássico. Com isso reduziu-se o esforço computacional por um fator de 2, resultando em um menor tempo para a solução do problema.

4.3.1 A discretização por volumes finitos em problemas convectivos-difusivos

Como informado anteriormente, o método das linhas se utiliza de esquemas de discretização já bem estabelecidos para o tratamento das EDPs do problema. Neste trabalho faz-se uso do método dos volumes finitos (*VFM*) para a discretização das derivadas no problema simplificado, Eqs. (4.13) e (4.14).

A escolha pelo *VFM* se dá no fato de que o problema em questão trata de equações de conservação do tipo convectivo-difusivo. Para tanto, o *VFM* apresenta ferramentas para representar de forma coerente a física do problema.

Uma das maneiras de se obter as equações aproximadas no método dos volumes finitos é integrar as equações de conservação em um elemento de volume, neste caso, ao longo da direção espacial.

A malha de discretização, na variável espacial, adotada é denominada de volumes inteiros em todo o domínio. Sua representação é mostrada na Figura 4.1.

Segundo Maliska (2004), o procedimento de volumes inteiros é geralmente o adotado em malhas estruturadas por facilitar a generalização do cálculo dos coeficientes quando todos os volumes possuírem características iguais. Outro fator relevante é que as leis de conservação são garantidas para todo o domínio, inclusive para casos em que a condição de contorno é prescrita.

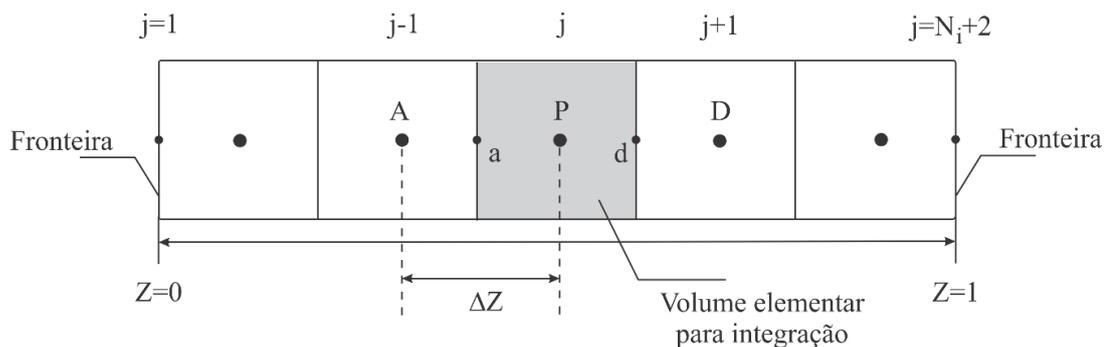


Figura 4.1 Malha estruturada de discretização por volumes finitos. Adaptado de Maliska (2004).

em que N_i é o número de intervalos (ou volumes de controle) no domínio; ΔZ o incremento no espaço; P, A, D, a e d são os pontos nodais e j o contador de pontos.

Procedendo-se com a integração das equações de conservação na direção Z dentro dos volumes de controle, resulta:

$$\frac{d}{d\tau} \left[Y_{i,P}(\tau) \Delta Z \right] + \frac{1}{\varepsilon_b} \left[Y_{i,d}(\tau) - Y_{i,a}(\tau) \right] = \frac{1}{Pe} \left[\left(\frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \Big|_d - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \Big|_a \right] \pm H_{i,p}^f \Delta Z \quad (4.16a)$$

$$\frac{d}{d\tau} \left[\tilde{X}_{i,P}(\tau) \Delta Z \right] = \left[3\gamma_i f_{1,i,P} \pm \tilde{H}_{i,P}^p \right] \Delta Z \quad (4.16b)$$

$$\frac{d}{d\tau} \left[X_{i,P}(\tau, l) \Delta Z \right] = \left[2\gamma_i f_{1,i,P} + \gamma_i f_{2,i,P} \pm H_{i,P}^{sp} \right] \Delta Z \quad (4.16c)$$

As derivadas na variável temporal nas Eqs. (4.16) devem ser discretizadas. Para tanto, define-se o conceito de função de interpolação como sendo o termo responsável por transmitir as informações de um ponto nodal a outro.

Ainda de acordo com Maliska (2004), os termos difusivos são bem representados por esquemas de diferenças centrais (CDS), enquanto que esquemas *upwind* (UDS) são fisicamente coerentes para os termos convectivos. Portanto, a escolha de uma função de interpolação para problemas convectivo-difusivos deve levar em consideração tais características.

Em função disso, neste trabalho optou-se pela função de interpolação do tipo *Weighted Upstream Differencing Scheme* (WUDS), onde a função de interpolação exata é associada a dois coeficientes, $\alpha_{d,a}$ e $\beta_{d,a}$ que servem como ‘peso’ entre o transporte convectivo e o difusivo, os quais são expressos abaixo (MALISKA, 2004):

$$\alpha_{d,a} = \frac{\bar{P}_{d,a}^2}{10 + 2\bar{P}_{d,a}^2} \quad (4.17a)$$

$$\beta_{d,a} = \frac{1 + 0,005\bar{P}_{d,a}^2}{1 + 0,05\bar{P}_{d,a}^2} \quad (4.17b)$$

sendo:

$$\bar{P}_{d,a} = \frac{Pe \Delta Z}{\varepsilon_b} \quad (4.18)$$

Os potenciais e suas respectivas derivadas são dados por (MALISKA, 2004):

$$Y_{i,a} = (0,5 + \alpha_a)Y_{i,A} + (0,5 - \alpha_a)Y_{i,P} \quad (4.19)$$

$$Y_{i,d} = (0,5 + \alpha_d)Y_{i,P} + (0,5 - \alpha_d)Y_{i,D} \quad (4.20)$$

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \Big|_a = \beta_a \left[\frac{Y_{i,P} - Y_{i,A}}{\Delta Z} \right] \quad (4.21)$$

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \Big|_d = \beta_d \left[\frac{Y_{i,P} - Y_{i,D}}{\Delta Z} \right] \quad (4.22)$$

As condições de contorno dadas pelas Eqs. (4.14b,c) para o potencial Y_i são discretizadas por fórmulas de diferenças finitas. Para a condição em $Z=0$:

$$\frac{\partial Y_i(0, \tau)}{\partial Z} = \frac{Y_{i,P} - Y_{i,a}}{\Delta Z/2} = Pe(Y_{i,a} - Y_i^e) \quad (4.23a)$$

resultando:

$$Y_{i,a} = \frac{Y_{i,P} + (Pe\Delta Z/2)Y_i^e}{1 + (Pe\Delta Z/2)} \quad Z = 0, \quad \tau > 0 \quad (4.23b)$$

E para a condição em $Z=1$:

$$\frac{\partial Y_i(1, \tau)}{\partial Z} = \frac{Y_{i,e} - Y_{i,P}}{\Delta Z/2} = 0 \quad (4.24a)$$

resultando:

$$Y_{i,e} = Y_{i,P} \quad Z = 1, \quad \tau > 0 \quad (4.24b)$$

Para as equações de balanço na partícula tem-se que estas são válidas para todo o domínio em Z variando apenas com a variável de tempo τ . Portanto o sistema de equações resultantes da aplicação do método das linhas é dado por:

– Fase fluida:

$$\frac{d}{d\tau} \left[Y_{i,P}(\tau) \Delta Z \right] = -\Phi_i + \Theta_i \pm \underline{R}_{i,P}^f \Delta Z \quad (4.25a)$$

– Na partícula:

$$\frac{d\tilde{X}_{i,P}(\tau)}{d\tau} = 3\gamma_i f_{1,i,P} \pm \tilde{H}_{i,P}^P \quad (4.25b)$$

$$\frac{dX_{i,P}(1,\tau)}{d\tau} = 2\gamma_i f_{1,i,P} + \gamma_i f_{2,i,P} \pm H_{i,P}^{SP} \quad (4.25c)$$

Com condições iniciais dadas por:

$$Y_{i,P}(0) = 0; \quad \tilde{X}_{i,P}(0) = 0; \quad X_{i,P}(1,0) = 0 \quad \tau = 0 \quad (4.26a-c)$$

sendo

$$\Phi_i = \frac{1}{\varepsilon_b} [Y_{i,d}(\tau) - Y_{i,a}(\tau)] \quad (4.27a)$$

$$\Theta_i = \frac{1}{Pe} \left[\left(\frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \Big|_d - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial Z} \right) \Big|_a \right] \quad (4.27b)$$

4.4 A TÉCNICA DA TRANSFORMADA INTEGRAL GENERALIZADA E SUA APLICAÇÃO AO MODELO SIMPLIFICADO

A Técnica da Transformada Integral Generalizada (*GITT*) é uma técnica matemática híbrida analítico-numérica derivada da Técnica da Transformada Integral Clássica (*CITT*). Seu desenvolvimento se deu no Leste Europeu sendo empregada, particularmente, sobre problemas lineares em difusão de calor e massa (CARDOSO, 2010).

A *GITT* tem sido empregada na solução de uma ampla faixa de problemas difusivos e convectivos-difusivos, pois oferece implementação computacional eficiente para uma série de problemas não-transformáveis e distingue-se dos métodos numéricos clássicos por apresentar controle automático da precisão global e aumento moderado do custo computacional para problemas não-lineares e multidimensionais (PONTES, 2015).

Os passos básicos na abordagem generalizada são (COTTA, 1993; COTTA e MIKHAILOV, 1997):

1. Escolha de um problema auxiliar (problema de autovalor);
2. Desenvolvimento do par transformada-inversa apropriado;

3. Proceder com a tentativa de transformar integralmente as equações do problema, EDPs, o que resultará em um sistema de EDOs acopladas;
4. Avaliar os potenciais transformados truncando o sistema infinito oriundo da transformação integral em uma ordem suficientemente grande para que a precisão desejada seja alcançada;
5. Por fim, utilizar as fórmulas de inversão para a construção do potencial original.

Procedendo-se com esses passos na solução do sistema dado pelas Eqs. (4.13) e com a finalidade de tornar a Eq. (13a) homogênea, propõe-se a seguinte transformação de variáveis:

$$\Upsilon_i(Z, \tau) = Y_i(Z, \tau) - Y_i^e \quad (4.28)$$

Substituindo a relação acima no modelo simplificado, resulta:

– Fase fluida:

$$\frac{\partial \Upsilon_i(Z, \tau)}{\partial \tau} + \frac{1}{\varepsilon_b} \frac{\partial \Upsilon_i(Z, \tau)}{\partial Z} = \frac{1}{Pe} \frac{\partial^2 \Upsilon_i(Z, \tau)}{\partial Z^2} \pm H_i^f \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < 1 \quad (4.29a)$$

– Na partícula:

$$\frac{\partial \tilde{X}_i(Z, \tau)}{\partial \tau} = 3\gamma_i f_{1,i} \pm \tilde{H}_i^p \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < 1 \quad (4.29b)$$

$$\frac{\partial X_i(1, Z, \tau)}{\partial \tau} = 2\gamma_i f_{1,i} + \gamma_i f_{2,i} \pm H_i^{sp} \quad \tau > 0, \quad 0 < Z < 1 \quad (4.29c)$$

As condições iniciais e de contorno são dadas por:

– Fase fluida:

$$\Upsilon_i(Z, 0) = \Upsilon_i^0 \quad 0 \leq Z \leq 1 \quad (4.30a)$$

$$\frac{\partial \Upsilon_i(0, \tau)}{\partial Z} = Pe \Upsilon_i(0, \tau) \quad \tau > 0 \quad (4.30b)$$

$$\frac{\partial \Upsilon_i(1, \tau)}{\partial Z} = 0 \quad \tau > 0 \quad (4.30c)$$

– Na partícula:

$$\tilde{X}_i(Z, \tau) = 0 \quad (4.30d)$$

$$\tilde{X}_i(1, Z, 0) = 0 \quad (4.30e)$$

sendo

$$f_{1,i} = Bi_{m,i} \left[\Upsilon_i(Z, \tau) + Y_i^e - X_i(1, Z, \tau) \right] \quad (4.31a)$$

$$f_{2,i} = -12 \left[X_i(1, Z, \tau) - \tilde{X}_i(Z, \tau) \right] + 3Bi_{m,i} \left[\Upsilon_i(Z, \tau) + Y_i^e - X_i(1, Z, \tau) \right] \quad (4.31b)$$

4.4.1 Escolha do problema auxiliar

Nesta etapa foi escolhido um problema auxiliar fornecido por Ozisik (1993), cuja solução é conhecida.

O fato de um único problema de autovalor ter sido escolhido é justificado pela consideração de que a concentração no seio da fase fluida se encontra em equilíbrio com a concentração na partícula. O problema de autovalor é, então, dado por:

$$\frac{d^2 \psi_j(Z)}{dZ^2} + \mu_j^2 \psi_j(Z) = 0 \quad (4.32)$$

sendo $\psi_j(Z)$ a autofunção e μ_j o autovalor.

As condições de contorno são dadas por:

$$\frac{d\psi_j(0)}{dZ} - Pe \psi_j(0) = 0 \quad (4.33a)$$

$$\frac{d\psi_j(1)}{dZ} = 0 \quad (4.33b)$$

Da solução do problema auxiliar, tem-se a seguinte expressão para a autofunção:

$$\psi_j(Z) = \cos \left[\mu_j (1 - Z) \right] \quad (4.34)$$

Com os autovalores μ_j sendo determinados por:

$$\mu_j \operatorname{sen}(\mu_j) - Pe \cos(\mu_j) = 0 \quad j = 1, 2, \dots \quad (4.35)$$

As autofunções $\psi_j(Z)$ obedecem à seguinte propriedade de ortogonalidade:

$$\int_0^1 \psi_j(Z) \psi_k(Z) dZ = \begin{cases} 0, & j \neq k \\ N_j, & j = k \end{cases} \quad (4.36)$$

sendo N_j a integral de normalização ou norma que neste caso é:

$$N_j = \int_0^1 \psi^2(Z) dZ = \frac{1}{2} \left(\frac{\mu_j^2 + Pe^2 + \mu_j}{\mu_j^2 + Pe^2} \right) \quad (4.37)$$

4.4.2 Determinação do par transformada integral

O seguinte par transformada-inversa é definido para a expansão e recuperação, respectivamente, dos potenciais:

– Fase fluida:

$$\bar{Y}_{i,j}(\tau) = \int_0^1 \bar{\psi}_j(Z) Y_i(\tau, Z) dZ \quad \text{Transformada} \quad (4.38a)$$

$$Y_i(\tau, Z) = \sum_{j=1}^{\infty} \bar{\psi}_j(Z) \bar{Y}_{i,j}(\tau) \quad \text{Inversa} \quad (4.38b)$$

– Na partícula:

$$\bar{\tilde{X}}_{i,j}(\tau) = \int_0^1 \bar{\psi}_j(Z) \tilde{X}_i(\tau, Z) dZ \quad \text{Transformada} \quad (4.39a)$$

$$\tilde{X}_i(\tau, Z) = \sum_{j=1}^{\infty} \bar{\psi}_j(Z) \bar{\tilde{X}}_{i,j}(\tau) \quad \text{Inversa} \quad (4.39b)$$

$$\bar{X}_{i,j}(\tau, 1) = \int_0^1 \bar{\psi}_j(Z) X_i(\tau, 1, Z) dZ \quad \text{Transformada} \quad (4.40a)$$

$$X_i(\tau, 1, Z) = \sum_{j=1}^{\infty} \bar{\psi}_j(Z) \bar{X}_{i,j}(\tau, 1) \quad \text{Inversa} \quad (4.40b)$$

sendo $\bar{\psi}_j$ a autofunção normalizada, definindo-a da seguinte forma:

$$\bar{\psi}_j = \frac{\psi_j}{\sqrt{N_j}} \quad (4.41)$$

4.4.3 Transformação integral das equações do modelo simplificado

Com a determinação do par transformada-inversa parte-se agora para a obtenção do sistema de EDOs a partir da multiplicação das Eqs. (4.29) pela autofunção normalizada e posteriormente integrada no domínio $[0,1]$ em Z , com o auxílio das fórmulas de inversão. Ao passo de algumas manipulações algébricas chega-se ao seguinte sistemas de EDOs acopladas:

– Fase fluida:

$$\frac{d\bar{Y}_{i,j}(\tau)}{d\tau} = -\frac{1}{\varepsilon_b} \sum_{m=1}^{\infty} B_{j,m} \bar{Y}_{i,m}(\tau) - \frac{\mu_j^2}{Pe} \bar{Y}_{i,j}(\tau) \pm \bar{q}_{i,j} \quad \tau > 0 \quad (4.42a)$$

– Na partícula:

$$\frac{d\bar{X}_{i,j}(\tau)}{d\tau} = 3\gamma_i \bar{f}_{li,j} \pm \bar{p}_{li,j} \quad \tau > 0 \quad (4.42b)$$

$$\frac{d\bar{X}_{i,j}(l,\tau)}{d\tau} = 5\gamma_i \bar{f}_{li,j} - 12\gamma_i \left[\bar{X}_{i,j}(l,\tau) - \bar{X}_{i,j}(\tau) \right] \pm \bar{p}_{2i,j} \quad \tau > 0 \quad (4.42c)$$

Com condições iniciais dadas por:

$$\bar{Y}_{i,j}(\tau) = Y_i^0 E_j; \quad \bar{X}_{i,j}(\tau) = \tilde{X}_i^0 E_j \quad \tau = 0 \quad (4.43a,b)$$

em que os termos não transformáveis nas equações acima resultam em somatórios infinitos. Os coeficientes presentes nas equações acima são dados por:

$$B_{j,m} = \int_0^1 \bar{\psi}_j(Z) \bar{\psi}_m(Z) dZ \quad (4.44a)$$

$$\bar{f}_{li,j} = Bim_i \left[\sum_{k=1}^{\infty} \int_0^1 (\bar{\psi}_j(Z) \bar{\psi}_k(Z) dZ) \bar{Y}_{i,k} + Y_i^e E_j - \bar{X}_{i,j}(\tau, 1) \right] \quad (4.44b)$$

$$E_j = \int_0^1 \bar{\psi}_j(Z) dZ \quad (4.44c)$$

$$\bar{q}_{i,j} = \int_0^1 \bar{\psi}_j(Z) \bar{H}_i^f dZ \quad (4.44d)$$

$$\bar{p}_{li,j} = \int_0^l \bar{\psi}_j(Z) \bar{H}_i^p dZ \quad (4.44e)$$

$$\bar{p}_{2i,j} = \int_0^l \bar{\psi}_j(Z) \bar{H}_i^{sp} dZ \quad (4.44f)$$

O cálculo dos coeficientes dados nas Eqs. (4.44a-f) requerem a solução de integrais envolvendo as autofunções. De acordo com Sphaier *et al.* (2011), em poucos casos algumas dessas integrais podem ser avaliadas analiticamente, porém a maioria é determinada numericamente. Entretanto, para propostas gerais de integração numérica tem-se a desvantagem, por exemplo, de que para elevados autovalores a natureza fortemente oscilatória dos mesmos venha ocasionar uma grande divergência nos resultados.

Sphaier *et al.* (2011) citam ainda que esquemas de integração semi-analítica podem ser empregados para contornar tais problemas. Em função disso, considera-se que os termos fontes sejam aproximados da seguinte forma:

$$\bar{H}_i = b_n + a_n Z \quad (4.45)$$

sendo:

$$a_n = \frac{\bar{H}_{i,n} - \bar{H}_{i,n-1}}{\Delta Z} \quad (4.46a)$$

$$b_n = \bar{H}_{i,n} - a_n Z_n \quad (4.46b)$$

e que as integrais nas Eqs. (4.44d-f) sejam dadas por:

$$\bar{q}_{i,j} = \sum_{n=1}^{NIQ} \left[\left(\int_{z_{n-1}}^{z_n} Z \bar{\psi}_j(Z) dZ \right) a_n + \left(\int_{z_{n-1}}^{z_n} \bar{\psi}_j(Z) dZ \right) b_n \right] \quad (4.47a)$$

$$\bar{p}_{1i,j} = \sum_{n=1}^{NIQ} \left[\left(\int_{z_{n-1}}^{z_n} Z \bar{\psi}_j(Z) dZ \right) a_n + \left(\int_{z_{n-1}}^{z_n} \bar{\psi}_j(Z) dZ \right) b_n \right] \quad (4.47b)$$

$$\bar{p}_{2i,j} = \sum_{n=1}^{NIQ} \left[\left(\int_{z_{n-1}}^{z_n} Z \bar{\psi}_j(Z) dZ \right) a_n + \left(\int_{z_{n-1}}^{z_n} \bar{\psi}_j(Z) dZ \right) b_n \right] \quad (4.47c)$$

As integrais nas Eqs. (4.47) têm as seguintes soluções:

$$\int_{z_{n-1}}^{z_n} Z \bar{\psi}_j(Z) dZ = \frac{\cos[\mu_j(1-Z)] - Z \mu_j \text{sen}[\mu_j(1-Z)]}{\mu_j^2 \sqrt{N_j}} \Bigg|_{Z_{n-1}}^{Z_n} \quad (4.48a)$$

$$\int_{z_{n-1}}^{z_n} \bar{\psi}_j(Z) dZ = -\frac{\text{sen}[\mu_n(1-Z)]}{\mu_n \sqrt{N_j}} \Bigg|_{Z_{n-1}}^{Z_n} \quad (4.48b)$$

CAPÍTULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Pode-se distinguir seis metodologias de solução para o problema abordado neste trabalho sendo elas resumidas da seguinte forma:

- Aproximação clássica com aplicação da *GITT* ao sistema simplificado, mantendo-se o fator de efetividade constante (Clássica-GITT);
- Aproximação clássica com aplicação do *MOL* ao sistema simplificado, mantendo-se o fator de efetividade constante (Clássica-MOL);
- Aproximação clássica com aplicação do *MOL* ao sistema simplificado, com o fator de efetividade sendo resolvido a cada passo no tempo (Clássica-MOL-Etavar);
- Aproximação $H_{1,1}$ com aplicação da *GITT* ao sistema simplificado, mantendo-se o fator de efetividade constante ($H_{1,1}$ -GITT);
- Aproximação $H_{1,1}$ com aplicação do *MOL* ao sistema simplificado, mantendo-se o fator de efetividade constante ($H_{1,1}$ -MOL);
- Aproximação $H_{1,1}$ com aplicação do *MOL* ao sistema simplificado, com o fator de efetividade sendo resolvido a cada passo no tempo ($H_{1,1}$ -MOL-Etavar);

Os sistemas resultantes da aplicação da *MOL* e da *GITT* sobre o modelo simplificado são formados por equações diferenciais ordinárias não-lineares constituindo um problema de valor inicial.

Ambos são resolvidos com a implementação de um código computacional em linguagem de programação Fortran 90/95 com o objetivo de simular vários casos-testes. Para tanto, utilizou-se da subrotina *IVPAG*, em dupla precisão, contida na biblioteca *IMSL* (1991) para a solução do sistema de EDOs dado pelas Eqs. (4.25) e (4.42).

A subrotina *IVPAG* resolve um problema de valor inicial para equações diferenciais ordinárias se utilizando ou do método implícito de Adams-Moulton ou do método de Gear (com fórmulas de diferenças regressivas, *BDF*). Neste trabalho optou-se pelo método de Gear por este ser indicado para problemas *stiff*, como no presente caso. Uma característica vantajosa da *IVPAG* é ligada ao erro relativo que pode ser prescrito pelo usuário.

5.1 PARÂMETROS DA SIMULAÇÃO

Para a simulação do processo de reforma de metano com dióxido de carbono foram usados parâmetros apresentados por Souto (2005). A partir de tais dados pode-se fazer a verificação dos resultados obtidos pelas metodologias apresentadas no presente trabalho.

Os parâmetros utilizados nas simulações do presente trabalho são mostrados na Tabelas 5.1 para a temperatura de 750 °C na pressão de 1 atm.

Tabela 5.1 Parâmetros utilizados na simulação da reforma de metano com CO_2 sobre catalisador de $Ni(6,41\%)/\gamma-Al_2O_3$ para $T = 750^\circ C$. Fonte: Adaptado de Souto (2005).

Parâmetros	Valores
Temperatura (°C)	750
Tempo de simulação (s)	2,47
Comprimento do leito (m)	0,030
Diâmetro do leito (m)	0,022
Diâmetro da partícula (m)	0,002
Porosidade do leito	0,67
Porosidade da partícula	0,61
Vazão volumétrica (m^3/s)	$1,00 \times 10^{-5}$
Dispersão axial (m^2/s)	$2,68941 \times 10^{-7}$
Difusividade do CH_4 em Ar (m^2/s)	$1,804480 \times 10^{-4}$
Difusividade do CO_2 em Ar (m^2/s)	$1,356452 \times 10^{-4}$
Difusividade do H_2 em Ar (m^2/s)	$7,535590 \times 10^{-4}$
Difusividade do CO em Ar (m^2/s)	$1,595802 \times 10^{-4}$
Difusividade do H_2O em Ar (m^2/s)	$1,738052 \times 10^{-4}$
Difusividade efetiva do CH_4 (m^2/s)	$1,949776 \times 10^{-7}$
Difusividade efetiva do CO_2 (m^2/s)	$1,178643 \times 10^{-7}$
Difusividade efetiva do H_2 (m^2/s)	$5,511337 \times 10^{-7}$
Difusividade efetiva do CO (m^2/s)	$1,477191 \times 10^{-7}$
Difusividade efetiva do H_2O (m^2/s)	$1,840962 \times 10^{-7}$
Viscosidade da mistura (P)	$4,825851 \times 10^{-5}$
Fator de efetividade* do CH_4	0,519751
Fator de efetividade* do CO_2	0,557685
k_1 (mol/kg _{cat} .s)	$6,79 \times 10^{-1}$
k_2 ($m^6/kg_{cat}.s.mol$)	$9,89 \times 10^{-3}$
k_3 ($m^3/kg_{cat}.s$)	$3,94 \times 10^{-1}$
k_{CH_4} (m^3/mol)	$6,47 \times 10^{-3}$
K_{eq}	0,75
Concentração de entrada de CH_4 (mol/ m^3)	1,16
Concentração de entrada de CO_2 (mol/ m^3)	1,60
Massa específica do catalisador (kg/ m^3)	$2,440 \times 10^3$
Massa específica da mistura gasosa na entrada (kg/ m^3)	0,429

*Para os casos em que η_i é considerado constante.

Ressalta-se que o fator de efetividade apresentado na Tabela 5.1 foi considerado do caso em que se utilizou a Aproximação $H_{1,1}$ com aplicação do MOL ao sistema simplificado com o fator de efetividade sendo resolvido a cada passo no tempo.

5.2 VERIFICAÇÃO DOS RESULTADOS

Com base nos parâmetros fornecidos na Tabela 5.1 podem ser feitas análises sobre a aplicação de cada metodologia ao problema proposto. Primeiramente procedeu-se com a análise de convergência das metodologias cujos resultados são apresentados no tópico seguinte.

5.2.1 Análise de convergência

Para os casos em que se utilizou a $GITT$ o número de termos da integração semi-analítica foi truncado em $NIQ = 80$. As Tabelas 5.2 a 5.3, a seguir, mostram os valores obtidos para a concentração, em mol/m^3 , de CH_4 em $750\text{ }^\circ\text{C}$ com a variação do número de termos dos somatórios, NT , na metodologia Clássica- $GITT$ e $H_{1,1}$ - $GITT$.

Tabela 5.2 Análise de convergência para a concentração de CH_4 (mol/m^3) em $750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/s$. Metodologia Clássica- $GITT$, com $NIQ = 80$.

NT	t = 0,24 s		t = 0,71 s		t = 5,70 s	
	z = 0,001 m	z = 0,03 m	z = 0,001 m	z = 0,03 m	z = 0,001 m	z = 0,03 m
20	1,12240	-0,00035	1,12029	0,00119	1,12747	0,78379
40	1,12244	0,00031	1,12213	0,00157	1,12398	0,78277
60	1,12321	0,00004	1,12322	0,00118	1,12419	0,78261
70	1,12315	0,00003	1,12315	0,00111	1,12426	0,78250
80	1,12236	0,00002	1,12239	0,00105	1,12349	0,78203
90	1,12259	0,00002	1,12260	0,00101	1,12348	0,78199
100	1,12290	0,00002	1,12289	0,00098	1,12348	0,78202
110	1,12295	0,00001	1,12293	0,00096	1,12337	0,78207
120	1,12286	0,00001	1,12290	0,00094	1,12332	0,78212
130	1,12312	0,00001	1,12307	0,00092	1,12357	0,78221

Tabela 5.3 Análise de convergência para a concentração de CH_4 (mol/m^3) em $750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/s$. Metodologia $H_{1,1}$ - $GITT$, com $NIQ = 80$.

NT	t = 0,24 s		t = 0,71 s		t = 5,70 s	
	z = 0,001 m	z = 0,03 m	z = 0,001 m	z = 0,03 m	z = 0,001 m	z = 0,03 m
20	1,12261	0,00054	1,12232	0,00333	1,12747	0,78369
40	1,12238	0,00032	1,12214	0,00618	1,12397	0,78267
60	1,12316	0,00008	1,12315	0,00480	1,12418	0,78251
70	1,12316	0,00000	1,12321	0,00469	1,12426	0,78240
80	1,12237	0,00003	1,12250	0,00466	1,12348	0,78192

Tabela 5.3 (Continuação) Análise de convergência para a concentração de CH_4 (mol/m^3) em $750\text{ }^\circ C$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/s$. Metodologia $H_{1,1}$ -GITT, com $NIQ = 80$.

NT	t = 0,24 s		t = 0,71 s		t = 5,70 s	
	z = 0,001 m	z = 0,03 m	z = 0,001 m	z = 0,03 m	z = 0,001 m	z = 0,03 m
90	1,12258	0,00001	1,12265	0,00468	1,12347	0,78189
100	1,12290	0,00002	1,12284	0,00473	1,12347	0,78192
110	1,12294	0,00002	1,12285	0,00479	1,12336	0,78196
120	1,12285	0,00001	1,12285	0,00487	1,12331	0,78202
130	1,12312	0,00001	1,12312	0,00494	1,12356	0,78211

Percebe-se a partir da análise das Tabelas 5.2 e 5.3 que nos diferentes tempos analisados e nas diferentes posições em z os resultados convergem em pelo menos quatro algarismos significativos com $NT = 110$ para as metodologias Clássica-GITT e $H_{1,1}$ -GITT.

De forma semelhante às metodologias acima citadas, analisou-se a convergência das soluções obtidas através das metodologias Clássica-MOL, Clássica-MOL-Etavar, $H_{1,1}$ -MOL e $H_{1,1}$ -MOL-Etavar. Para esses casos, variou-se o número de volumes de controle, NVC . Os resultados são apresentados nas Tabelas 5.4 a 5.7, a seguir.

Tabela 5.4 Análise de convergência para a concentração de CH_4 (mol/m^3) em $750\text{ }^\circ C$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/s$. Metodologia Clássica-MOL.

NVC	t = 0,24 s		t = 0,71 s		t = 5,70 s	
	z = 0,0015 m	z = 0,03 m	z = 0,0015 m	z = 0,03 m	z = 0,0015 m	z = 0,03 m
30	1,11062	0,00000	1,11163	0,31532	1,11163	0,78390
50	1,11431	0,00000	1,11434	0,27403	1,11434	0,78316
70	1,11551	0,00000	1,11551	0,24438	1,11551	0,78285
90	1,11616	0,00000	1,11616	0,22084	1,11616	0,78267
130	1,11686	0,00000	1,11686	0,18442	1,11686	0,78248
190	1,11736	0,00000	1,11736	0,14513	1,11736	0,78234
250	1,11762	0,00000	1,11762	0,11658	1,11762	0,78227
310	1,11778	0,00000	1,11778	0,09486	1,11778	0,78223
390	1,11792	0,00000	1,11792	0,07308	1,11792	0,78219
490	1,11803	0,00000	1,11803	0,05367	1,11803	0,78216
710	1,11816	0,00000	1,11816	0,02877	1,11816	0,78213
750	1,11817	0,00000	1,11817	0,02588	1,11817	0,78213
770	1,11818	0,00000	1,11818	0,02456	1,11818	0,78213
790	1,11819	0,00000	1,11819	0,02332	1,11819	0,78213

Tabela 5.5 Análise de convergência para a concentração de CH_4 (mol/m^3) em $750\text{ }^\circ C$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/s$. Metodologia Clássica-MOL-Etavar.

NVC	t = 0,24 s		t = 0,71 s		t = 5,70 s	
	$z = 0,0015\text{ m}$	$z = 0,03\text{ m}$	$z = 0,0015\text{ m}$	$z = 0,03\text{ m}$	$z = 0,0015\text{ m}$	$z = 0,03\text{ m}$
30	1,08952	0,00000	1,10525	0,00967	1,10525	0,71965
50	1,10601	0,00000	1,10854	0,00135	1,10854	0,71863
70	1,10951	0,00000	1,10997	0,00022	1,10997	0,71820
90	1,11067	0,00000	1,11076	0,00004	1,11076	0,71795
130	1,11161	0,00000	1,11161	0,00000	1,11161	0,71769
190	1,11222	0,00000	1,11222	0,00000	1,11222	0,71750
250	1,11254	0,00000	1,11254	0,00000	1,11254	0,71740
310	1,11273	0,00000	1,11273	0,00000	1,11273	0,71734
390	1,11290	0,00000	1,11290	0,00000	1,11290	0,71729
490	1,11303	0,00000	1,11303	0,00000	1,11303	0,71725
710	1,11319	0,00000	1,11319	0,00000	1,11319	0,71721
750	1,11321	0,00000	1,11321	0,00000	1,11321	0,71720
770	1,11322	0,00000	1,11322	0,00000	1,11322	0,71720
790	1,11323	0,00000	1,11323	0,00000	1,11323	0,71720

Tabela 5.6 Análise de convergência para a concentração de CH_4 (mol/m^3) em $750\text{ }^\circ C$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/s$. Metodologia $H_{1,1}$ -MOL.

NVC	t = 0,24 s		t = 0,71 s		t = 5,70 s	
	$z = 0,0015\text{ m}$	$z = 0,03\text{ m}$	$z = 0,0015\text{ m}$	$z = 0,03\text{ m}$	$z = 0,0015\text{ m}$	$z = 0,03\text{ m}$
30	1,11063	0,00000	1,11162	0,31446	1,11162	0,78379
50	1,11431	0,00000	1,11433	0,27289	1,11433	0,78306
70	1,11551	0,00000	1,11550	0,24306	1,11550	0,78275
90	1,11616	0,00000	1,11615	0,21943	1,11615	0,78257
130	1,11686	0,00000	1,11686	0,18301	1,11685	0,78238
190	1,11736	0,00000	1,11736	0,14397	1,11735	0,78224
250	1,11762	0,00000	1,11762	0,11581	1,11761	0,78217
310	1,11778	0,00000	1,11778	0,09454	1,11777	0,78213
390	1,11792	0,00000	1,11791	0,07335	1,11791	0,78209
490	1,11802	0,00000	1,11802	0,05453	1,11802	0,78206
710	1,11815	0,00000	1,11815	0,03037	1,11815	0,78203
750	1,11817	0,00000	1,11817	0,02755	1,11816	0,78203
770	1,11818	0,00000	1,11817	0,02626	1,11817	0,78202
790	1,11818	0,00000	1,11818	0,02505	1,11818	0,78202

Tabela 5.7 Análise de convergência para a concentração de CH_4 (mol/m^3) em $750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/s$. Metodologia H_{1,1}-MOL-Etavar.

NVC	t = 0,24 s		t = 0,71 s		t = 5,70 s	
	z = 0,0015 m	z = 0,03 m	z = 0,0015 m	z = 0,03 m	z = 0,0015 m	z = 0,03 m
30	1,11063	0,00000	1,11162	0,31446	1,11162	0,78379
50	1,11431	0,00000	1,11433	0,27289	1,11433	0,78306
70	1,11551	0,00000	1,11550	0,24306	1,11550	0,78275
90	1,11616	0,00000	1,11615	0,21943	1,11615	0,78257
130	1,11686	0,00000	1,11686	0,18301	1,11685	0,78238
190	1,11736	0,00000	1,11736	0,14397	1,11735	0,78224
250	1,11762	0,00000	1,11762	0,11581	1,11761	0,78217
310	1,11778	0,00000	1,11778	0,09454	1,11777	0,78213
390	1,11792	0,00000	1,11791	0,07335	1,11791	0,78209
490	1,11802	0,00000	1,11802	0,05453	1,11802	0,78206
710	1,11815	0,00000	1,11815	0,03037	1,11815	0,78203
750	1,11817	0,00000	1,11817	0,02755	1,11816	0,78203
770	1,11818	0,00000	1,11817	0,02626	1,11817	0,78202
790	1,11818	0,00000	1,11818	0,02505	1,11818	0,78202

Observando-se as Tabelas 5.3 a 5.7 percebe-se que em praticamente todos os pontos analisados alcançou-se uma convergência em pelo menos cinco algarismos significativos a partir de um $NVC = 750$.

De posse desses resultados é possível construir gráficos para análise do desenvolvimento dos potenciais de concentração das diferentes espécies ao longo do tempo e do comprimento do leito catalítico, o que é apresentado no tópico seguinte.

5.2.2 Análise dos perfis de concentração

Após a análise de convergência das metodologias aplicadas ao problema proposto, procedeu-se com a geração dos resultados para os potenciais de concentração das espécies estáveis consideradas no modelo cinético, e a comparação dos mesmos. Os Gráficos 5.1 a 5.5 mostram o comportamento da concentração das espécies ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo para a temperatura de $750\text{ }^\circ\text{C}$.

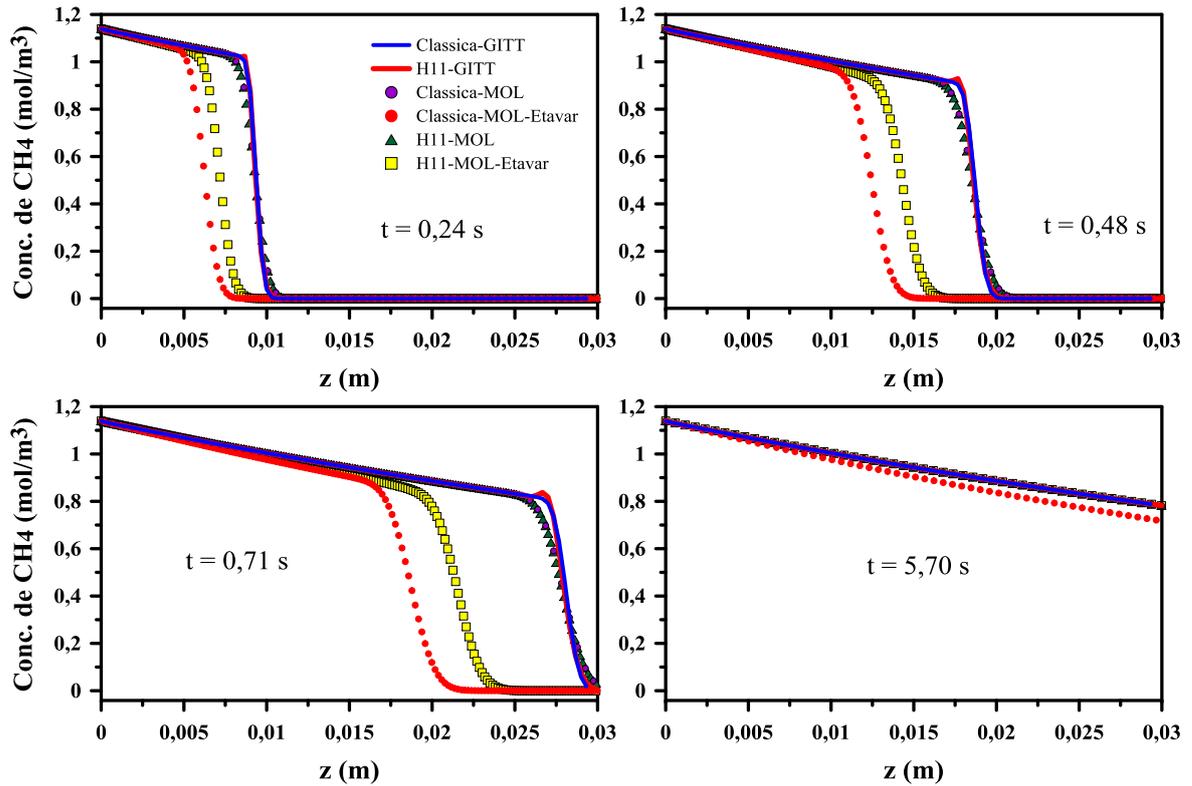


Gráfico 5.1 Perfil de concentração do CH_4 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750$ °C, $L = 0,03$ m, $Q = 1 \times 10^{-5}$ m³/s.

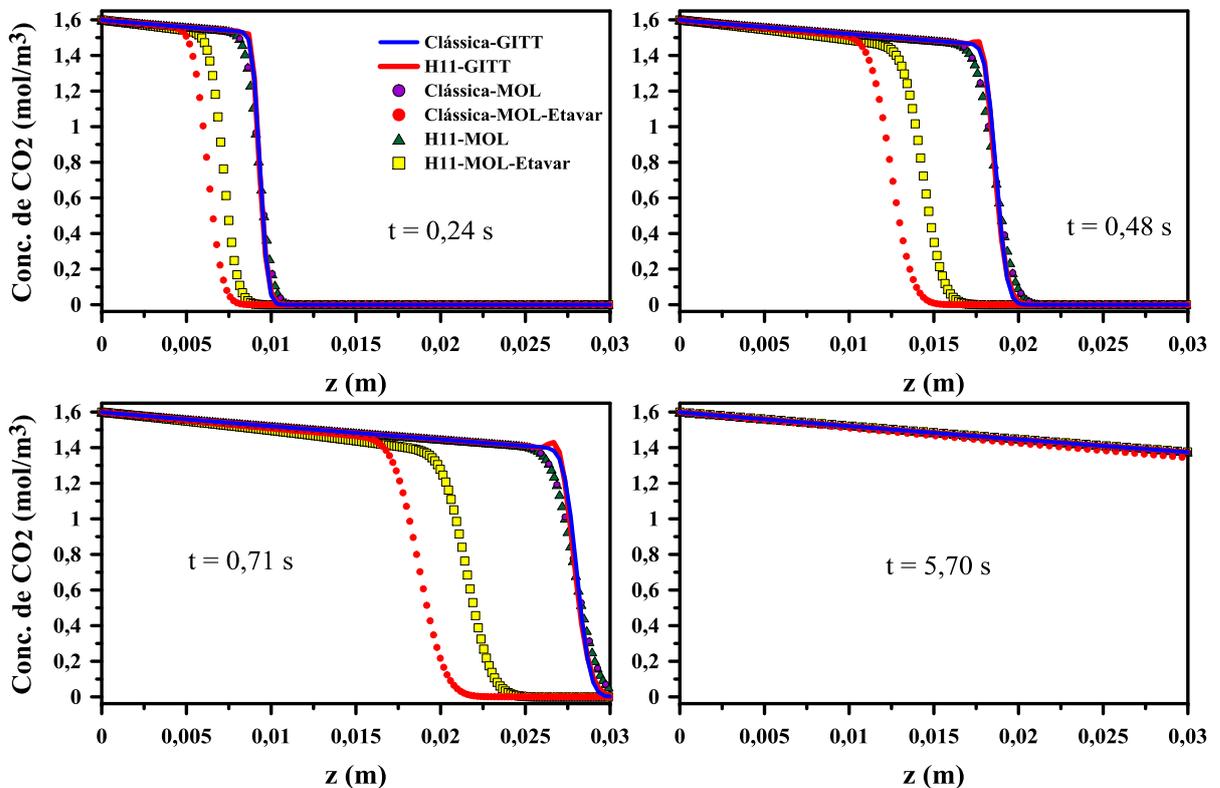


Gráfico 5.2 Perfil de concentração do CO_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750$ °C, $L = 0,03$ m, $Q = 1 \times 10^{-5}$ m³/s.

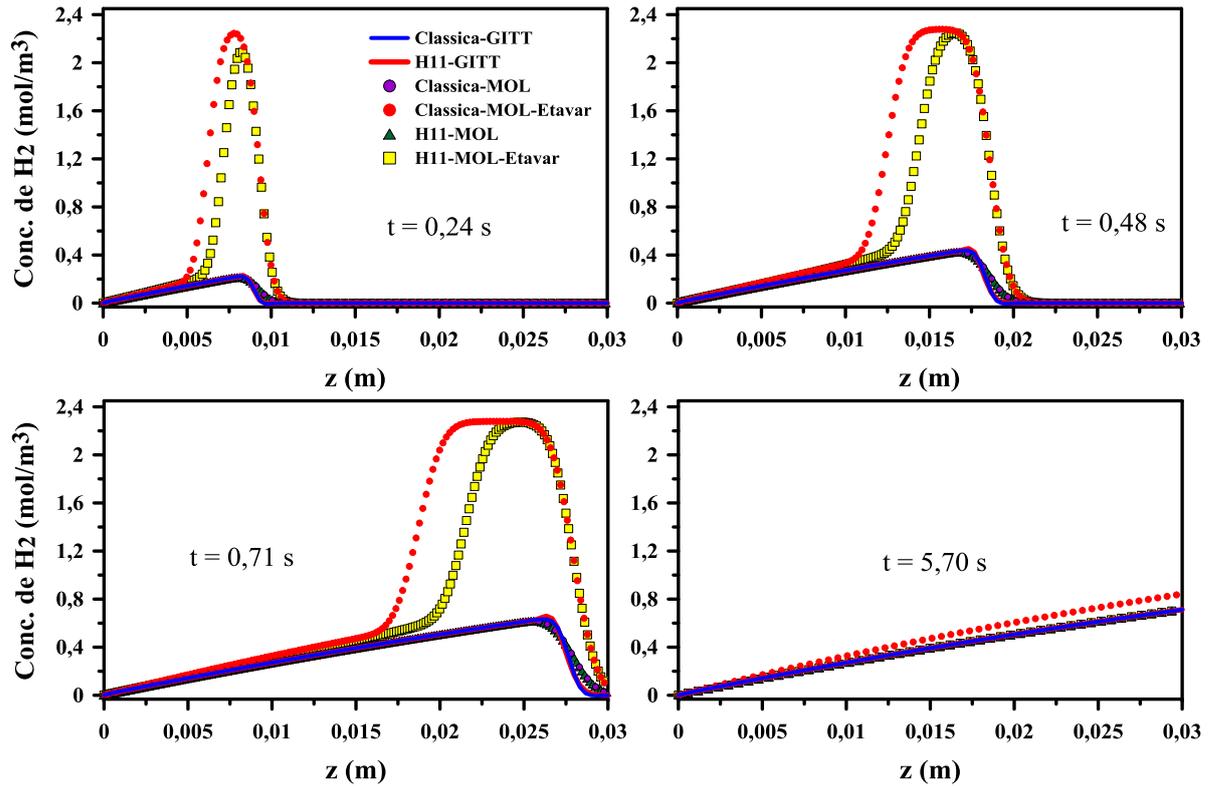


Gráfico 5.3 Perfil de concentração do H_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750$ °C, $L = 0,03$ m, $Q = 1 \times 10^{-5}$ m³/s.

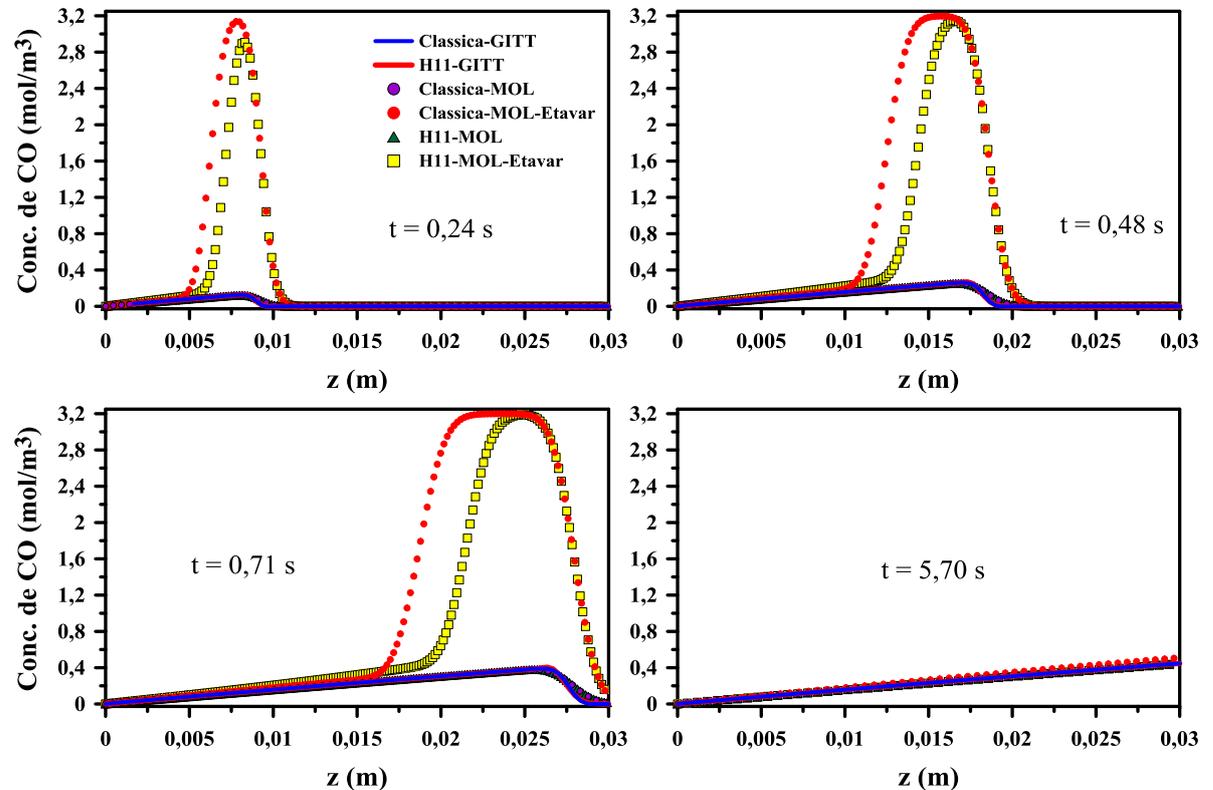


Gráfico 5.4 Perfil de concentração do CO ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750$ °C, $L = 0,03$ m, $Q = 1 \times 10^{-5}$ m³/s.

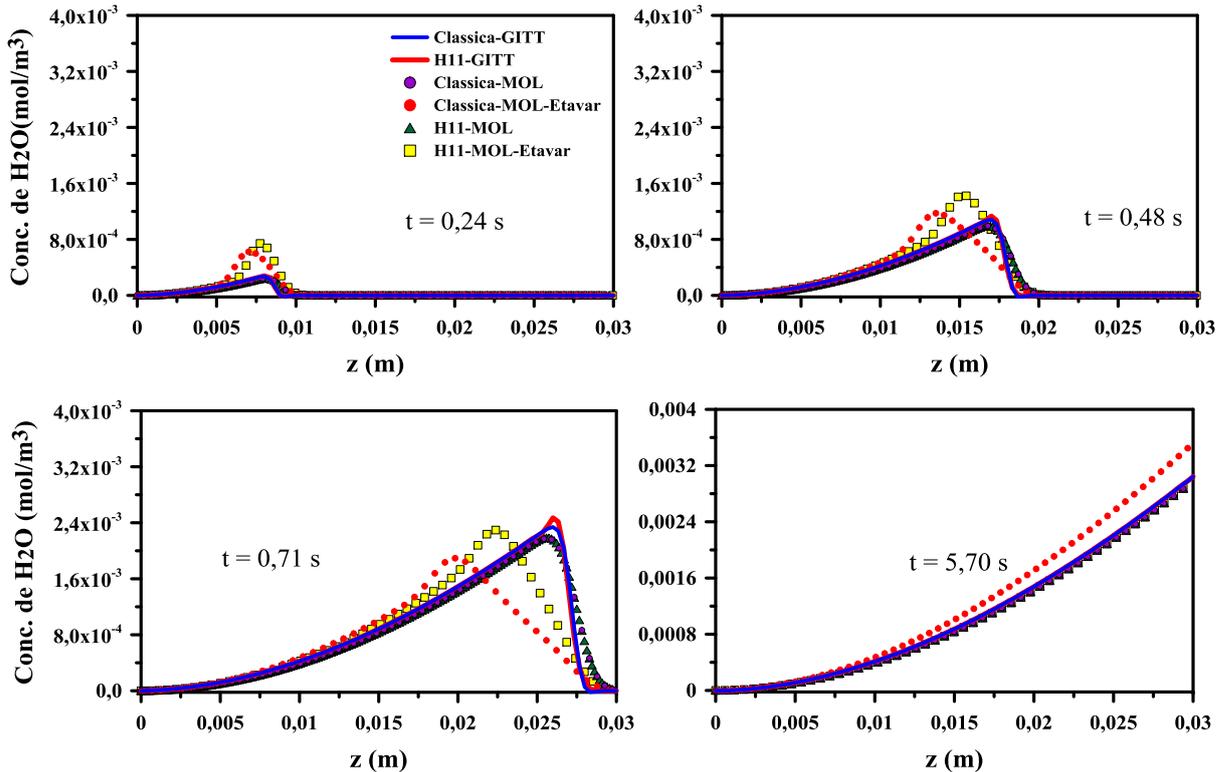


Gráfico 5.5 Perfil de concentração da H_2O ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$.

Dos resultados apresentados nos Gráficos 5.1 a 5.5 verifica-se que o estado estacionário já está estabelecido em $t = 5,70\text{ s}$. Partiu-se de uma concentração inicial igual a $1,14\text{ mol}/\text{m}^3$ de metano e igual a $1,60\text{ mol}/\text{m}^3$ de dióxido de carbono. Nota-se certa divergência entre os resultados obtidos pelas metodologias que consideram o fator de efetividade constante e as que o consideram como variando em cada passo no tempo.

Os fatores de efetividade calculados pela metodologia $H_{1,1}$ -MOL-Etavar são iguais a $\eta_{CH_4} = 0,519751$ e $\eta_{CO_2} = 0,557685$. Enquanto que, os valores calculados pela metodologia Clássica-MOL-Etavar são $\eta_{CH_4} = 0,639344$ e $\eta_{CO_2} = 0,647713$. Isso é justificado por conta das diferenças sistemáticas entre as metodologias em questão e tem grande contribuição nos resultados observados.

Na saída do reator com o estado estacionário estabelecido as concentrações médias de metano e dióxido de carbono são $0,78\text{ mol}/\text{m}^3$ e $1,37\text{ mol}/\text{m}^3$, respectivamente. As conversões alcançadas foram aproximadamente de 31% para o metano e de aproximadamente 14% para o dióxido de carbono para os dados de processo apresentados na Tabela 5.1.

Para o hidrogênio e o monóxido de carbono percebe-se que nos instantes iniciais do processo ocorrem picos de produção dessas substâncias. Isso, no entanto, só é avaliado para os resultados provenientes das metodologias em que o fator de efetividade é resolvido a cada passo no tempo. Esse fato só poderá ser confirmado através de resultados experimentais.

As concentrações alcançadas para o hidrogênio e o monóxido de carbono na saída do reator após o estabelecimento do estado estacionário são $0,71 \text{ mol/m}^3$ e $0,44 \text{ mol/m}^3$, respectivamente, de forma que os rendimentos foram de 26% para o hidrogênio e de 16% para o monóxido de carbono. O rendimento para o gás de síntese é de 42%.

Os resultados obtidos para a concentração de água são da ordem de 10^{-3} . Verifica-se através das constantes cinéticas que a reação reversa de Boudouard se dá mais rapidamente do que a reação *RWGS* (reação em que a água é produzida), em função disso, o dióxido de carbono necessário para reagir com hidrogênio e assim formar água é quase que totalmente consumido na reação com o carbono depositado na superfície do catalisador para a formação de monóxido de carbono.

5.3 ANÁLISE DE VARIAÇÃO DE PARÂMETROS

Neste trabalho também foram avaliados os efeitos que a variação de determinados parâmetros causa na conversão de metano e dióxido de carbono. Para essa análise optou-se pela variação do comprimento do leito catalítico e da vazão de alimentação da mistura gasosa mantendo-se os demais parâmetros iguais aos apresentados na Tabela 5.1.

5.3.1 Efeito da variação do comprimento do leito catalítico

A escolha pela variação do comprimento do leito catalítico é justificada pelo fato de não ser verificado na análise dos Gráficos 5.1 a 5.5 um perfil de concentração constante ao longo do comprimento do leito catalítico ($L = 0,03 \text{ m}$). O aumento no comprimento do leito catalítico terá como consequência um aumento na quantidade de catalisador a ser utilizado no processo. Portanto, optou-se por simular a *DRM* considerando agora um comprimento de leito catalítico $L = 0,05 \text{ m}$. Os resultados são apresentados nos Gráficos 5.6 a 5.10 a seguir.

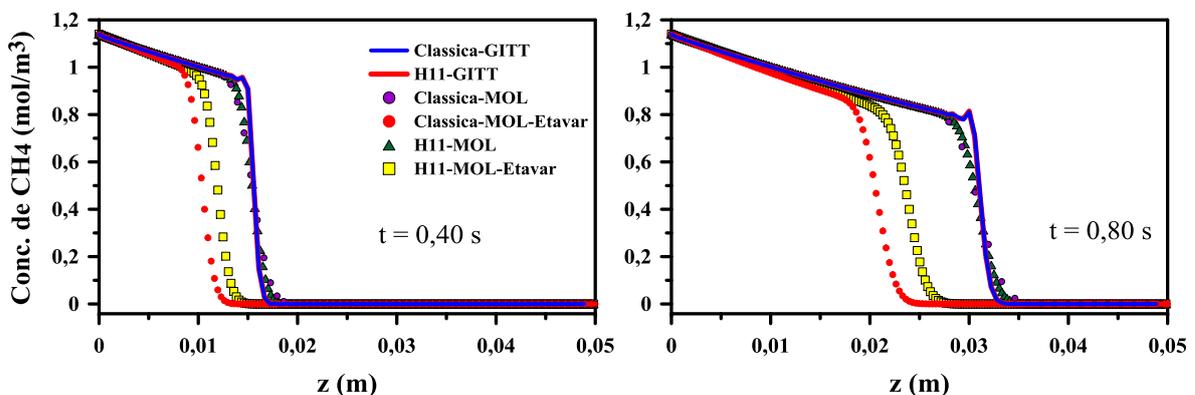


Gráfico 5.6 Perfil de concentração do CH_4 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750 \text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,05 \text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$.

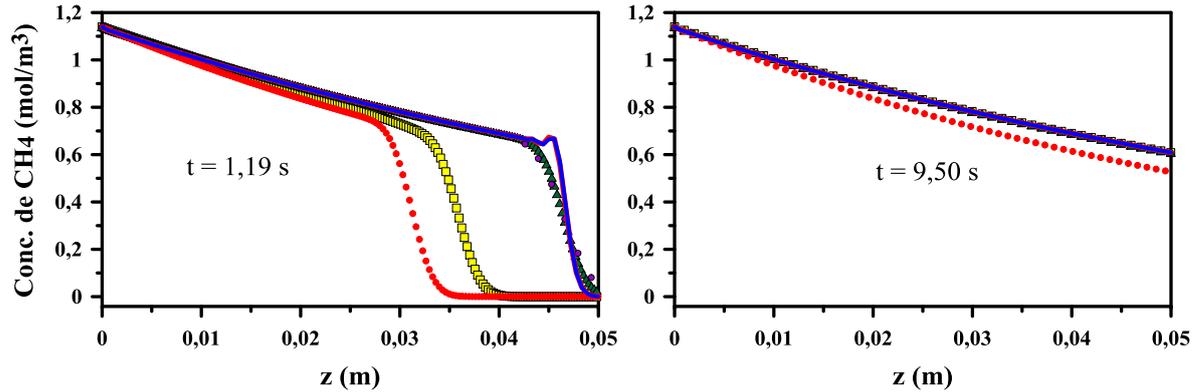


Gráfico 5.6 (Continuação) Perfil de concentração do CH_4 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,05\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$.

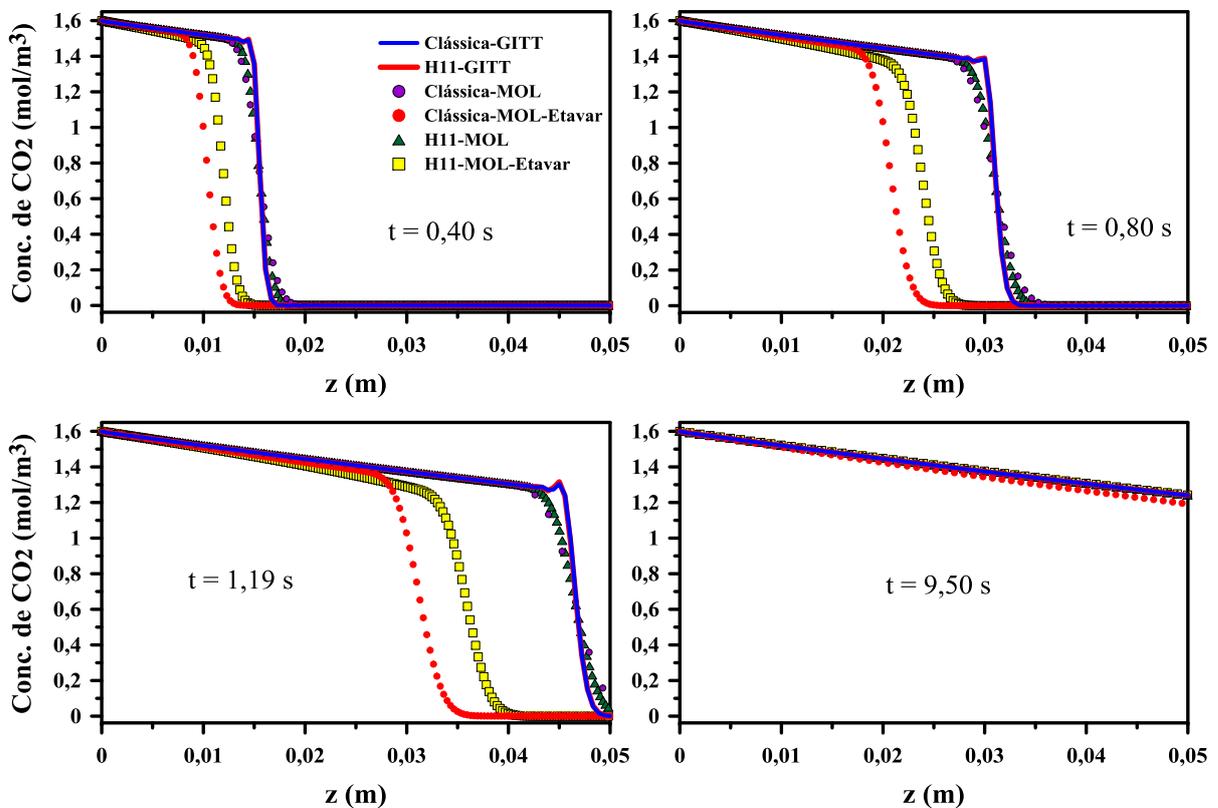


Gráfico 5.7 Perfil de concentração do CO_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,05\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$.

Avaliando-se os Gráficos 5.6 e 5.7, percebe-se que o estado estacionário é alcançado a partir de $9,50\text{ s}$ e que ocorre de fato um aumento na conversão de metano e dióxido de carbono quando se tem um aumento no comprimento do leito catalítico. As conversões alcançadas para este caso são de aproximadamente 47% para o metano e de 22% para o dióxido de carbono.

Os fatores de efetividade calculados pela metodologia H_{1,1}-MOL-Etavar são iguais a $\eta_{CH_4} = 0,519744$ e $\eta_{CO_2} = 0,558658$. Enquanto que, os valores calculados pela metodologia Clássica-MOL-Etavar são $\eta_{CH_4} = 0,639344$ e $\eta_{CO_2} = 0,651415$.

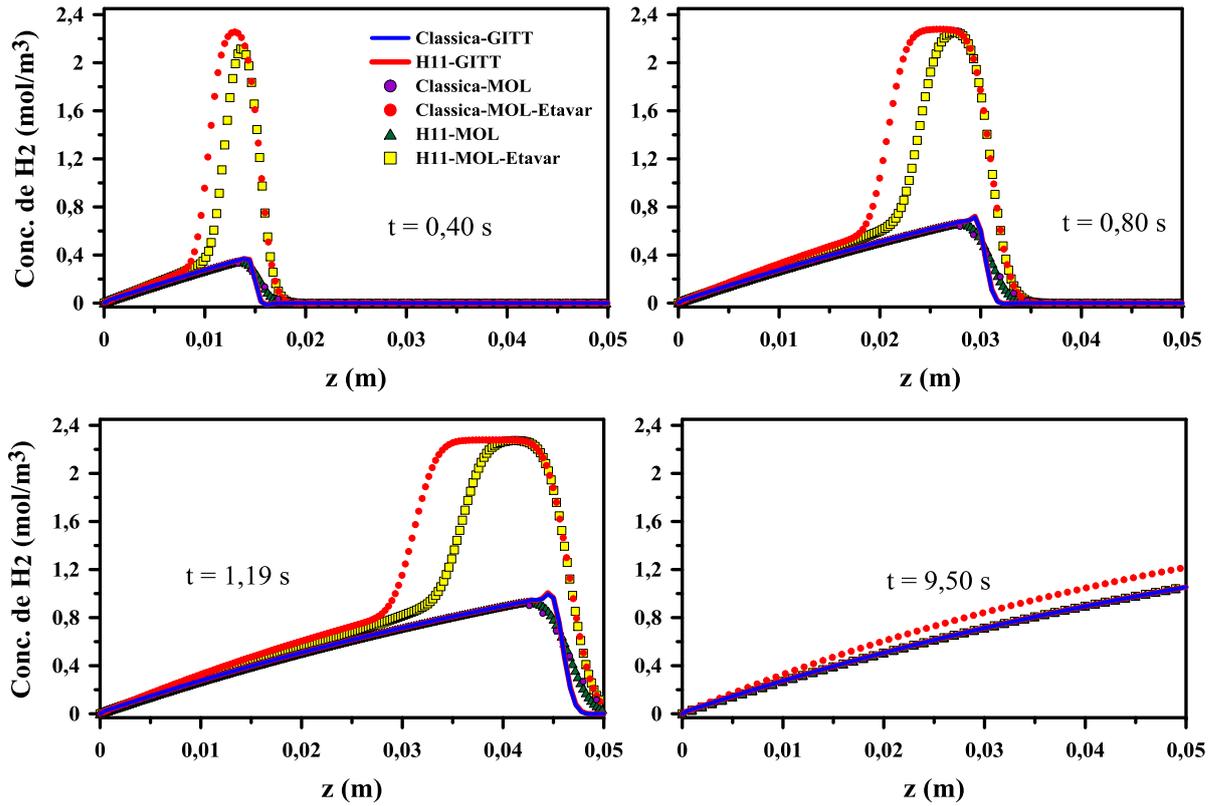


Gráfico 5.8 Perfil de concentração do H_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750$ °C, $L = 0,05$ m, $Q = 1 \times 10^{-5}$ m³/s.

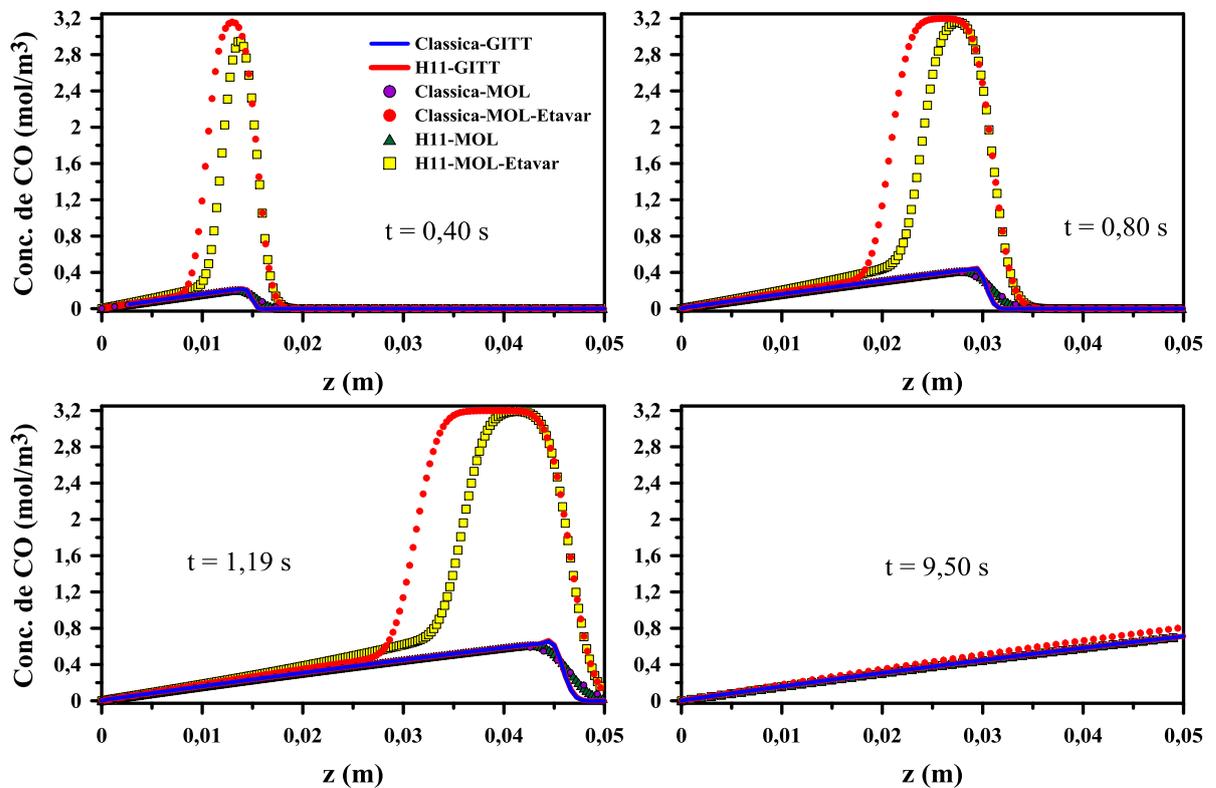


Gráfico 5.9 Perfil de concentração do CO ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750$ °C, $L = 0,05$ m, $Q = 1 \times 10^{-5}$ m³/s.

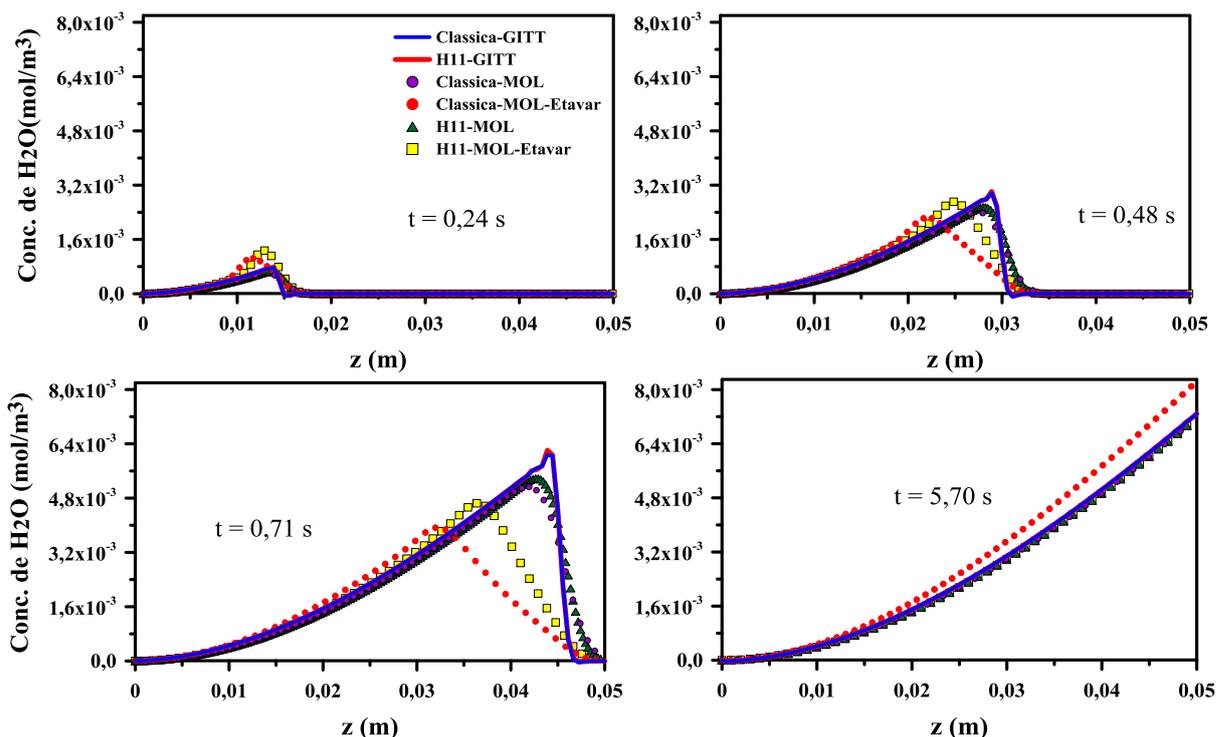


Gráfico 5.10 Perfil de concentração do H_2O ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,05\text{ m}$, $Q = 1 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$.

Em virtude de uma maior conversão de metano e dióxido de carbono, tem-se também uma maior produção de hidrogênio, monóxido de carbono e água. Os rendimentos para as duas primeiras espécies são, respectivamente: 38,5% e 26%. Observa-se um rendimento para o gás de síntese de aproximadamente 64% na saída do leito catalítico.

Conclui-se que quanto maior for o leito catalítico, maiores serão as conversões observadas para o metano e o dióxido de carbono resultando em um rendimento maior de gás de síntese. Entretanto, maiores quantidades de catalisador serão necessárias para o processo e será de suma importância quantificar os ganhos de rendimento tendo como consequência um maior custo de processo.

5.3.2 Efeito da variação da vazão da mistura gasosa

Para essa análise, dobrou-se a vazão dos gases. Como consequência, espera-se uma diminuição no tempo de residência dos reagentes dentro do leito catalítico. Os resultados são apresentados nos Gráficos 5.11 a 5.14.

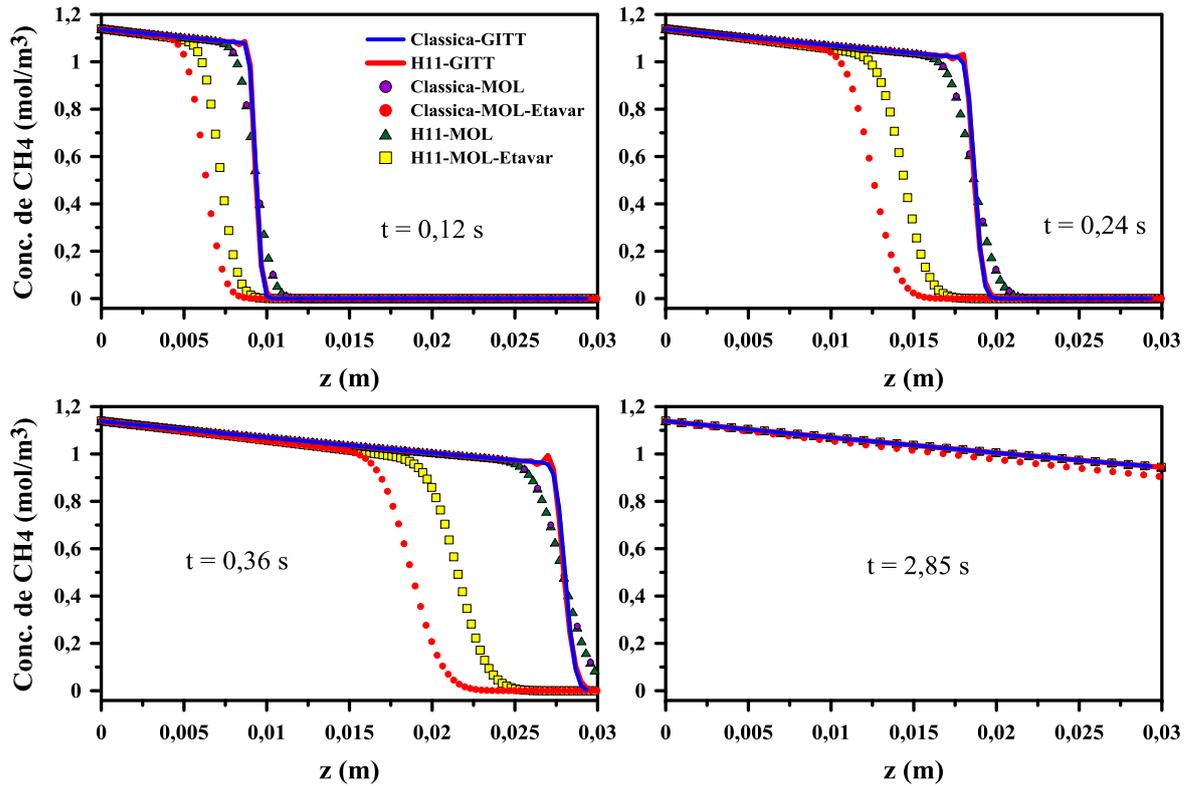


Gráfico 5.11 Perfil de concentração do CH_4 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 2 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$.

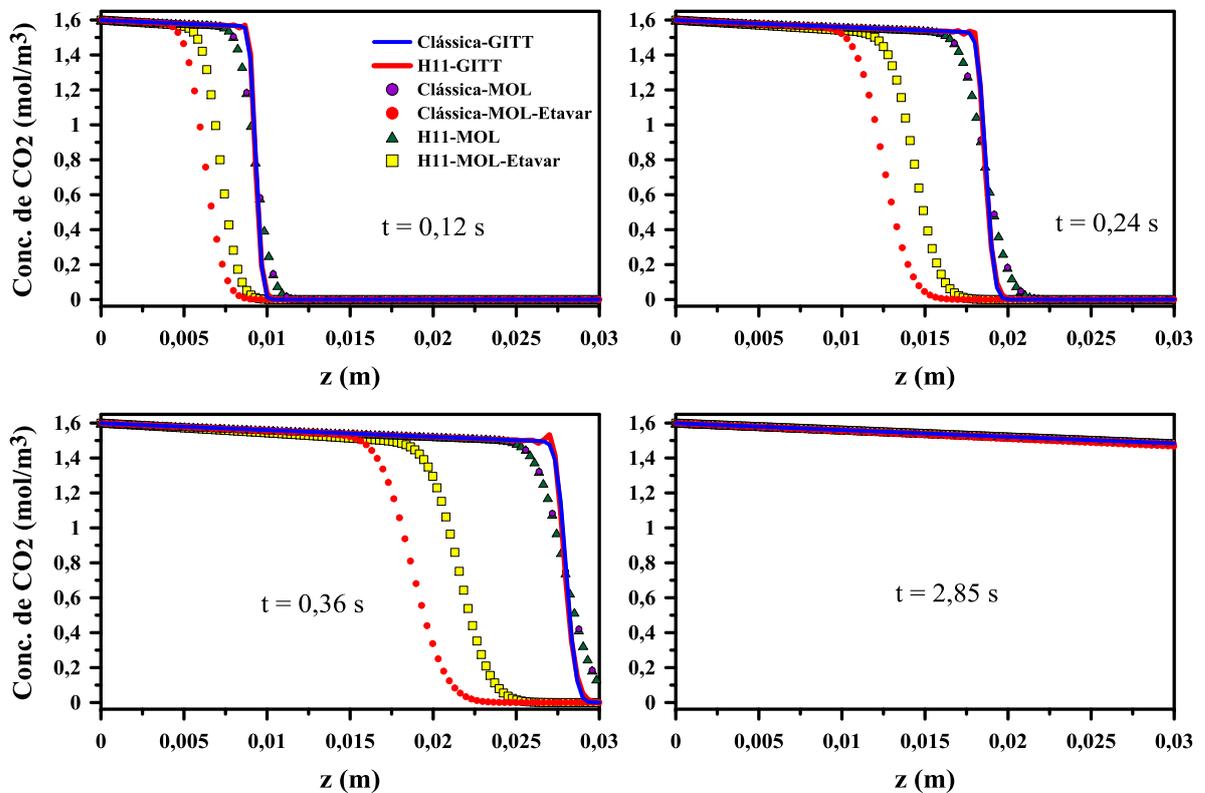


Gráfico 5.12 Perfil de concentração do CO_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750\text{ }^\circ\text{C}$, $L = 0,03\text{ m}$, $Q = 2 \times 10^{-5}\text{ m}^3/\text{s}$.

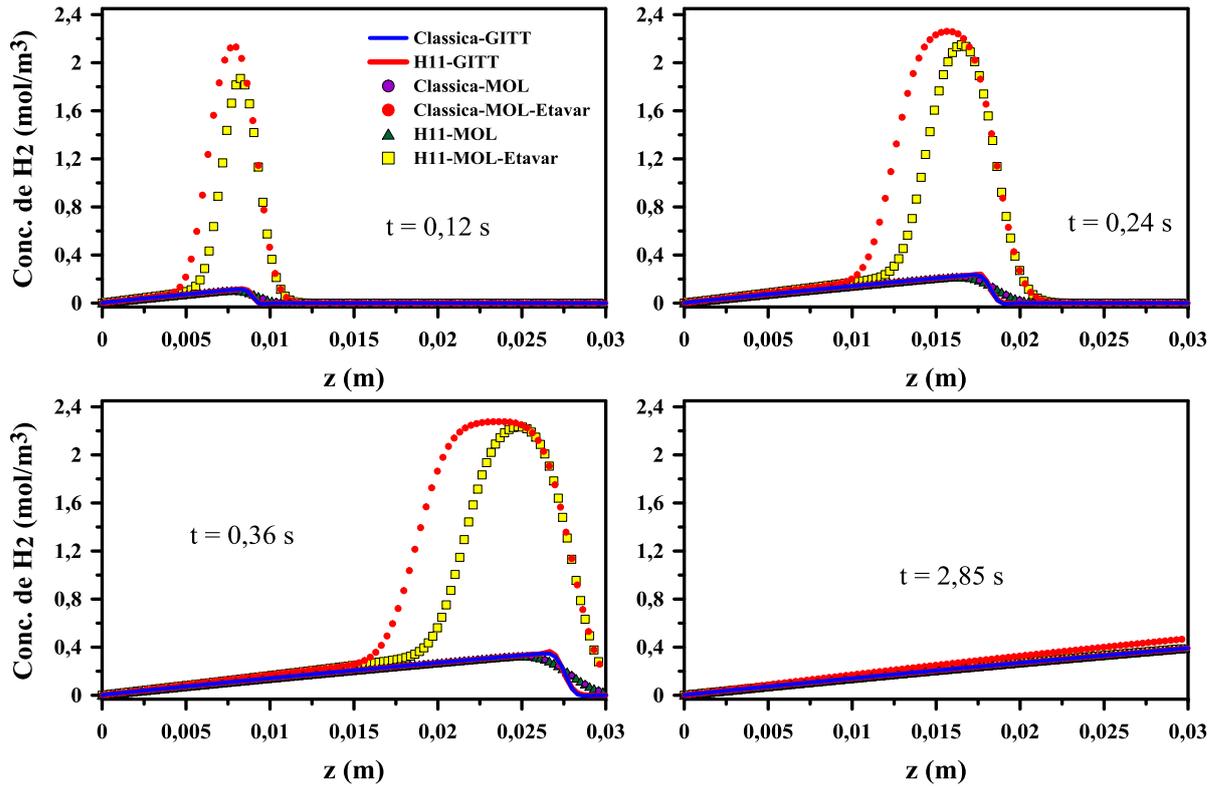


Gráfico 5.13 Perfil de concentração do H_2 ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750$ °C, $L = 0,03$ m, $Q = 2 \times 10^{-5}$ m³/s.

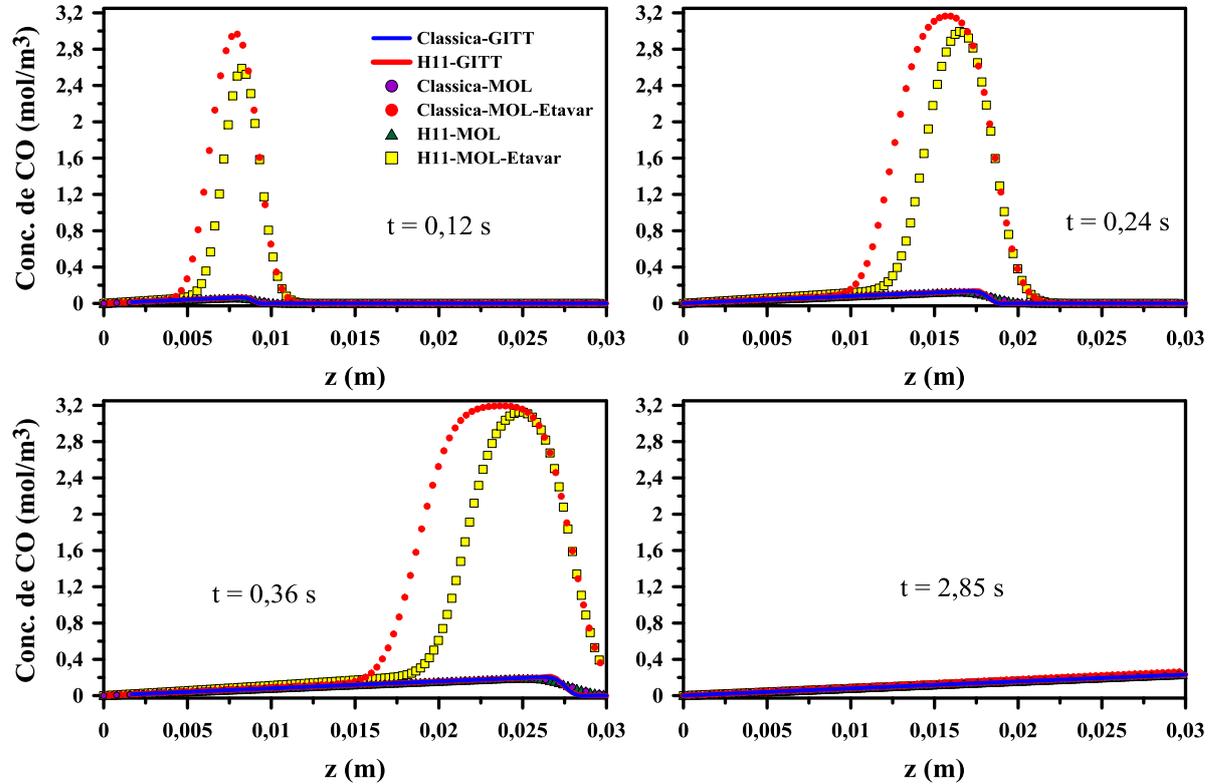


Gráfico 5.14 Perfil de concentração do CO ao longo do comprimento do leito catalítico variando com o tempo. $T = 750$ °C, $L = 0,03$ m, $Q = 2 \times 10^{-5}$ m³/s.

As conversões alcançadas para o metano e o dióxido de carbono são, respectivamente: 17% e 7,4%. O rendimento em termos de hidrogênio é de 14% e em termos de monóxido de carbono de 8,6%, o que resulta em um rendimento em termos do gás de síntese de 22,6%.

Comparando-se os valores apresentados acima com os apresentados no tópico 5.2.2 observa-se que há uma diminuição na conversão de metano e dióxido de carbono e, conseqüentemente, diminuição do rendimento em termos de hidrogênio e monóxido de carbono.

Com isso conclui-se que com um aumento na vazão da mistura gasosa tem-se uma diminuição no tempo de residência das espécies no leito catalítico. Para que os valores das concentrações na saída do reator sejam mantidos no mesmo patamar de que quando se opera como uma vazão menor faz-se necessário um tempo de processo maior.

Os resultados para o perfil de concentração de água não são apresentados uma vez que estes são da ordem de 10^{-4} .

CAPÍTULO 6

CONCLUSÃO

Os argumentos que foram apresentados no Capítulo 5 levam à conclusão de que as metodologias empregadas neste trabalho produzem resultados compatíveis com os já reportados na literatura do ponto de vista físico.

Verificou-se que as metodologias empregadas na solução do problema não divergem uma da outra quando o processo alcança o estado permanente.

Deve-se levar em conta que no modelo proposto, em que as equações para a fase fluida estão acopladas às equações para a partícula, o fator de efetividade faz parte da solução e deve ser recalculado a cada passo no processo iterativo. Essa variação do fator de efetividade é a razão pela qual as metodologias que o consideram como uma constante apresentem resultados com diferenças razoáveis no regime transiente em comparação com as metodologias em que o fator de efetividade varia.

A presente análise poderá ser estendida para o caso em que o problema para a partícula é tido como sendo bidimensional transiente e os efeitos da desativação do catalisador sejam considerados no termo fonte. Propõe-se assim, que a metodologia de solução pelo Método das Linhas e pela *GITT* sejam empregadas sobre a EDP do modelo completo.

Por fim, sugere-se que o modelo aqui abordado seja validado com dados de experimentos cujas condições operacionais possam ser determinadas e a aplicação de problemas inversos para a determinação dos parâmetros ótimos de processo a fim de que as simulações possam ser estendidas para inúmeras condições operacionais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARMOR, J. N. The multiple roles for catalysis in the production of H₂. **Applied Catalysis A: General**. v. 176, p. 159-176, 1999.

BRASIL. Lei nº, 11.909, de 04 de março de 2009. Dispõe sobre as atividades relativas ao transporte de gás natural, de que trata o art. 177 da Constituição Federal, bem como sobre as atividades de tratamento, processamento, estocagem, liquefação, regaseificação e comercialização de gás natural; altera a Lei nº, 9,478, de 6 de agosto de 1997; e dá outras providências. **Diário Oficial União**. Brasília, v. 131, n. 228, p. 18.233, 5 mar. 2009, Seção 1.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2013**. Brasília, DF. 2013.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Planejamento e Desenvolvimento Energético. **Balanco energético nacional 2014: Ano base 2013**. 2014.

CARDOSO, S. A. **A técnica da transformada integral na modelagem e simulação de processos de separação de metais por membranas difusivas poliméricas**. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Recursos Naturais da Amazônia). Universidade Federal do Pará. Belém, 2010.

CHAWLA, S. K.; GEORGE, M.; PATEL, F.; PATEL, S. Production of synthesis gas by carbon dioxide reforming of methane over nickel based and perovskite catalysts. **Procedia Eng**. v. 51, p. 461-466, 2013.

CHENG, Z.; WU, Q.; LI, J.; ZHU, Q. Effects of promoters and preparation procedures on reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalyst. **Catalysis Today**. v. 30, p. 147-155, 1996.

CORRÊA, E. J.; COTTA, R. M. Enhanced lumped-differential formulations of diffusion problems. **Applied Mathematical Modelling**. v. 22, p. 137-152. 1998.

COTTA, R. M. e MIKHAILOV, M. D. **Heat conduction: lumped analysis, integral transforms, symbolic computation**, Wiley-Interscience: Chichester, 1997.

COTTA, R. M. **Integral transforms in computational heat and fluid flow**. 1. ed. CRC: Florida, 1993.

CREMASCO, M. A. **Fundamentos de transferência de massa**, 2. ed. Editora da Unicamp, Campinas, 2002.

DANTAS, L. B.; ORLANDE, H. R. B.; COTTA, R. M. Improved lumped-differential formulations and hybrid solution methods for drying in porous media. **Int. J. Thermal Science**. v. 46, p. 878-889. 2007.

EDWARDS, J. H. Potential sources of CO₂ and the options for its large-scale utilization now and in the future. **Catalysis Today**. V. 23, p. 59-66, 1995.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Energy technology perspectives 2014**. OECD Publishing: Paris, 2014a.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **World energy investment outlook**. OECD Publishing: Paris, 2014b.

FOGLER, H. S. **Elementos de engenharia das reações químicas**. 4 ed. Livros Técnicos e Científicos (LTC): Rio de Janeiro, 2009.

FROMENT, G.; BISCHOFF, K. B.; WILDE, J. **Chemical reactor analysis and design**. 3 ed. Wiley: New York, 2011.

GALLEGO, G. S.; MONDRAGÓN, F.; BARRAULT, J.; TATIBOUET, J-M.; BATIOU-DUPEYRAT, C. CO₂ reforming of CH₄ over La–Ni based perovskite precursors. **App. Cat. A.: General**. v. 311, p. 164-171, 2006.

GAO, J.; HOU, Z.; LOU, H.; ZHENG, X. Dry (CO₂) reforming. In: SHEKHAWAT, D.; SPIVEY, J; BERRY, D. A. (Ed.) **Fuel cells: technologies for fuel processing**. Elsevier: Oxford, 2011. cap. 7.

HAFELE, M.; KIENLE, A.; BOLL, M.; SCHIMIDT, C.-U.; SCHWIBACH, M. Dynamic simulation of a tubular reactor for the production of low-density polyethylene using adaptive method of lines. **J. Comp. App. Math.**, v. 183, p. 288–300, 2005.

HERMITE, M. Ch. Sur la Formuled'Intepolation de Lagrange, **J. Crelle**, v. 84, 1878. **IMSL Library**. Visual Numerics: Houston, 1991.

LEVITAN, D. Ideias que vão mudar o mundo: armazenamento de carbono. **Scientific American Brasil**. n. 140, p. 31-32, Jan. 2014.

LUNA, A. E. C.; IRIARTE, M. E. Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al₂O₃ catalyst. **App. Cat. A.: General**. v. 343, p. 10-15, 2008.

MALISKA, C. R. **Transferência de calor e mecânica dos fluidos computacional**, 2 ed. Livros Técnicos e Científicos (LTC): Rio de Janeiro, 2004.

MARK, M. F.; MARK F.; MAIER W. F. Reaction kinetics of the CO₂ reforming of methane. **Chem. Eng. Technology**, v. 20, p.361-370, 1997.

MENNIG, J.; AUERBACH, T.; HÄLG, W. Two point hermite approximation for the solution of linear initial value and boundary value problems. **Comp. Meth. Appl. Mech. Engrg.** v. 39, p. 199-224. 1983.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing: principles and practices**. 3 ed. Elsevier: Oxford, 2015.

NAVEIRA, C. P.; LACHI, M.; COTTA, R. M.; PADET, J. Hybrid formulation and solution for transient conjugated conduction-external convection. **Int. J. Heat and Mass Transfer**. v. 52, p. 112-123. 2009.

OZISIK, M. N. **Heat conduction**. 2 ed. Wiley: New York, 1993.

PACÍFICO, J. A. **Cinética do processo de reforma do metano com dióxido de carbono. Aplicação à modelagem e simulação da operação em reator de leito fluidizado**. Dissertação de Mestrado-UFPE, 2004.

PAKHARE, D.; SPIVEY, J. A review of dry (CO₂) reforming of methane over noble metal catalysts. **Chem. Soc. Rev.** v. 43, p. 7813-7837, 2014.

POLING, B. E.; PRAUSNITZ, J. M.; O'CONNELL, J. P. **The properties of gases and liquids**. 5 Ed. McGraw-Hill: New York, 2001.

PONTES, P. C. **Análise reacional de fluidos imiscíveis via transformada integral: síntese de biodiesel em microrreatores**. 149 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.

QUIROGA, M. M. B.; LUNA, A. E. C. Kinetic analysis of rate data for dry reforming of methane. **Ind. Eng. Chem.** v. 46, p. 5265-5270, 2007.

RASE, H. F. **Reactor design and diagnostics: gas-phase reactions**. Butterworth Publishers: Stoneham, 1990.

ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; HANSEN, J-H. B. CO₂ reforming of methane over transition metals. **J. Catalysis**. v. 144, p. 38-49, 1993.

RUCKENSTEIN, E.; WANG, H. Y. Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported cobalt catalysts. **App. Cat. A.: General**. v. 204, p. 257-263, 2000.

RUTHVEN, D. M. **Principles of adsorption and adsorption process**. John Wiley & Sons, 1984.

SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous catalysis in industrial practice**. 2 ed. McGraw-Hill: New York, 1991.

SCHIESSER, W. E.; GRIFFITHS, G. W. **A compendium of partial differential equation models: method of lines analysis with Matlab**. Cambridge University Press: New York, 2009.

SCHMAL, M. **Cinética e reatores: aplicação na engenharia química**. 2 ed. Synergia: Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, C. A. M.; MACÊDO, E. N.; QUARESMA, J. N. N. Analysis of a convection-diffusion-reaction problem in a surface-based biosensor using the method of lines. In: Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering, 14, 2012. Rio de Janeiro. **Proceedings of ENCIT**, 2012.

SILVA, R. L. **A técnica das equações integrais acopladas para as equações de Navier-Stokes em escoamentos laminares tridimensionais em dutos retangulares**. 54 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Pará. Belém, 1998.

SMILL, V. A longa e lenta ascensão da energia solar e eólica. **Scientific American Brasil**. n. 141, p. 48-53, Fev. 2014.

SOUTO R, T. **Modelagem e validação experimental do processo de reforma do metano com dióxido de carbono em reator de leito fixo**. Recife: Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, 2005. Dissertação (Mestrado).

SPHAIER, L. A.; COTTA, R. M.; NAVEIRA-COTTA, C. P.; QUARESMA, J. N. N. The UNIT algorithm for solving one-dimensional convection-diffusion problems via integral Transforms, **Int. Comm. Heat & Mass Transfer**, v.38, n.5, p. 565-571, 2011.

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

WANG, S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. J. Catalytic activities and coking characteristics of oxides-supported Ni catalysts for CH₄ reforming with carbon dioxide. **Energy & Fuels**. v. 12, p. 248-256, 1998.

WESTENBERG, A. A.; FRAZIER, G. Molecular diffusion studies in gases at high temperature: results for the H₂-Ar system. **The Journal of Chemical Physics**. v. 36, 3499-3500, 1962.

YAW, T. C.; AMIN, N. A. S. Analysis of carbon dioxide reforming of methane via thermodynamic equilibrium approach. **Jurnal Teknologi**. v. 43, p. 31-50, 2005.

APÊNDICE I – ESTIMATIVA DA VISCOSIDADE DE UM GÁS PURO EM BAIXAS PRESSÕES

Na literatura há diversas relações empíricas para a determinação da viscosidade de um gás puro à baixas pressões, menores que 20 atm. Basicamente, os métodos de estimação da viscosidade de gases puros são baseados ou na teoria de Chapman-Enskog ou na lei dos Estados Correspondentes.

Fazendo-se uso do Método de Chung, a viscosidade dos gases metano (CH_4), dióxido de carbono (CO_2) e argônio (Ar) podem ser calculadas a partir da seguinte expressão (POLING *et al.*, 2001):

$$\mu = 40,785 \frac{F_c (M \times T)^{0,5}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad (I.1)$$

Na Eq. (I-1), μ é a viscosidade dinâmica, em μP , M o peso molecular, em $g/gmol$, T a temperatura, em K , V_c o volume crítico, em cm^3/mol , F_c é uma função do momento de dipolo da molécula, μ_r em *debyes*, e do fator acêntrico, w , sendo representada pela seguinte expressão:

$$F_c = 1 - 0,2756w + 0,059035\mu^{*4} \quad (I.2)$$

em que,

$$\mu^* = 131,3 \frac{\mu_r}{(V_c \times T_c)^{0,5}} \quad (I.3)$$

sendo μ^* o momento de dipolo adimensional.

$$w = - \frac{\ln(P_c / 1,01325) + f^{(0)}(T_{br})}{f^{(1)}(T_{br})} \quad (I.4)$$

$$f^{(0)}(T_{br}) = \frac{-5,97616(1-T_{br}) + 1,29874(1-T_{br})^{1,5} - 0,60394(1-T_{br})^{2,5} - 1,06841(1-T_{br})^5}{T_{br}} \quad (I.5)$$

$$f^{(1)}(T_{br}) = \frac{-5,03365(1-T_{br}) + 1,11505(1-T_{br})^{1,5} - 5,41217(1-T_{br})^{2,5} - 7,46628(1-T_{br})^5}{T_{br}} \quad (I.6)$$

$$T_{br} = \frac{T_b}{T_c} \quad (I.7)$$

em que, T_b e T_c são a temperatura no ponto de bolha e crítica com unidades em K , respectivamente, e P_c a pressão crítica, em bar .

A função F_c considerada neste trabalho é válida apenas para moléculas apolares. A integral de colisão viscosa, Ω_v , é representada pela seguinte expressão:

$$\Omega_v = \left[A(T^*)^{-B} \right] + C \left[\exp(-D \times T^*) \right] + E \left[\exp(-F \times T^*) \right] \quad (I.8)$$

Na Eq. (I-8), as constantes possuem os seguintes valores: $A = 1,16145$, $B = 0,14874$, $C = 0,52487$, $D = 0,77320$, $E = 2,16178$ e $F = 2,43787$. A temperatura adimensional¹, T^* , é dada por:

$$T^* = 1,2593T_r; \quad T_r = \frac{T}{T_c} \quad (I.9, 10)$$

sendo T_r a temperatura reduzida.

A Tabela (I-1) mostra os valores das propriedades dos gases para os quais a viscosidade deve ser estimada.

Tabela I-1 Propriedades dos gases puros considerados no estudo. Fonte: Poling *et al.* (2001).

Gás	T_c (K)	T_b (K)	P_c (bar)	V_c (cm^3/mol)	μ_r	w	M ($g/gmol$)
CH_4	190,56	111,66	45,99	98,6	0	0,011	16,043
CO_2	304,12	*	73,74	94,07	0	0,225	44,01
Ar	150,86	87,27	48,98	74,57	0	-0,002	39,948

* O dióxido de carbono não ebule a 1 bar .

Poling *et al.* (2001), apresentou os valores experimentais e estimados pelo Método de Chung da viscosidade de alguns gases em baixas pressões, tais como o metano e o dióxido de carbono, e concluíram que tal método possui um erro médio absoluto de 1,9%.

¹ A temperatura adimensionalizada mostrada neste tópico não faz referência àquela apresentada nos tópicos anteriores.

APÊNDICE II – ESTIMATIVA DA VISCOSIDADE DE UMA MISTURA GASOSA EM BAIXAS PRESSÕES

A partir dos dados para a viscosidade dos gases CH_4 , CO_2 e Ar , pode-se realizar a estimativa da viscosidade da mistura gasosa por uma das diversas metodologias apresentadas na literatura. Para tanto, neste trabalho faz-se uso do método de Wilke.

Fazendo-se uso da abordagem da teoria cinética, após a aplicação de hipóteses simplificadoras Wilke propôs a seguinte expressão para o cálculo da viscosidade de uma mistura gasosa em baixas pressões (POLING *et al.*, 2001):

$$\mu_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \times \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \times \phi_{ij}} \quad (\text{II.1})$$

sendo μ_m a viscosidade dinâmica da mistura gasosa, μ_i a viscosidade dinâmica do gás puro, y_i a fração molar do componente i e ϕ_{ij} sendo dado pela seguinte expressão:

$$\phi_{ij} = \frac{\left[1 + (\mu_i / \mu_j)^{1/2} (M_j / M_i)^{1/4} \right]^2}{\left[8(1 + M_i / M_j) \right]^{1/2}} \quad (\text{II.2})$$

sendo ϕ_{ji} encontrado pela seguinte expressão:

$$\phi_{ji} = \frac{\mu_j}{\mu_i} \frac{M_i}{M_j} \phi_{ij} \quad (\text{II.3})$$

Diversos casos foram testados e comparados com resultados experimentais, para os quais o desvio médio foi menor que 1% (POLING *et al.*, 2001).

APÊNDICE III – ESTIMATIVA DA DIFUSIVIDADE MOLECULAR DE UM GÁS

Inúmeros métodos foram propostos para se estimar a difusividade molecular de misturas gasosas em baixas pressões. Wilke e Lee (1955 *apud* POLING *et al.*, 2001) propuseram a seguinte expressão para o cálculo da difusividade molecular em uma mistura binária:

$$D_{AB} = \frac{\left[3,03 - \left(0,98 / M_{AB}^{1/2} \right) \right] T^{3/2} \times 10^{-3}}{P \times M_{AB}^{1/2} \times \sigma_{AB}^2 \times \Omega_D} \quad (\text{III.1})$$

sendo D_{AB} o coeficiente de difusão binária do componente A se difundindo no componente B , em cm^2/s , T a temperatura do sistema, em K , P a pressão do sistema, em bar . A média dos pesos moleculares, M_{AB} com unidades de g/mol , é dada pela seguinte expressão:

$$M_{AB} = \frac{2}{\left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)} \quad (\text{III.2})$$

O comprimento característico médio, σ_{AB} , é calculado a partir da seguinte expressão:

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (\text{III.3})$$

A integral de colisão da difusão, Ω_D , é dada por:

$$\Omega_D = \left[A(T^*)^{-B} \right] + C \left[\exp(-D \times T^*) \right] + E \left[\exp(-F \times T^*) \right] + G \left[\exp(-H \times T^*) \right] \quad (\text{III.4})$$

Na Eq. (III-4), as constantes possuem os seguintes valores: $A = 1,06036$, $B = 0,15610$, $C = 0,19300$, $D = 0,47635$, $E = 1,03587$, $F = 1,529996$, $G = 1,76474$ e $H = 3,89411$. A temperatura adimensional¹, T^* , é dada por:

$$T^* = \frac{k \times T}{\zeta_{AB}} \quad (\text{III-5})$$

sendo k a constante de Boltzmann, e a chamada mínima energia potencial do par, ζ_{AB} , expressa por:

$$\frac{\zeta_{AB}}{k} = \left(\frac{\zeta_A}{k} \times \frac{\zeta_B}{k} \right)^{1/2} \quad (\text{III.6})$$

¹ A temperatura adimensionalizada mostrada neste tópico não faz referência àquela apresentada nos tópicos anteriores.

Considera-se que os gases metano, dióxido de carbono, hidrogênio, monóxido de carbono e o vapor de água estejam diluídos em argônio, ou seja, pode-se considerar uma difusão binária em que o argônio é o meio onde os outros gases se difundem. Isso só é válido uma vez que a proporção de argônio presente na alimentação é considerada elevada, 75% v/v.

Segundo Poling *et al.* (2001), o método de Wilke e Lee não deverá ser utilizado para a obtenção da difusividade do hidrogênio.

Westenberg e Frazier (1962), apresentaram uma série de resultados experimentais para a difusividade do sistema hidrogênio-argônio à pressão de 1 atm, Tabela (III-1). A partir de uma regressão linear dos dados disponíveis pode-se determinar a difusividade do sistema desde que a temperatura de trabalho esteja na faixa de temperaturas para os quais os dados foram obtidos.

Tabela (III-1) Medidas do coeficiente de difusão binária para o sistema H_2 -Ar. Fonte: Westenberg e Frazier (1962).

T (K)	D_{AB} (cm^2/s)
288	0,8
295	0,83
304	0,88
341	1,08
354	1,15
418	1,55
448	1,76
628	3,21
806	4,86
958	6,81
1069	8,1