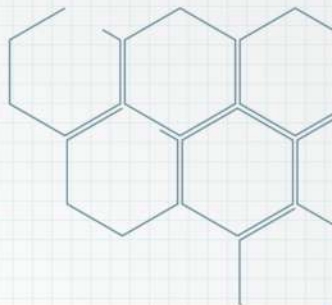
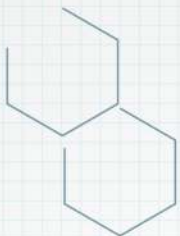
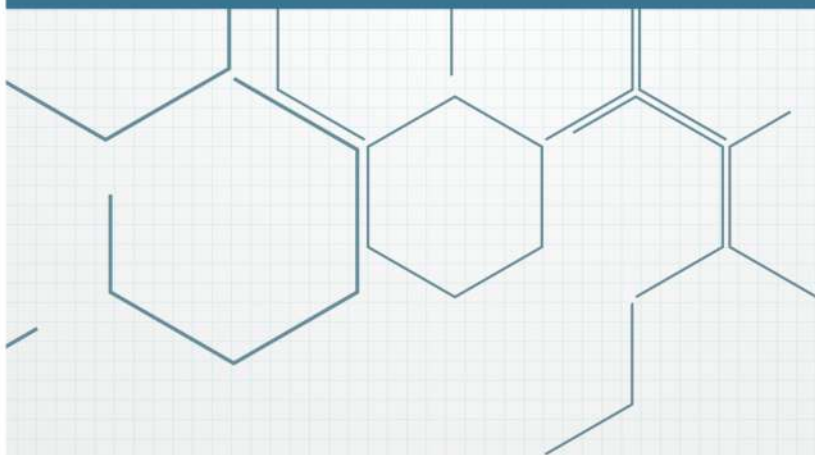


Jornandes Dias da Silva
Anderson A. do N. Oliveira



MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL PARA A REFORMA A VAPOR DO TOLUENO PARA PRODUÇÃO DE GÁS SÍNTESE EM UM REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO



EDITORA CONHECIMENTO LIVRE

Jornandes Dias da Silva
Anderson A. do N. Oliveira

Modelagem e Simulação Computacional para a Reforma a Vapor do Tolueno para Produção de Gás
Síntese em um Reator Catalítico de Leito Fixo

1ª ed.

Piracanjuba-GO
Editora Conhecimento Livre
Piracanjuba-GO

1ª ed.

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Silva, Jornandes Dias da
S586M Modelagem e Simulação Computacional para a Reforma a Vapor do Tolueno para
Produção de Gás Síntese em um Reator Catalítico de Leito Fixo
/ Jornandes Dias da Silva. Anderson A. do N. Oliveira. – Piracanjuba-GO

Editora Conhecimento Livre, 2024

71 f.: il

DOI: 10.37423/2024.edcl1038

ISBN: 978-65-5367-559-9

Modo de acesso: World Wide Web

Incluir Bibliografia

1. modelagem 2. ,simulação 3. ,gás-síntese 4. ,reforma-a-vapor I. Silva, Jornandes Dias da II.
Oliveira, Anderson A. do N. III. Título

CDU: 620

<https://doi.org/10.37423/2024.edcl1038>

O conteúdo dos artigos e sua correção ortográfica são de responsabilidade exclusiva dos seus respectivos autores.

EDITORIA CONHECIMENTO LIVRE

Corpo Editorial

MSc Edson Ribeiro de Britto de Almeida Junior

MSc Humberto Costa

MSc Thays Merçon

MSc Adalberto Zorzo

MSc Taiane Aparecida Ribeiro Nepomoceno

PHD Willian Douglas Guilherme

MSc Andrea Carla Agnes e Silva Pinto

MSc Walmir Fernandes Pereira

MSc Edisio Alves de Aguiar Junior

MSc Rodrigo Sanchotene Silva

MSc Adriano Pereira da Silva

MSc Frederico Celestino Barbosa

MSc Guilherme Fernando Ribeiro

MSc. Plínio Ferreira Pires

MSc Fabricio Vieira Cavalcante

PHD Marcus Fernando da Silva Praxedes

MSc Simone Buchignani Maigret

Dr. Adilson Tadeu Basquerote

Dra. Thays Zigante Furlan

MSc Camila Concato

PHD Miguel Adriano Inácio

MSc Anelisa Mota Gregoleti

PHD Jesus Rodrigues Lemos

MSc Gabriela Cristina Borborema Bozzo

MSc Karine Moreira Gomes Sales

Dr. Saulo Cerqueira de Aguiar Soares

MSc Pedro Panhoca da Silva

MSc Helton Rangel Coutinho Junior

MSc Carlos Augusto Zilli

MSc Euvaldo de Sousa Costa Junior

Dra. Suely Lopes de Azevedo

Dr. Francisco Odecio Sales

MSc Ezequiel Martins Ferreira

MSc Eliane Avelina de Azevedo Sampaio

MSc Carlos Eduardo De Oliveira Gontijo

Dr. Rodrigo Couto Santos

Dra. Milena Gaion Malosso

PHD Marcos Pereira Dos Santos



10.37423/2024.edcl1038



PREFÁCIO

O estudo apresenta um modelo matemático dinâmico para analisar a evolução das temperaturas das fases gasosa (T_g) e sólida (T_s) bem como as concentrações molares para o tolueno (C_7H_8), vapor de água (H_2O), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2) no reator catalítico de leito fixo. O modelo matemático foi discretizado usando o método das linhas (MDLs) para transformar o sistema de equações diferenciais parciais (EDPs) em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs). O sistema de EDOs tem sido resolvido com implementação do método de Runge-Kutta Gill para estimar os perfis de T_g e T_s assim como os perfis das espécies químicas C_7H_8 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 e CO_2 . A estimação destes perfis permite a quantificação das previsões das variáveis individuais apresentadas neste estudo. Contudo, informações valiosas podem ser obtidas dos perfis estimados no reator catalítico de leito fixo. O modelo desenvolvido tem permitido as validações das espécies químicas (H_2 , CO e CO_2) por comparação dos valores otimizados. Foram procedidos experimentos mais completos usando simulações para analisar o comportamento de T_g e T_s versus a variável temporal. Além disso, uma análise de sensibilidade foi realizada para T_g e T_s usando a temperatura da fase gasosa ($T_{g,0}$). Além disso, o rendimento para as espécies químicas (H_2 e CO) foi estudado para diferentes razões molares (ϕ_m).

Anderson A. do N. Oliveira

aaho@poli.br

Jornandes Dias da Silva

jornandesdias@poli.br

SÍMBOLOS E SIGLAS

$C_{C_7H_8}$	Concentração da espécie química do C_7H_8 , kg/m^3
C_{H_2O}	Concentração da espécie química do H_2O , kg/m^3
C_{CO}	Concentração da espécie química do CO , kg/m^3
C_{H_2}	Concentração da espécie química do H_2 , kg/m^3
C_{CH_4}	Concentração da espécie química do CH_4 , kg/m^3
C_{CO_2}	Concentração da espécie química do CO_2 , kg/m^3
$C_{p,g}$	Capacidade calorífica da fase gasosa na pressão constante, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$C_{p,s}$	Capacidade calorífica do carvão na pressão constante, $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$
$D_{C_7H_8}$	Coeficiente de difusão do C_7H_8 , m^2s^{-1}
D_{H_2O}	Coeficiente de difusão da H_2O , m^2s^{-1}
D_{CO}	Coeficiente de difusão do CO , m^2s^{-1}
D_{H_2}	Coeficiente de difusão do H_2 , m^2s^{-1}
D_{CH_4}	Coeficiente de difusão do CH_4 , m^2s^{-1}
D_{CO_2}	Coeficiente de difusão para CO_2 , m^2s^{-1}
d_r	Diâmetro do reator catalítico LF, m
d_p	Diâmetro da partícula, m
h_{gs}	Coeficiente de transferência de calor convectivo gás-sólido, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
h_{gw}	Coeficiente de transferência convectivo gás-parede, $W\ m^{-2}\ K^{-1}$
$k_{ax,g}$	Condutividade térmica axial da fase gasosa, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$
P	Pressão, atm
Q_g	Vazão de gás, $m^3\ s^{-1}$
Q_v	Vazão de vapor de água, $m^3\ s^{-1}$
R_I	Taxa da reação química (I), $m^3/mol\ s$
R_{II}	Taxa da reação química (II), $m^3/mol\ s$
R_{III}	Taxa da reação química (III), $m^3/mol\ s$
$r_{C_7H_8}$	Taxa líquida do C_7H_8 , $m^3/mol\ s$
r_{H_2O}	Taxa líquida do H_2O , $m^3/mol\ s$
r_{CO}	Taxa líquida do CO , $m^3/mol\ s$
r_{H_2}	Taxa líquida do H_2 , $m^3/mol\ s$

r_{CH_4} Taxa líquida do CH_4 , $m^3/mol\ s$

r_{CO_2} Taxa líquida do CO_2 , $m^3/mol\ s$

S_s Área específica gás-sólido por unidade de volume do reator catalítico LF (S_s), m^{-1}

S_w Área específica da parede, m^{-1}

$T_{g,0}$ Temperatura inicial do gás, $^{\circ}C$

$T_{s,0}$ Temperatura inicial do sólido, $^{\circ}C$

T_w Temperatura inicial da parede, $^{\circ}C$

LETRAS GREGAS

α Coeficiente na reação química (I)

β Coeficiente na reação química (II)

ϵ_g Fração de vazio da fase gasosa, (-)

ρ_g Densidade da fase gasosa, $kg\ m^{-3}$

ρ_s Densidade da fase sólida, $kg\ m^{-3}$

ϵ_s Fração de vazio da fase sólida, (-)

$\lambda_{ax,s}$ Condutividade térmica axial da fase sólida, $W\ m^{-1}\ K^{-1}$

η_I Fator de efetividade da reação, (-)

η_{II} Fator de efetividade da reação, (-)

η_{III} Fator de efetividade da reação, (-)

$\Delta H_{r, I}$ Calor de reação para reação (I) ($800^{\circ}C$), $kJ\ mol^{-1}$

$\Delta H_{r, II}$ Calor de reação para reação (II) ($800^{\circ}C$), $kJ\ mol^{-1}$

$\Delta H_{r, III}$ Calor de reação para reação (III) ($800^{\circ}C$), $kJ\ mol^{-1}$

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 2.1: Principais usos comerciais de gás de síntese Oliveira (2012).....	14
Fig. 3.1: Esquema simplificado para um reator catalítico de LF, mostrando entrada e saída de fluido refrigerante, entrada de reagente ($C_7H_8 + H_2O + Ar$), recheio catalítico ($Ni/Y-Al_2O_3$) e saída de produtos.....	27
Fig. 3.2: Esquema simplificado para as condições de especificações do modelo: condições iniciais na entrada, condições de contorno na entrada, condições de contorno na saída e variáveis de saída..	34
Fig. 4.1: Perfis das taxas líquidas para as espécies químicas C_7H_8 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 , e CO_2 versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF: $z = 1m$, $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} m^3 s^{-1}$, $Q_v = 2,561 \times 10^{-2} m^3 s^{-1}$, $T_{g,0} = 400oC$ e $T_{s,0} = 400oC$	51
Fig. 4.2: Comparação entre dados experimentais de Zhao et al. (2010) e os resultados deste trabalho otimizados para quatro temperaturas com $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} m^3 s^{-1}$, $Q_v = 2,561 \times 10^{-2} m^3 s^{-1}$	52
Fig. 4.3a: Evolução da concentração de H_2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em $750oC$ em um $t = 6$ seg de CPU.....	53
Fig. 4.3b: Evolução da concentração de H_2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em $800oC$ em um $t = 6$ seg de CPU.....	53
Fig. 4.3c: Evolução da concentração de H_2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em $850oC$ em um $t = 6$ seg de CPU.....	54
Fig. 4.3d: Evolução da concentração de H_2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em $900oC$ em um $t = 6$ seg de CPU.....	54
Fig. 4.3e: Evolução da concentração de CO na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em $900oC$ em um $t = 6$ seg de CPU.....	55
Fig. 4.3f: Evolução da concentração de CO na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em $900oC$ em um $t = 6$ seg de CPU.....	55
Fig. 4.3g: Evolução da concentração de CO na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em $900oC$ em um $t = 6$ seg de CPU.....	56
Fig. 4.3h: Evolução da concentração de CO na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em $900oC$ em um $t = 6$ seg de CPU.....	56

Fig. 4.3i: Evolução da concentração de CO ₂ na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.....	57
Fig. 4.3j: Evolução da concentração de CO ₂ na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.....	57
Fig. 4.3k: Evolução da concentração de CO ₂ na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.....	58
Fig. 4.3l: Evolução da concentração de CO ₂ na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.....	58
Fig. 4.4: Perfis de temperaturas para as fases gasosa e sólida nas seguintes condições: z = 1 m, Q _g = 2,367x10 ⁻² m ³ s ⁻¹ , T _g = 400oC, T _s = 400oC e em um t = 8 seg de CPU.....	59
Fig. 4.5: Perfis da temperatura da fase gasosa para diferentes T _{g,0} nas seguintes condições: z = 1 m, Q _g = 2,367x10 ⁻² m ³ s ⁻¹ , T _g = 400oC, T _s = 400oC e em um t = 8 seg de CPU.....	59
Fig. 4.6: Perfis da temperatura da fase sólida para diferentes T _{g,0} nas seguintes condições: z = 1 m, Q _g = 2,367x10 ⁻² m ³ s ⁻¹ , T _g = 400oC, T _s = 400oC e em um t = 8 seg de CPU.....	60
Fig. 4.7: Perfis das concentrações das espécies químicas H ₂ , CO e CO ₂ , C ₇ H ₈ , CH ₄ e H ₂ O versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF nas seguintes condições: z = 1 m, Q _g = 2,367x10 ⁻² m ³ s ⁻¹ , T _g = 400oC, T _s = 400oC e em um t = 8 seg de CPU.....	61
Fig. 4.8: Perfis do rendimento do H ₂ versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF nas seguintes condições: z = 1 m, Q _m = 4,8-1,9), Q _g = 2,367x10 ⁻² m ³ s ⁻¹ , T _g = 400oC, T _s = 400oC e em um t = 8 seg de CPU.....	61
Fig. 4.9: Perfis do rendimento do CO versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF nas seguintes condições: z = 1 m, (φ _m = 4,8-1,9), Q _g = 2,367x10 ⁻² m ³ s ⁻¹ , T _g = 400oC, T _s = 400oC e em um t = 8 seg de CPU.....	62

ÍNDICE DE TABELAS

Tab. 3.1: Coeficientes estequiométricos (V_{ij}) dos componentes das reações.....	28
Tab. 4.1: Valores de entrada das condições de operações, propriedades das fases gasosa e sólida usados na simulação (Silva, 2012a, b; Zhao et al, 2010; Yao et al., 2007).....	49
Tab. 4.2: Efeito da Temperatura sobre a Produção de Gases da Reforma a Vapor do Tolueno.....	51

Sumário

CAPÍTULO 1.....	11
1.INTRODUÇÃO	11
CAPÍTULO 2.....	13
2. REFORMA A VAPOR DO TOLUENO E REATOR CATALÍTICO DE (LF).....	13
2.1. REFORMA CATALÍTICA DO TOLUENO	13
2.1.1. PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE	13
2.2.HIDRODINÂMICA DO REATOR CATALÍTICO DE (LF).....	14
2.2.1.QUEDA DE PRESSÃO NO REATOR CATALÍTICO DE (LF).....	15
2.2.2. VELOCIDADE SUPERFICIAL DA FASE GASOSA NO REATOR CATALÍTICO DE (LF).....	15
2.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA PARA O PROCESSO REFORMA	16
2.4.DIFUSÃO DA FASE GASOSA NO REATOR CATALÍTICO DE (LF)	17
2.4.1.MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA.....	18
2.4.2. MODELO DA LEI DE FICK.....	18
2.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA EM REATOR CATALÍTICO DE (LF)	21
2.6. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA EM REATOR CATALÍTICO DE (LF)	22
2.7. TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM MEIO POROSO PARA UM REATOR CATALÍTICO DE (LF)	23
2.7.1. TRANSFERÊNCIA DE CALOR SOB A FORMA DE CONDUÇÃO NAS PARTÍCULAS DE LF DE ESFERAS	24
2.7.2. TRANSFERÊNCIA DE CALOR POR CONVECÇÃO NO MEIO POROSO DE UM REATOR CATALÍTICO DE LF.....	24
CAPÍTULO 3.....	26
3.MODELAGEM MATEMÁTICA PARA UM REATOR CATALÍTICO DE LF	26
3.1. REATOR CATALÍTICO DE LF	27
3.2 MECANISMO CINÉTICO PARA ESTA PESQUISA	27
3.2.1. MODELAGEM MATEMÁTICA CINÉTICA DO PROCESSO EM ESTUDO	28
3.3. MODELAGEM PARA AS FASES GASOSA E SÓLIDA.....	32
3.3.1. MODELO MATEMÁTICO SIMPLIFICADO PARA UM REATOR CATALÍTICO DE LF	33
3.3.1.1. BALANÇOS DE ENERGIA	34
3.3.1.2. BALANÇOS DE MASSA DOS COMPONENTES MODELOS NA ZONA DE REAÇÃO	36

3.4. INVESTIGAÇÃO DO MÉTODO DAS LINHAS AO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO	38
3.4.1. MÉTODO DAS LINHAS	39
CAPÍTULO 4.....	48
4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	48
CAPÍTULO	63
CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	63
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

CAPÍTULO 1

1.INTRODUÇÃO

A preocupação mundial com o esgotamento dos combustíveis fósseis e os crescentes problemas ambientais associados ao uso dessas fontes vem atraindo a atenção de pesquisadores para o desenvolvimento de novos processos de geração de energia baseados em fontes renováveis. A biomassa tem sido considerada uma fonte de energia renovável. Alternativamente, a biomassa pode ser convertida em combustíveis gasosos através da tecnologia de gaseificação. A gaseificação de biomassa é uma tecnologia promissora para geração de energia e produção de produtos químicos. Um dos principais problemas para comercialização da gaseificação de biomassa é a qualidade do gás produzido (gás pós-gaseificação). Dentre as impurezas presentes no gás pós-gaseificação, o alcatrão representa um sério problema para o gás produzido da biomassa.

O alcatrão resultante do gás de biomassa é uma mistura complexa de aromáticos leves incluindo frações significantes de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos superior ao do benzeno. Nos gaseificadores de leito fluidizados, o alcatrão no gás produzido varia 5g/Nm³ a 75g/Nm³ (Kerinin, and Shifrin, 1993; Kunii, and Levenspiel, 1991; Levenspiel, 2002; Li et al., 2001). Estes limites estão bem acima do máximo permitido para turbina a gás e motores diesel (Oliveira and Silva, 2012; Petersen and Werther, 2005). O teor de alcatrão no gás de biomassa pode ser determinado por análise gravimétrica ou a partir de cromatografia gasosa. Diferentes métodos têm sido desenvolvidos e usados por fabricantes de gaseificadores e centros de pesquisas em gaseificação de biomassa para a determinação da quantidade de alcatrão e materiais particulados contidos no gás de biomassa, tornando difícil à comparação de resultados (Oliveira, 2012).

Normalmente, o gás produzido em gaseificadores de leito fixo ou fluidizado contém em cerca de 10 a 20% de alcatrão com 14,2% de tolueno, 13,9 % de hidrocarbonetos de um anel aromático, 9,6% de naftaleno, 7,8% de hidrocarbonetos de dois anéis aromáticos, 3,6% hidrocarbonetos de três anéis aromáticos, 0,8% hidrocarbonetos de quatro anéis aromáticos, 4,6% de compostos fenólicos, 6,5% compostos heterocíclicos e 1% de outros. A remoção ou destruição do alcatrão é visto como um dos grandes desafios técnicos a ser superado para o sucesso comercial das tecnologias avançadas de gaseificação. Segundo Bona et al., (2008), a reforma catalítica do alcatrão aumenta o poder calorífico do gás produzido e a eficiência global do processo de conversão termoquímico. Sendo o tolueno o

principal componente do alcatrão, o presente trabalho foi focalizado na modelagem da reforma a vapor do tolueno em um reator catalítico de Leito Fixo (LF).

A descrição completa do processo da mistura do vapor (tolueno+H₂O) em gás diluente (Ar) sobre partículas catalíticas sólidas, em reatores catalíticos de (LF), envolve aspectos hidrodinâmicos dessa mistura. Dentre estes aspectos, destaca-se a transferência de calor da interfase gás-sólido, transferência de massa da interfase gás-sólido, difusão dos componentes químicos nos poros do catalisador e às interações gás-sólido como adsorção, reação e dessorção. Ressaltando a modelagem dos reatores catalíticos de (LF), recorre-se à aplicação de modelos dinâmicos capazes de descrever a fenomenologia realista dos regimes transiente e estacionário, permitindo avaliações seguras e confiáveis em controle e otimização do processo (Silva and Abreu, 2012).

A modelagem matemática e simulação computacional para os reatores catalíticos de (LF) estão em contínuo desenvolvimento, tendo como objetivo melhorar o conhecimento dos processos fenomenológicos deste equipamento. Quanto as suas aplicações, os reatores catalíticos de (LF) são aplicados em processo das indústrias químicas, bioquímicas, petroquímicas e nas refinarias de petróleo para processos de hidrodessulfurização, hidrotratamento e hidrocrackeamento (Silva, 2011; Silva, 2012).

CAPÍTULO 2

2. REFORMA A VAPOR DO TOLUENO E REATOR CATALÍTICO DE (LF)

Os processos de reforma a vapor do tolueno em sistemas dinâmicos catalíticos de (LF), com contato fluido-sólido, têm recebido grande atenção para a conversão do tolueno em gás de síntese, tendo em vista as possibilidades da quantificação dos fenômenos ocorrentes nas operações de sistemas gás-sólido. Trata-se de um processo de alta demanda energética, decorrente de seu caráter endotérmico, operando em elevadas temperaturas. Fenômenos de transferência de calor gás-sólido, transferência de massa gás-sólido, dispersão axial, difusão intraparticular, adsorção e reação na superfície catalítica podem ser quantificados através de parâmetros representativos e incluídos nos modelos que venham a descrever o comportamento dos sistemas catalíticos de (LF) gás-sólido.

2.1. REFORMA CATALÍTICA DO TOLUENO

Como forma vantajosa, a rota catalítica de reforma do tolueno produz-se gás de síntese com elevadas razões de H_2/CO (11:7), indicadas para alimentações dos processos de síntese da amônia, processos nas refinarias de petróleo para processos de hidrotratamento e hidrocrackeamento e síntese de hidrocarbonetos via Fischer-Tropsch (Song e Pan, 2004; Liu et al., 2000; Seo et al., 2001).

As operações convencionais dos processos de reforma catalítica do tolueno têm recorrido ao uso de reatores catalíticos de (LF), os quais estão submetidos às condições de elevadas temperaturas de reação e as resistências à transferência de calor e massa. Nos reatores catalíticos de (LF) podem-se ser estudados outros processos alternativos de reforma, tais como a reforma seca com dióxido de carbono, a oxidação parcial e as reformas autotérmica e combinada.

2.1.1. PRODUÇÃO DE GÁS DE SÍNTESE

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO) e pode ser produzido a partir dos processos de reformas dos hidrocarbonetos, carvão, petróleo e biomassa. Atualmente, o gás de síntese é uma fonte importante de combustíveis limpos, de produtos químicos e representa um combustível potencialmente importante para a produção de eletricidade (Moutinho Junior, 2012). O gás de síntese produzido da reforma a vapor do tolueno pode ser aplicado para produzir diferentes produtos de importância industrial como pode ser visto de uma forma resumida na Figura 2.1. abaixo.

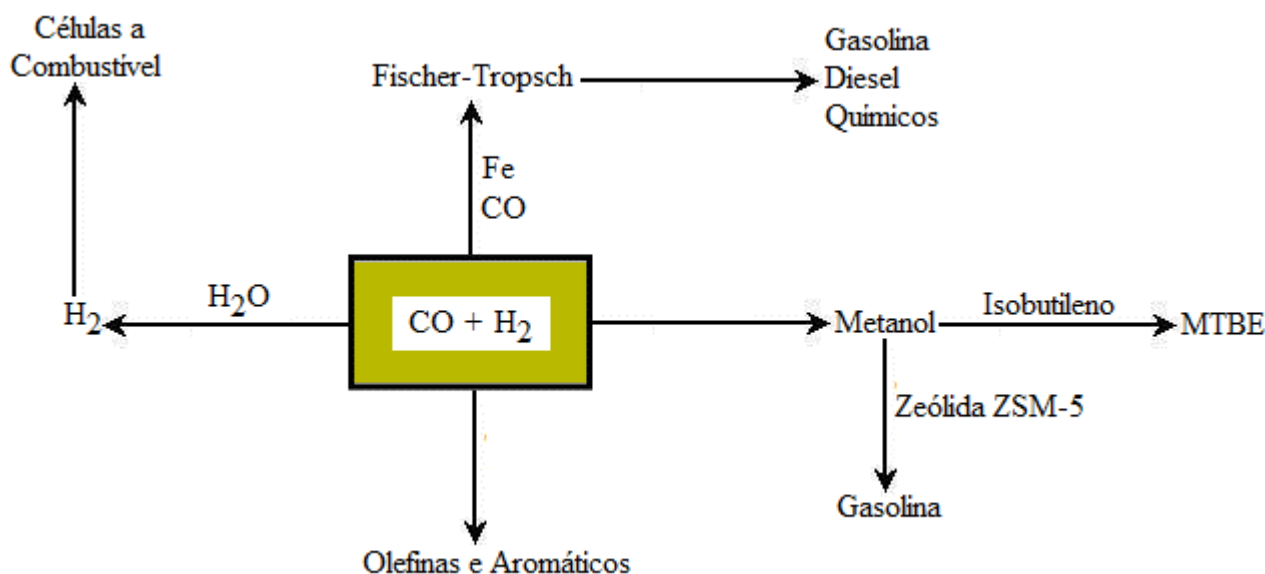


Figura 2.1: Principais usos comerciais de gás de síntese Oliveira (2012).

Compondo o gás de síntese, o hidrogênio revela-se cada vez mais importante na formação de derivados e para fins energéticos. Armor e Martenak (2001) afirmaram que o hidrogênio irá se tornar a maior fonte de energia do futuro; além de oferecer importante e significativa redução nas emissões de NO_x, CO e CO₂, produtos de combustão de combustíveis fósseis.

O hidrogênio (H₂) é largamente usado na produção de produtos químicos, alimentos e refinarias de petróleo. Nas refinarias de petróleo, o H₂ é extremamente necessário para os processos de dessulfurização, hidrotratamento e hidrocrackeamento. Para produção de compostos químicos o H₂ é especialmente utilizado na síntese do toluenodiamina, peróxido de hidrogênio, síntese de amônia e metanol, aplicações farmacêuticas, hidrogenações, etc.

A necessidade de utilização de H₂, componente principal do gás de síntese, tem indicação de aumento da demanda direta em processos de refino do petróleo e petroquímica, como hidrocrackeamento e hidrotratamento, produção de metanol, conversão de metanol à gasolina, produção de amônia e síntese de hidrocarbonetos pela reação de Fischer-Tropsch. Incentivos vêm sendo cada vez maiores para os processos de produção de combustíveis por esta via, pela qual se evitam ocorrências de substâncias com heteroátomos de S e N, causadores de emissões não desejadas para o meio ambiente.

2.2. HIDRODINÂMICA DO REATOR CATALÍTICO DE (LF)

O desenvolvimento de modelos matemáticos representativos e que possam representar satisfatoriamente os processos que ocorrem em reatores catalíticos de (LF) requer estudos detalhados

dos fenômenos hidrodinâmicos presentes no escoamento da fase gasosa sob o leito fixo poroso, pois tais fenômenos têm influência direta ou indireta sobre o desempenho do reator (Silva et al., 2003).

Parâmetros representativos dos fenômenos hidrodinâmicos estão intrinsecamente ligados aos modelos que descrevem o contato gás-sólido dos reatores catalíticos de (LF). A retenção na fase gasosa, Capacidade calorífica da fase gasosa na pressão constante, densidade da fase gasosa, Condutividade térmica da fase gasosa, Coeficiente de transferência de calor convectivo gás-sólido, área específica gás-sólido por unidade de volume do reator, Coeficiente de transferência convectivo gás-parede, retenção na fase sólida, Capacidade calorífica na fase sólida a pressão constante, os efeitos de transferência de massa gás-sólido, a perda de carga e a dispersão axial são dependentes diretos da vazão da fase gasosa.

2.2.1. QUEDA DE PRESSÃO NO REATOR CATALÍTICO DE (LF)

A perda de carga relativa à fase gasosa em reator catalítico de (LF) tem sido avaliada com base em balanços de quantidade de movimento, de energia ou via correlações. O consumo de energia no reator catalítico de (LF) está diretamente relacionado à perda de carga. É possível se avaliar a perda de carga a partir de correlações que levam em consideração a porosidade do leito, coeficiente de atrito, número de Reynolds para fase e o regime hidrodinâmico.

Na determinação das perdas de carga, a equação de Ergun é largamente utilizada em escoamentos monofásicos (Ergun, 1958).

$$-\frac{dP}{dz} = \delta_g = 150 \frac{(1-\varepsilon_g)^2}{\varepsilon_g^3} \frac{\mu_g}{d_p^2} V_{S,g} + 1,75 \frac{(1-\varepsilon_g)}{\varepsilon_g^3} \frac{\rho_g}{d_p} V_{S,g}^2 \quad (2.1)$$

Onde δ_g é a queda de pressão em (g cm/s²), ε_g é a porosidade da fase gasosa, d_g é o diâmetro das partículas em (cm), $V_{S,g}$ são as velocidades superficiais de alimentação do gás em (cm/s), μ_g é a viscosidade da fase gasosa em (g/cm s) e ρ_g é a massa específica da fase gasosa em (g/cm³).

2.2.2. VELOCIDADE SUPERFICIAL DA FASE GASOSA NO REATOR CATALÍTICO DE (LF)

A velocidade superficial (V_{sg}) da fase gasosa pode ser determinada a partir da correlação (2.2). Esta correlação foi proposta por Specchia e Baldi (1977) e pode ser usada para obter a V_{sg} .

$$V_{sg} = \frac{-K_1 \beta_1 \mu_g \pm \left[(K_1 \beta_1 \mu_g)^2 + 4 K_2 \beta_2 \rho_g \delta_g \right]^{1/2}}{2 K_2 \beta_2 \rho_g} \quad (2.2)$$

Na qual,

$$\beta_1 = \frac{[1 - \varepsilon_g (1 - h_S - h_d)]^2}{\varepsilon_g^3 (1 - h_S - h_d)^3}; \quad \beta_2 = \frac{1 - \varepsilon_g (1 - h_S - h_d)}{\varepsilon_g^3 (1 - h_S - h_d)^3} \quad (2.3)$$

$$h_S = \frac{1}{20 + 0,9 \left(\frac{\varepsilon_g}{1 - \varepsilon_g} \right)^2 Eo_L}; \quad h_d = \frac{q_g t_{r,exp}}{S_p L \varepsilon_g} \quad (2.4)$$

Na qual, Eo_L é o número de Eötvos definido por:

$$Eo_L = \frac{\rho_g g d_P^2}{\sigma_L} \quad (2.5)$$

2.3. ANÁLISE TERMODINÂMICA PARA O PROCESSO REFORMA

Os processos termodinâmicos são avaliados usando minimização da Energia Livre de Gibbs que podem ser adotados na análise de operações de reforma. A espontaneidade de um processo termodinâmico genérico é regida sob a influência simultânea de dois aspectos importantes do sistema conforme segue (Mo et al., 2002):

- Variação de entalpia (ΔH);
- Variação de entropia (ΔS).

Com a análise de ambos os aspectos, é possível determinar a espontaneidade do processo e avaliar o seu grau de intensidade. Uma correlação utilizada para avaliar esta espontaneidade é a equação da energia livre de Gibbs, que é descrita como:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (2.6)$$

Onde,

$T \rightarrow$ é a temperatura

$\Delta G \rightarrow$ é a variação da energia livre de Gibbs.

Considerando que a energia livre de Gibbs mede a capacidade de um sistema em realizar trabalho, então, começando do princípio que qualquer processo espontâneo ocorre partindo do maior para o menor nível de energia, logo

se verifica que:

$\Delta G < 0 \rightarrow$ O processo reacional ocorre de forma espontânea;

$\Delta G > 0 \rightarrow$ O processo reacional não ocorre de modo espontâneo;

$\Delta G = 0 \rightarrow$ O processo reacional se encontra em equilíbrio.

Contudo, pode-se afirmar que os processos exotérmicos ($\Delta H < 0$), acompanhados com o aumento da entropia ($\Delta S > 0$), ocorrem de modo espontâneo pois garantem que ΔG seja negativo. Por outro lado, os processos que fogem desta regra, faz-se necessário analisar a magnitude das grandezas que envolvem a equação de Gibbs, como é o caso do processo reforma que pode envolver adsorção, dessorção e reação, então se observa que:

Um processo reacional essencialmente exotérmico ($\Delta H < 0$) gera calor que será transferido para o meio em virtude da queda do potencial entálpico das moléculas que compõem o sistema.

Os componentes dispersos ($\Delta S < 0$) no meio fluido podem ser adsorvido no meio sólido, passando assim de um estado de maior para menor desordem, promovendo então uma variação negativa na entropia do sistema.

2.4.DIFUSÃO DA FASE GASOSA NO REATOR CATALÍTICO DE (LF)

A difusão corresponde ao processo de transporte de matéria ao longo de um sistema (reator catalítico de LF) devido ao movimento molecular aleatório de suas partículas (Chen et al., 2001). Entretanto, conjuntos de moléculas tendem a se deslocar de forma a se espalhar uniformemente sobre um determinado volume (tendo em vista a presença de moléculas se movimentando em todas as direções), sendo possível determinar matematicamente a taxa de transferência do mesmo entre duas regiões com diferentes concentrações (ou pressões) de um determinado componente. Essa determinação pode ser realizada por meio de dois modelos distintos: o modelo de transferência de massa e o modelo de Fick.

2.4.1. MODELO DE TRANSFERÊNCIA DE MASSA

Normalmente, o modelo de transferência de massa corresponde a uma formulação mais simples aplicada quando se trabalha com valores médios da força motriz. Seu desenvolvimento admite que o fluxo de uma determinada espécie seja diretamente proporcional ao gradiente da força motriz do movimento (potencial químico), sendo a constante de proporcionalidade denominada de coeficiente de transferência de massa (Chen et al., 2001) Em cada etapa do movimento migratório da molécula de soluto gasoso para o interior de um sólido macro e microporoso, existem diferentes relações que envolvem tais difusões para caracterizar este fluxo mássico (Dias e Assaf, 2004).

A resistência de transferência de massa através do filme fluido externo à partícula sólida é uma função das condições hidrodinâmicas do sistema, considerando que as partículas do leito catalítico sejam rodeadas por uma subcamada laminar. A transferência de massa gás-equilíbrio na superfície do sólido está relacionada com taxa de transferência de massa ($d\Phi/dt$) segundo a Equação abaixo.

$$\frac{d\Phi_{g,eq.}}{dt} = k_{g,eq.} S_s \left(C_g - C^{eq.} \right)_{r=R} \quad (2.7)$$

Sendo que, C_g é a concentração da fase gasosa, $C_{eq.}$ é a concentração de equilíbrio na superfície do sólido, S_s é a área superficial por unidade de volume e $k_{g,eq.}$ é o coeficiente de transferência de massa gás-equilíbrio na superfície do sólido. Para partículas esféricas de R_p , tem-se “ S_s ” da seguinte forma:

$$S_s = \frac{3}{R_p} \quad (2.8)$$

Substituindo a Equação (2.8) na Equação (2.7), obtém-se:

$$\frac{d\Phi_{g,eq.}}{dt} = \frac{3}{R_p} k_{g,eq.} (C_g - C^{eq.}) \quad (2.9)$$

2.4.2. MODELO DA LEI DE FICK

O modelo da lei de Fick foi desenvolvido em 1855 por analogia com o trabalho de Fourier para a condução de calor. Partindo de um formalismo mais rigoroso, os resultados de sua aplicação permitem a determinação das propriedades (concentração/pressão) em cada coordenada espacial do sistema ao longo do tempo. Neste modelo, o fluxo (J) é admitido como sendo proporcional ao quociente da

força motriz pela distância a ser percorrida, sendo a constante de proporcionalidade equivalente ao coeficiente de difusão, uma grandeza dependente da natureza das substâncias. Matematicamente, a lei Fick pode ser definida para o caso unidimensional da seguinte forma:

$$J = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} \quad (2.10)$$

Na qual,

$J \rightarrow$ é o fluxo de difusão;

$D_i \rightarrow$ é a coeficiente de difusão da espécie química;

$C_i \rightarrow$ é a concentração da espécie química e/ou pressão parcial da espécie química;

$z \rightarrow$ é a coordenada espacial.

O sinal negativo que aparece na Equação (2.10) indica simplesmente que a difusão transporta matéria da alta para a baixa concentração.

A difusão molecular tem sido caracterizada quando os poros das partículas sólidas são grandes, assim, as moléculas se difundem como se não houvesse paredes de poros. Neste caso, as difusividades para sistemas abertos devem corrigidas, utilizando um fator de correção conhecido como fator de tortuosidade (τ_p). Esse fator é definido como segue.

$$\tau_p = \frac{\text{distância real percorrida no interior do poro}}{\text{diâmetro da partícula}} \quad (2.11)$$

Para partículas puramente macroporosas, os valores usuais para τ_p se situam na faixa entre $2 \leq \tau_p \leq 6$ (Ruthven, 1984). Assim sendo, a expressão para o cálculo da difusividade efetiva no poro (D_{eff}), dada por:

$$D_{eff} = \frac{D_m}{\tau_p} \quad (2.12)$$

Em que,

$D_m \rightarrow$ é a difusividade molecular;

$\tau_p \rightarrow$ é o fator de tortuosidade.

Para uma mistura gasosa binária, a difusividade molecular, em sistemas abertos, pode ser determinada usando a equação de Chapman-Enskog (Bird et al., 1960).

$$D_m = \frac{1,58 \times 10^{-3} T_{sist.}^{3/2} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)^{1/2}}{P_t \sigma_{12}^2 \Omega \left(\frac{\varepsilon}{k T_{sist.}} \right)} \quad (2.13)$$

Na qual, P_t e $T_{sist.}$ correspondem à pressão total e à temperatura do sistema, respectivamente, M_1 e M_2 são os pesos moleculares das espécies químicas, σ_{12} é o diâmetro de colisão do potencial de Lennard - Jones Ω é uma função de $(\varepsilon/T_{sist.})$, onde σ é a constante de força de Lennard - Jones e k é a constante de Boltzmann.

$$\sigma_{12} = \frac{1}{2}(\sigma_1 + \sigma_2); \varepsilon = (\varepsilon_1 \varepsilon_2)^{1/2} \quad (2.14)$$

A difusão de Knudsen se apresenta nos sistemas onde os diâmetros dos poros são relativamente pequenos. Neste caso, a frequência de colisões com as paredes é alta (molécula-parede) o suficiente para superar a frequência de colisões entre as próprias moléculas (Iliuta et al., 2002).

A difusividade de Knudsen (D_k) pode ser determinada utilizando a equação abaixo:

$$D_k = 9700 r_p \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \quad (2.15)$$

Onde r_p é o raio médio do poro, M é a massa molecular do soluto e T é a temperatura.

A combinação dessas difusividades (molecular e Knudsen) fornece o valor da difusividade efetiva para meios homogêneos (D), a qual pode ser calculada pela soma a partir da combinação dos fenômenos da difusividade molecular (D_m) e da difusividade de Knudsen (D_k) conforme a seguinte equação:

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_k} \quad (2.16)$$

Para sistema de leito fixo, a difusividade efetiva deve se corrigida usando o fator de tortuosidade e a porosidade interna das partículas, assim expressa:

$$D_{eff} = \frac{\varepsilon_p D_m}{\tau_p} \quad (2.17)$$

2.5 TRANSFERÊNCIA DE MASSA INTERNA EM REATOR CATALÍTICO DE (LF)

Com a presença da resistência difusiva ao transporte dos componentes reacionais dentro da estrutura porosa do catalisador, a taxa de reação aparente resultante torna-se menor que a aquela atuando na superfície do sólido. Assim sendo, o fator de efetividade representa a relação entre a taxa de reação global, ou seja, considerando a resistência à difusão interna, e a taxa de reação admitindo que a concentração em toda a superfície catalítica seja igual à concentração da superfície externa da partícula catalítica do catalisador, assim expressa:

$$\eta_j = \frac{r_{i,ap.}}{r_{i,s}} \quad (2.18)$$

A definição acima mostrada para o fator de efetividade exige o conhecimento da taxa de reação global (ou aparente) e da taxa de reação na superfície, sendo necessária uma determinação experimental destas taxas. Em uma segunda definição, possibilita-se a avaliação teórica do parâmetro em análise segundo Froment e Bischoff, (1990).

$$\eta_j = \frac{D_{e,p} \left(\frac{dC_p}{dr} \right)_{r=R}}{L r_{i,s} \rho_{cat}} \quad (2.19)$$

A concentração na partícula permite avaliar o termo do gradiente de concentração na superfície que aparece na Equação (2.19), e conhecendo-se a taxa de reação é possível avaliar o fator de efetividade (η).

Com relação à quantificação dos efeitos de difusão interna nos poros de uma partícula catalítica esférica, um balanço de massa no interior da estrutura porosa catalítica pode ser elaborado como segue.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 D_{p,eff} \frac{dC_p}{dr} \right) = r_i \quad (2.20)$$

A solução da equação diferencial se expressa como $C_p = f(r, \Phi_i)$, em que Φ_i é definido como o módulo de Thiele, assim expresso:

$$\Phi_i = \left(\frac{r_i L^2}{D_{p,eff} C_p} \right)^{1/2} \quad (2.21)$$

Valores de Φ_i próximos de zero indicam um regime cinético-químico, enquanto, os valores superiores a aproximadamente 2,5 implicam em regimes cinético-difusivos. Entre esses dois regimes se estabelece o regime intermediário.

As condições de contorno referentes ao processo de transferência de massa interno em reator catalítico de (LF).

- Na superfície externa da partícula catalítica (em $r = R$), $C_p = C_{p,s}$ é definida como a concentração no seio do fluido;
- No centro da partícula catalítica (em $r = 0$) sob condições de simetria, tem-se:

$$\left. \frac{dC_p}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (2.22)$$

- Se ocorrer limitação devido à lenta transferência de massa na camada externa a partícula catalítica, em ordens de grandeza da limitação imposta pela difusão interna, adota-se a seguinte condição de contorno (Silva, 2012):

$$D_{p,eff} \left. \frac{dC_p}{dr} \right|_{r=R} = k_{flu.,part.} \left(C_{seio,flu.} - C_p \Big|_{r=R} \right) \quad (2.23)$$

2.6. TRANSFERÊNCIA DE MASSA EXTERNA EM REATOR CATALÍTICO DE (LF)

Os possíveis efeitos das resistências à transferência de massa externa sobre a taxa global de reação, em um processo catalítico, requerem a consideração da transferência de massa do seio da fase gasosa para a superfície da partícula catalítica. Assim, o fluxo mássico de um dado componente gasoso pode ser dado como segue.

$$\frac{dN_{i,s}}{dt} = k_{i,s} (C_i - C_{i,s}); i \rightarrow \text{é um dado componente gasosa qualquer} \quad (2.24)$$

Considerando $N_{i,s}$ (mol/m²s) $r'_{ap,i}$ e (mol/m³s), tem-se em situação de regime estacionário entre a transferência de massa externa e a reação química aparente ($r'_{ap,i}$) medida na região externa da partícula catalítica a seguinte expressão:

$$\frac{dN_{i,s}}{dt} = r'_{ap,i} L_r \quad (2.25)$$

A partir da Equação (2.25), pode ser considerada a seguinte igualdade:

$$k_{i,s} (C_i - C_{i,s,ext.}) = r'_{ap,i} L_r \quad (2.26)$$

Reorganizando a Equação (2.26) e dividindo por C_i obtém-se a seguinte expressão:

$$\frac{(C_i - C_{i,s,ext.})}{C_i} = \frac{r'_{ap,i} L_r}{k_{i,s} C_i} \quad (2.27)$$

A expressão obtida da Equação (2.27) permite definir a fração de resistência externa ($f_{ext,i}$), assim expressa:

$$f_{ext,i} = \frac{(C_i - C_{i,s,ext.})}{C_i} \quad (2.28)$$

Por outro lado, o cálculo da fração de resistência externa ($f_{ext,i}$) também pode ser feita pela seguinte expressão:

$$f_{ext,i} = \frac{r'_{ap,i} L_r}{k_{i,s} C_i} \quad (2.29)$$

2.7. TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM MEIO POROSO PARA UM REATOR CATALÍTICO DE (LF)

A transferência de calor em sistemas catalítico, gás-sólido de LF, é um importante processo nas indústrias químicas, petroquímicas e petróleo. A frase transferência de calor em LF tem sido correntemente usada para descrever uma variedade de fenômenos, tais como transferência convectiva a partir das paredes do leito empacotado para o fluido, transferência de calor convectivo

a partir das calor por condução das paredes do LF para as partículas, transferência de calor por condução entre as partículas individuais e transferência de calor por radiação.

Em muitas aplicações industriais, podem se encontrados de forma simultânea dois ou mais destes fenômenos citados acima.

2.7.1. TRANSFERÊNCIA DE CALOR SOB A FORMA DE CONDUÇÃO NAS PARTÍCULAS DE LF DE ESFERAS

O fenômeno de transferência de calor por condução em um reator catalítico de LF com partículas esféricas pode ser analisado através da transferência de energia de partículas mais energizadas para partículas menos energizadas devido à interação entre estas partículas. Um vez definido o conceito de condução no reator catalítico de LF, então, é necessário obter expressões dos coeficientes de dispersão ($k_{ax,g}$) térmica na fase gasosa e dispersão ($\lambda_{s,eff}$) térmica efetiva na fase sólida porosa. Estes coeficientes são apresentados como segue:

O coeficiente de dispersão ($k_{ax,g}$) térmica na fase gasosa foi proposto por Oliveira e Silva., (2012).

$$k_{ax,g} = k_{eff,0} + 0,5 d_p V_{sg} \rho_g C_{g,p} \quad (2.30)$$

Na qual,

$k_{eff,0} \rightarrow$ o coeficiente de difusão térmica efetiva;

O coeficiente de dispersão ($\lambda_{s,eff}$) térmica efetiva na fase sólida porosa tem sido proposto por Yang et al., (2007).

$$\lambda_{s,eff} = (1-\phi) \left(\frac{\rho_s}{4511} \right)^{3,5} T_s^{0,5} + 2,27 \times 10^{-7} d_p \left(\frac{\varepsilon}{2-\phi} \right) T_s^3 \quad (2.31)$$

2.7.2. TRANSFERÊNCIA DE CALOR POR CONVECÇÃO NO MEIO POROSO DE UM REATOR CATALÍTICO DE LF

A avaliação da transferência de calor convectiva, em meio poroso, pode ser função dos números Reynolds, Prandtl e Nusselt. Normalmente, estes números têm sido usados para calcular coeficiente de calor por convecção em sistema gássólido.

Nos LF de partículas catalíticas existe uma grande área de transferência de calor no volume empacotado. O escoamento irregular que atravessa as frações de vazio deste leito empacotado aumenta a mistura e o coeficiente de transferência de calor convectivo. Tendo em vista estas hipóteses, desenvolveu-se uma correlação para determinar o coeficiente de transferência para determinar no reator catalítico de LF de partículas esféricas. O procedimento para desenvolver a correlação para LF será apresentado com segue.

A partir do modelo de Colburn (jc), número de Reynolds (Re_g), número de Prandtl (Pr_g) e o número de Stanton (St_g) têm sido possíveis desenvolver um coeficiente de transferência de calor para o reator catalítico de LF, assim expresso:

$$h_{gs} = \rho_g V_{sg} C_{g,p} \frac{2,06}{\varepsilon_{ex}} (Re_g)^{-0,575} (Pr_g)^{2/3} \quad (2.32)$$

A Equação (2.32) de ser corrigida com um valor típico de área por volume do tipo de partícula usada no LF. No caso de LF com partículas esféricas, recorre-se à geometria das esferas. Desta forma, tem-se:

$$\frac{A}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r_p} = \frac{6}{d_p} \quad (2.33)$$

Assim, a Equação (2.32) será corrigida usando a Equação (2.33) para expressar a equação do coeficiente de transferência de calor para um reator catalítico de LF com partículas esféricas como segue.

$$h_{gs} = \rho_g V_{sg} C_{g,p} \frac{2,06}{\varepsilon_{ex}} (Re_g)^{-0,575} (Pr_g)^{2/3} \frac{6}{d_p} \quad (2.34)$$

CAPÍTULO 3

3.MODELAGEM MATEMÁTICA PARA UM REATOR CATALÍTICO DE LF

Os modelos experimentais obtidos a partir dos reatores catalíticos de LF projetado em escala de laboratório ou industrial podem ser usados para validar as previsões de comportamentos obtidas de modelos matemáticos, possibilitando uma confiabilidade no modelo matemático desenvolvido para o processo em estudo. Uma vez validado o modelo matemático proposto, então, este modelo pode ser utilizado para realizar simulações computacionais em diferentes condições de operações.

O desenvolvimento operacional da pesquisa de implantação de um processo reativo catalítico bifásico é descrito obedecendo à ordem de etapas que seguem o processo. Em um reator catalítico de LF, as reações homogêneas e heterogêneas bifásicas ocorrem a partir de diferentes etapas de transferências de massa e calor, interações adsorptivas e reativas na superfície do catalisador sólido. É importante ressaltar que as etapas mais lentas são aquelas controladoras da velocidade global da reação (Silva, 2003).

Os modelos matemáticos para os reatores catalíticos de LF são meios importantes para projetar tais sistemas começando de uma escala de laboratório, bem como começando de um sistema existente extrapolando-os para a condição que se quer usar. Um bom modelo irá ajudar a identificar a sensibilidade de atuação de um reator catalítico de LF através da variação de diferentes condições de operação e parâmetros do projeto (Silva, 2013).

Quanto à simulação computacional e otimização, os processos em equipamentos industriais são operados recebendo dados físicos de entrada, usando os modelos matemáticos desenvolvidos para os processos, os processam e os resultam como dados de saída. Adicionalmente, os fenômenos físicos internos (transformados em modelos matemáticos) são os processos que transformam dados de entrada em dados de saída. Para tanto, um modelo fenomenológico tem por objetivo reproduzir estes processos tão fielmente quanto possíveis. Os modelos fenomenológicos são baseados em equações fundamentais (leis termodinâmicas e de conservação de momento, energia e massa) e equações constitutivas (correlações empíricas e semi-empíricas). Os modelos fenomenológicos são válidos dentro do mesmo intervalo de faixa de aplicação das correlações.

3.1. REATOR CATALÍTICO DE LF

Na Figura 3.1, apresenta-se um esquema simplificado de um sistema catalítico de LF com escoamento concorrente descendente da fase gasosa sob um leito de (Ni/ γ -Al₂O₃), no qual a fase gasosa percola o recheio de partículas catalíticas.

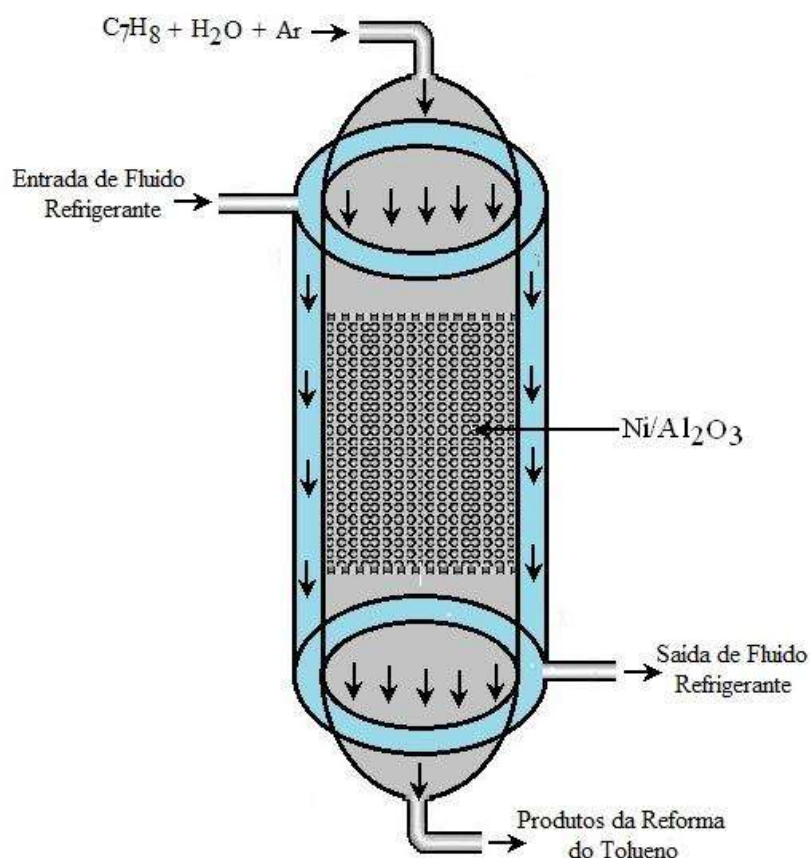
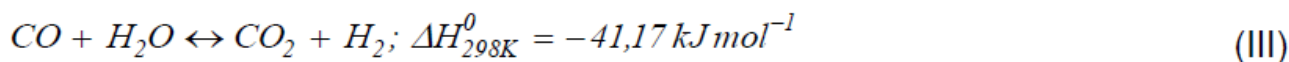
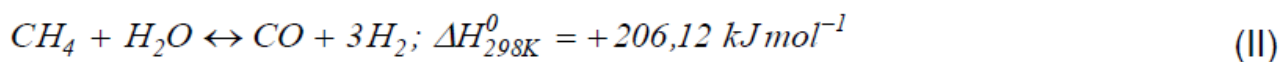
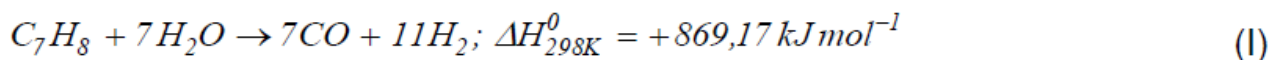


Figura 3.1: Esquema simplificado para um reator catalítico de LF, mostrando entrada e saída de fluido refrigerante, entrada de reagente ($C_7H_8 + H_2O + Ar$), recheio catalítico (Ni/ γ -Al₂O₃) e saída de produtos

3.2 MECANISMO CINÉTICO PARA ESTA PESQUISA

Os modelos cinéticos tratam dos mecanismos, taxas de reações químicas e as concentrações das espécies resultantes em qualquer ponto no tempo e espaço de um sistema. Estes modelos são em geral relativos a processos específicos, provendo importantes considerações relativas aos mecanismos das reações e maneiras de incrementar a taxa de uma da reação ou processo. O processo abordado aqui tem envolvido as reações principais da reforma a vapor do tolueno. Nas condições normais de operação, a reação (I) representa a reforma a vapor do tolueno, a reação (II) apresenta a reforma a

vapor parcial do metano e a reação (III) mostra a reação de gás de Shift. A reação (I) é uma reação irreversível, enquanto as reações (II) e (III) são reversíveis (equilíbrio) como segue.



Termodinamicamente, as reações (I) e (II) são bastantes endotérmicas e a reação (III) é exotérmica. Os componentes modelos dessas reações são definidos como tolueno (C_7H_8), água (H_2O), Monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Os coeficientes estequiométricos para esses componentes modelos têm sido apresentados na Tabela (3.1).

Tabela 3.1: Coeficientes estequiométricos (v_{ij}) dos componentes das reações

Reações	Coeficientes Estequiométricos (v_{ij})					
	C_7H_8	H_2O	CO	H_2	CH_4	CO_2
I	-1	-7	+7	+11	0	0
II	0	-1	+1	+3	-1	0
III	0	-1	-1	+1	0	+1

3.2.1. MODELAGEM MATEMÁTICA CINÉTICA DO PROCESSO EM ESTUDO

O modelo matemático cinético apresentado aqui considera apenas três reações homogêneas segundo as reações (I), (II) e (III) para o processo de reforma do tolueno. As taxas globais para as reações químicas (I), (II) e (III) são apresentadas abaixo com seus respectivos parâmetros cinéticos.

- Taxa para a reação (I) dada por Swiercznski et al., (2008);

$$R_I = k'(T_g) C_{C_7H_8} \quad (3.1)$$

Na qual,

$$k'(T_g) = 8,723 \times 10^9 \text{ m}^3 (\text{kg}_{cat} \text{ s})^{-1}$$

$$E_A = 196 \text{ kJ mol}^{-1}$$

- Taxa para a reação (II) dada por Corella e Sanz (2005);

$$R_{II} = 3,101 \exp\left(-\frac{15,000}{T_g}\right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp\left(\frac{32,900}{T_g}\right)} \right] \quad (3.2)$$

- Taxa para a reação (III) dada por Maki e Miura (2005);

$$R_{III} = 250,000 \exp\left(-\frac{138,000}{T_g}\right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3966,000}{T_g}\right)} \right] \quad (3.3)$$

As taxas líquidas de consumo e formação, r_i , para cada componente modelo das reações (I), (II) e (III) têm sido obtidas usando a seguinte equação (Xiu et al, 2002).

$$r_i = \sum_{j=1}^n \nu_{ij} R_j \quad (3.4)$$

Onde,

r_i → Taxa líquida do componente i ;

ν_{ij} → Coeficiente estequiométrico da reação;

R_j → Taxa de reação.

A partir das expressões de (R_I) , (R_{II}) e (R_{III}) obtém-se $R_{C_7H_8}$, R_{H_2O} , R_{CO} , R_{H_2} , R_{CH_4} e R_{CO_2}

- Taxa líquida do componente C_7H_8 usando a Equação (3.4);

$$r_{C_7H_8} = -R_I \quad (3.5)$$

Substituindo as Equações (3.1) na Equação (3.5), tem-se:

$$r_{C_7H_8} = -k'(T_f) C_{C_7H_8} \quad (3.6)$$

- Taxa líquida do componente H₂O usando a Equação (3.4);

$$r_{H_2O} = -(7R_I + R_{II} + R_{III}) \quad (3.7)$$

Substituindo as Equações (3.1), (3.2) e (3.3) na Equação (3.7), obtém-se:

$$r_{H_2O} = - \left\{ k'(T_g) C_{C_7H_8} + 3,101 \exp \left(-\frac{15,000}{T_g} \right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp \left(\frac{32,900}{T_g} \right)} \right] - \right. \\ \left. - 250,000 \exp \left(-\frac{138,000}{T_g} \right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp \left(\frac{3966,000}{T_g} \right)} \right] \right\} \quad (3.8)$$

- Taxa líquida do componente CO usando a Equação (3.4);

$$r_{CO} = 7R_I + R_{II} - R_{III} \quad (3.9)$$

Substituindo as Equações (3.1), (3.2) e (3.3) na Equação (3.9), obtém-se:

$$r_{CO} = \left\{ 7k'(T_g) C_{C_7H_8} + 3,101 \exp\left(-\frac{15,000}{T_g}\right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp\left(\frac{32,900}{T_g}\right)} \right] - \right. \\ \left. - 250,000 \exp\left(-\frac{138,000}{T_g}\right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3966,000}{T_g}\right)} \right] \right\} \quad (3.10)$$

– Taxa líquida do componente H2 usando a Equação (3.4);

$$r_{H_2} = (11R_I + 3R_{II} + R_{III}) \quad (3.11)$$

Substituindo as Equações (3.1), (3.2) e (3.3) na Equação (3.10), obtém-se:

$$r_{H_2} = \left\{ 11k'(T_g) C_{C_7H_8} + 3,101 \exp\left(-\frac{15,000}{T_g}\right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp\left(\frac{32,900}{T_g}\right)} \right] + \right. \\ \left. + 3 \left\{ 250,000 \exp\left(-\frac{138,000}{T_g}\right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3966,000}{T_g}\right)} \right] \right\} \right\} \quad (3.12)$$

– Taxa líquida do componente CH4 usando a Equação (3.4);

$$r_{CH_4} = -R_{II} \quad (3.13)$$

Substituindo as Equações (3.2) na Equação (3.12), obtém-se:

$$r_{CH_4} = - \left\{ 3,101 \exp \left(- \frac{15,000}{T_g} \right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp \left(\frac{32,900}{T_g} \right)} \right] \right\} \quad (3.14)$$

– Taxa líquida do componente CO2 usando a Equação (3.4);

$$r_{CO_2} = + R_{III} \quad (3.15)$$

Substituindo as Equações (3.3) na Equação (3.14), obtém-se:

$$r_{CO_2} = + \left\{ 250,000 \exp \left(- \frac{138,000}{T_g} \right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp \left(\frac{3966,000}{T_g} \right)} \right] \right\} \quad (3.16)$$

3.3. MODELAGEM PARA AS FASES GASOSA E SÓLIDA

A modelagem matemática dos processos físicos internos do sistema em estudo pode ser usada para analisar a evolução das variáveis de entrada em relação as variáveis temporais e espaciais. Para tanto, a modelagem fenomenológica tem por objetivo representar os fenômenos físicos internos tão fielmente quanto possíveis. Os modelos fenomenológicos são fundamentados em leis físicas (leis termodinâmicas, balanço de massa, energia e momento) e equações constitutivas (correlações empíricas e semi-empíricas). A combinação de leis ou equações fundamentais e correlações constitutivas podem conduzir a modelos válidos. Estes modelos são válidos dentro do mesmo intervalo de faixa de aplicação das correlações. Então, estes modelos fenomenológicos trazem algumas garantias que reflitam a realidade nestes intervalos.

Os modelos matemáticos usados para os sistemas de LF são importantes meios para se projetar tais sistemas sendo a partir de uma escala de laboratório à escala industrial bem como a partir de um sistema já existente extrapolando-se para condições que se queira usar. Um bom modelo ajudará a identificar a sensibilidade do desempenho de um LF frente à variação de diferentes condições de

operação e parâmetros de projeto. O projetista pode analisar os efeitos de muitos parâmetros com pouco ou nenhum dado experimental (Basu, 2006).

Na presente abordagem, propõe-se um modelo em que está fundamentado nas equações de conservação de energia e massa, de forma que os termos geradores são descritos por submodelos físicos (transferência de energia e massa) e químicos (cinética química).

3.3.1. MODELO MATEMÁTICO SIMPLIFICADO PARA UM REATOR CATALÍTICO DE LF

A modelagem matemática pode atuar de forma significativa para explicar as evoluções das temperaturas das fases gasosa e sólida bem como os componentes modelos das reações químicas (I), (II) e (III) no reator catalítico LF. Para este trabalho, as equações de balanço de energia de ambas as fases foram simplificadas com as seguintes restrições: a equação que diz respeito à fase gasosa envolve os termos referentes à acumulação térmica na fase gasosa, à convecção, à dispersão térmica, à transferência de calor gás-sólido, à transferência de calor gás-parede e a taxa de reação química das reações homogêneas global. Enquanto, a equação da fase sólida envolve os termos referentes à acumulação térmica na fase sólida, dispersão térmica na fase sólida, à transferência de calor sólido-gás, à transferência de calor sólido-parede e taxas de reações químicas das reações heterogêneas. Por outro lado, as equações dos componentes modelos envolvem os termos de acumulação das espécies químicas, convecção das espécies químicas, dispersões das espécies químicas e as taxas dos componentes modelos nas reações consideradas para o processo. Baseado nessas hipóteses, o modelo matemático simplificado para reator catalítico LF é formulado pelas equações simplificadas do transporte de energia e dos componentes modelos que descrevem o comportamento dinâmico. Neste trabalho, o modelo físico sob consideração e coordenada é mostrado esquematicamente na Figura (3.2). Nesta Figura, apresentam-se as variáveis de entrada e saída para o sistema em estudo (zona de reação) com suas respectivas condições iniciais e de contornos. Sendo assim, as equações simplificadas que descrevem os balanços de energia para as fases gasosa e sólida bem como os balanços de massa que descrevem componentes modelos são apresentados como seguem.

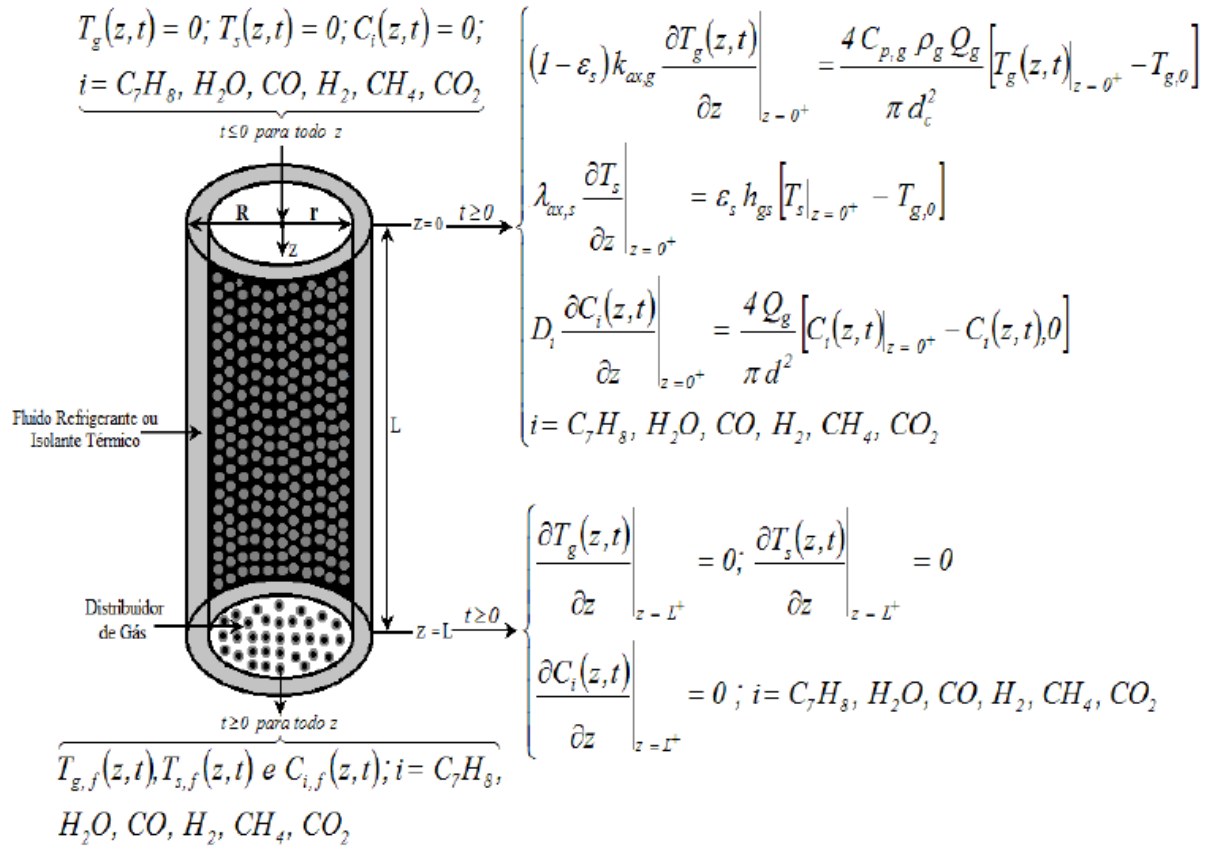


Figura 3.2: Esquema simplificado para as condições de especificações do modelo: condições iniciais na entrada, condições de contorno na entrada, condições de contorno na saída e variáveis de saída.

3.3.1.1. BALANÇOS DE ENERGIA

- Balanço de energia para a fase gasosa;

$$(1 - \varepsilon_s) \rho_g C_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{4 \rho_g C_{p,g} Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial T_g}{\partial z} = (1 - \varepsilon_s) k_{ax,g} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} + Q_{gs} - Q_{gw} + S_{hog,j} \quad (3.17)$$

Na qual,

$$Q_{gs} = \varepsilon_s h_{gs} S_s (T_g - T_s) \quad (3.18)$$

$$Q_{gw} = h_{gw} S_w (T_g - T_w) \quad (3.19)$$

$$S_{hog,j} = \sum_{j=1}^3 \eta_j (\pm \Delta H_{r,j}) R_j = \eta_I (+ \Delta H_{r,1}) S_{hog,1} + \eta_{II} (+ \Delta H_{r,2}) S_{hog,2} + \eta_{III} (- \Delta H_{r,3}) S_{hog,3} \quad (3.20)$$

Onde,

$$S_{hog,1} = k'(T_g) C_{C_7H_8} \quad (3.21)$$

$$S_{hog,2} = 3,101 \exp\left(-\frac{15,000}{T_g}\right) \left[C_{CH_4} C_{H_2O} - \frac{C_{CO} C_{H_2}^2}{0,0265 \exp\left(\frac{32,900}{T_g}\right)} \right] \quad (3.22)$$

$$S_{hog,3} = 250,000 \exp\left(-\frac{138,000}{T_g}\right) \left[C_{CO} C_{H_2O} - \frac{C_{CO_2} C_{H_2}}{0,0265 \exp\left(\frac{3966,000}{T_g}\right)} \right] \quad (3.23)$$

– Condições iniciais e de contorno para Equação (3.17);

$$T_g|_{t=0} = T_{g,0} \quad (3.24)$$

$$(1 - \varepsilon_s) k_{ax,g} \frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4 C_{p,g} \rho_g Q_g}{\pi d_c^2} [T_g|_{z=0^+} - T_{g,0}] \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.26)$$

– Balanço de energia para a fase sólida;

$$\varepsilon_s \rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \varepsilon_s \lambda_{ax,s} \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} - \varepsilon_s h_{gs} S_s (T_s - T_g) + h_{sw} S_w (T_w - T_s) + \sum_{j=1}^3 (\pm \Delta H_{r,j}) S_{hog,j} \quad (3.27)$$

Na qual,

$$\sum_{j=1}^3 (\pm \Delta H_{r,j}) S_{hog,j} = 0 \quad (3.28)$$

– Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.26);

$$T_s|_{t=0} = T_{s,0} \quad (3.29)$$

$$\lambda_{ax,s} \frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \varepsilon_s h_{gs} [T_s|_{z=0^+} - T_{g,0}] \quad (3.30)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.31)$$

3.3.1.2. BALANÇOS DE MASSA DOS COMPONENTES MODELOS NA ZONA DE REAÇÃO

Na zona de reação do reator catalítico LF, as equações de balanço de massa dos componentes modelos das reações (I), (II) e (III) (reagentes e produtos) têm sido descritas na seguinte sequência C₇H₈, H₂O, CO, H₂, CH₄ e CO₂ conforme como seguem.

- Balanço de massa do componente modelo tolueno (C₇H₈);

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial t} + \varepsilon_g \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial z} = \varepsilon_g D_{C_7H_8} \frac{\partial^2 C_{C_7H_8}}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon_s) \eta_{reag,I.} r_{C_7H_8} \quad (3.32)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.32);

$$C_{C_7H_8}|_{t=0} = C_{C_7H_8,0} \quad (3.33)$$

$$D_{C_7H_8} \frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} [C_{C_7H_8}|_{z=0^+} - C_{C_7H_8,0}] \quad (3.34)$$

$$\frac{\partial C_{C_7H_8}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.35)$$

- Balanço de massa do componente modelo água (H₂O);

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} + \varepsilon_g \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} = \varepsilon_g D_{H_2O} \frac{\partial^2 C_{H_2O}}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon_s) (\eta_{reag,I.} + \eta_{reag,II.} + \eta_{reag,III.}) r_{H_2O} \quad (3.36)$$

- Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.37);

$$C_{H_2O}|_{t=0} = C_{H_2O,0} \quad (3.37)$$

$$D_{H_2O} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} [C_{H_2O}|_{z=0^+} - C_{H_2O,0}] \quad (3.38)$$

$$\frac{\partial C_{H_2O}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.39)$$

– Balanço de massa do componente modelo monóxido de carbono (CO);

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{CO}}{\partial t} + \varepsilon_g \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{CO}}{\partial z} = \varepsilon_g D_{CO} \frac{\partial^2 C_{CO}}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon_s)(\eta_{reag,I.} + \eta_{reag,II.} + \eta_{reag,III.}) r_{CO} \quad (3.40)$$

– Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.41);

$$C_{CO}|_{t=0} = 0 \quad (3.41)$$

$$D_{CO} \frac{\partial C_{CO}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} C_{CO}|_{z=0^+} \quad (3.42)$$

$$\frac{\partial C_{CO}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.43)$$

– Balanço de massa do componente modelo hidrogênio (H₂);

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} + \varepsilon_g \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} = \varepsilon_g D_{H_2} \frac{\partial^2 C_{H_2}}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon_s)(\eta_{reag,I.} + \eta_{reag,II.} + \eta_{reag,III.}) r_{H_2} \quad (3.44)$$

– Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.44);

$$C_{H_2}|_{t=0} = 0 \quad (3.45)$$

$$D_{H_2} \frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} C_{H_2}|_{z=0^+} \quad (3.46)$$

$$\frac{\partial C_{H_2}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.47)$$

– Balanço de massa do componente modelo metano (CH₄);

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial t} + \varepsilon_g \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial z} = \varepsilon_g D_{CH_4} \frac{\partial^2 C_{CH_4}}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon_s)(\eta_{reag, II.}) r_{CH_4} \quad (3.48)$$

– Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.48);

$$C_{CH_4} \Big|_{t=0} = C_{CH_4,0} \quad (3.49)$$

$$D_{CH_4} \frac{\partial C_{CH_4}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} \left[C_{CH_4} \Big|_{z=0^+} - C_{CH_4,0} \right] \quad (3.50)$$

$$\frac{\partial C_{CH_4}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.51)$$

– Balanço de massa do componente modelo dióxido de carbono (CO₂);

$$\varepsilon_g \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial t} + \varepsilon_g \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} = \varepsilon_g D_{CO_2} \frac{\partial^2 C_{CO_2}}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon_s)(\eta_{reag, III.}) r_{CO_2} \quad (3.52)$$

– Condições iniciais e de contorno para a Equação (3.52);

$$C_{CO_2} \Big|_{t=0} = 0 \quad (3.53)$$

$$D_{CO_2} \frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4 Q_g}{\pi d_c^2} C_{CO_2} \Big|_{z=0^+} \quad (3.54)$$

$$\frac{\partial C_{CO_2}}{\partial z} \Big|_{z=L^+} = 0 \quad (3.55)$$

3.4. INVESTIGAÇÃO DO MÉTODO DAS LINHAS AO MODELO MATEMÁTICO PROPOSTO

As Equações dinâmicas (3.16) a (3.55) foram deduzidas a partir das leis físicas básicas de conservação de energia e massa. Estas equações formam um modelo matemático simplificado com dispersão axial que consiste de oito (8) equações diferenciais parciais (EDPs) com suas respectivas condições de iniciais e de contornos para um reator catalítico LF. Uma vez que, duas (2) destas equações têm sido desenvolvidas para descrever as evoluções das temperaturas nas fases gasosa e sólida. Por outro lado, seis (6) destas equações foram deduzidas para analisar as evoluções dos componentes modelos (reagentes e produtos) das reações químicas (I), (II) e (III) adotadas para o processo de reforma em estudo no reator catalítico (LF). As condições de contornos empregadas para cada (EDPs) são as

condições de Dankwerts. Estas condições especificam os valores das temperaturas nas fases gasosa e sólida e as concentrações dos componentes modelos em ambos contornos. A escolha das condições de contornos de Dankwerts, é justificada devido os efeitos de dispersão axial (térmica e massa) terem sido considerados nas entradas do sistema físico.

3.4.1. MÉTODO DAS LINHAS

O método das linhas (MDLs) tem sido utilizado para resolver as equações diferenciais parciais (EDPs) de (3.16) a (3.55) com discretização das derivadas parciais. Particularmente, o MDLs é bem adequado e bastante eficiente para resolver problemas de dispersão axial (Moutinho Junior, 2012). Em seguida, apresenta-se o detalhamento da aplicação do método da MDLs ao modelo matemático proposto neste trabalho.

A Equação (3.17) foi discretizada usando o MDLs, formando a seguinte (EDO).

$$\frac{dT_g}{dt} = \alpha_{4,g} (T_g)_{z+1}^t + \alpha_{5,g} (T_g)_{z-1}^t - 2\alpha_{2,g} (T_g)_z^t + \alpha_{3,g} \left[(Q_{gs})_z^t - (Q_{gw})_z^t - (S_{hog,j})_z^t \right] \quad (3.56)$$

Na qual,

$$(Q_{gs})_z^t = \varepsilon_s h_{gs} S_s \left[(T_g)_z^t - (T_s)_z^t \right] \quad (3.57)$$

$$(Q_{gw})_z^t = h_{gw} S_w \left[(T_g)_z^t - (T_w)_z^t \right] \quad (3.58)$$

$$(S_{hog,j})_z^t = \eta_I (+\Delta H_{r,I}) (S_{hog,I})_z^t + \eta_{II} (+\Delta H_{r,II}) (S_{hog,II})_z^t + \eta_{III} (-\Delta H_{r,III}) (S_{hog,III})_z^t \quad (3.59)$$

Na qual,

$$(S_{hog,I})_z^t = k'(T_g) (C_{C_7H_8})_z^t \quad (3.60)$$

$$(S_{hog,II})_z^t = 3,11 \exp \left[-\frac{15,000}{(T_g)_z^t} \right] \left\{ (C_{CH_4})_z^t (C_{H_2O})_z^t - \frac{(C_{CO})_z^t [(C_{H_2})_z^t]^2}{0,0265 \exp \left[\frac{32,900}{(T_g)_z^t} \right]} \right\} \quad (3.61)$$

$$(S_{hog,III})_z^t = 250 \exp \left[-\frac{138,000}{(T_g)_z^t} \right] \left\{ (C_{CO})_z^t (C_{H_2O})_z^t - \frac{(C_{CO_2})_z^t (C_{H_2})_z^t}{0,0265 \exp \left[\frac{3966,00}{(T_g)_z^t} \right]} \right\} \quad (3.62)$$

Na Equação (3.55) aparece os termos $(T_g)_{z+1}^t$ e $(T_g)_{z-1}^t$, usando condição de contorno (3.24) tem sido possível obter as seguinte equações.

$$(T_g)_{z+1}^t = \alpha_{7,g} (T_g)_z^t - \alpha_{8,g} \quad (3.63)$$

$$(T_g)_{z-1}^t = \alpha_{9,g} (T_g)_z^t - \alpha_{10,g} \quad (3.64)$$

As Equações (3.63) e (3.64) tem sido introduzida na Equação (3.55) para formar a seguinte equação.

$$\frac{dT_g}{dt} = \alpha_{11,g} (T_g)_z^t + \left[(Q_{gs})_z^t - (Q_{gw})_z^t + (S_{hog,j})_z^t \right] + \alpha_{12,g} \quad (3.65)$$

Dentre as Equações (3.55), (3.62), (3.63) e (3.64) estão os coeficientes alfas (α) em relação à fase gasosa. Estes coeficientes são apresentados nas Equações abaixo.

$$\alpha_{1,g} = \frac{2Q_g}{(1-\varepsilon_s)\pi\Delta z d_c^2}; \alpha_{2,g} = \frac{k_{ax,g}}{(1-\varepsilon_s)\rho_g C_{p,g}(\Delta z)^2}; \alpha_{3,g} = \frac{1}{(1-\varepsilon_s)\rho_g C_{p,g}} \quad (3.66)$$

$$\alpha_{4,g} = \alpha_{2,g} - \alpha_{1,g}; \alpha_{5,g} = \alpha_{2,g} + \alpha_{1,g}; \alpha_{6,g} = \frac{4C_{p,g}\rho_g Q_g}{(1-\varepsilon_s)k_{ax,g}\pi d_c^2}; \alpha_{7,g} = \frac{2 + \alpha_{6,g}\Delta z}{2 - \alpha_{6,g}\Delta z} \quad (3.67)$$

$$\alpha_{8,g} = \frac{2\alpha_{6,g}T_{g,0}\Delta z}{2 - \alpha_{6,g}\Delta z}; \alpha_{9,g} = \frac{2 - \alpha_{6,g}\Delta z}{2 + \alpha_{6,g}\Delta z}; \alpha_{10,g} = \frac{2\alpha_{6,g}T_{g,0}\Delta z}{2 + \alpha_{6,g}\Delta z} \quad (3.68)$$

$$\alpha_{11,g} = \alpha_{4,g}\alpha_{7,g} + \alpha_{5,g}\alpha_{9,g} - 2\alpha_{2,g}; \alpha_{12,g} = \alpha_{5,g}\alpha_{10,g} - \alpha_{4,g}\alpha_{8,g} \quad (3.69)$$

Discretização da Equação (3.26) usando o MDLs para obter uma EDO para a temperatura na fase sólida, como segue.

$$\frac{dT_s}{dt} = \alpha_{1,s} \left[(T_s)_{z+1}^t - 2(T_s)_z^t + (T_s)_{z-1}^t \right] - \alpha_{2,s} \left[(T_g)_{z+1}^t - (T_g)_{z-1}^t \right] + \alpha_{3,s} \left[(T_w)_z^t - (T_s)_z^t \right] \quad (3.70)$$

Na Equação (3.70) tem aparecido os termos $(T_g)_{z+1}^t$ e $(T_g)_{z-1}^t$. Para encontrar esses termos, recorreu-se a condição de contorno (3.29) para obter as seguintes equações:

$$(T_g)_{z+1}^t = \alpha_{5,s} (T_s)_z^t - \alpha_{6,s} \quad (3.71)$$

$$(T_g)_{z-1}^t = \alpha_{7,s} (T_s)_z^t + \alpha_{8,s} \quad (3.72)$$

As Equações (3.70) e (3.71) foram introduzidas na Equação (3.69), gerando uma nova EDO para a temperatura do sólido como:

$$\frac{dT_s}{dt} = \alpha_{9,s} (T_s)_z^t + \alpha_{2,s} (T_g)_z^t + \alpha_{3,s} (T_w)_z^t + \alpha_{10,s} \quad (3.73)$$

Entre as Equações (3.69) a (3.73) estão os coeficientes alfas (α) em relação à fase sólida. Estes coeficientes são apresentados nas Equações abaixo.

$$\alpha_{1,s} = \frac{\lambda_{ax,s}}{\rho_s C_{p,s} (\Delta z)^2}; \alpha_{2,s} = \frac{h_{gs} S_s}{\rho_s C_{p,s}}; \alpha_{3,s} = \frac{h_w S_w}{\varepsilon_s \rho_s C_{p,s}}; \alpha_{4,s} = \frac{\varepsilon_s h_{gs}}{\lambda_{ax,s}} \quad (3.74)$$

$$\alpha_{5,s} = \frac{2 + \alpha_{4,s} \Delta z}{2 - \alpha_{4,s} \Delta z}; \alpha_{6,s} = \frac{2 \alpha_{4,s} \Delta z T_{g,0}}{2 - \alpha_{4,s} \Delta z}; \alpha_{7,s} = \frac{2 - \alpha_{4,s} \Delta z}{2 + \alpha_{4,s} \Delta z} \quad (3.75)$$

$$\alpha_{8,s} = \frac{2 \alpha_{4,s} \Delta z T_{g,0}}{2 + \alpha_{4,s} \Delta z}; \alpha_{9,s} = \alpha_{1,s} (\alpha_{5,s} - 2 + \alpha_{7,s}) - (\alpha_{2,s} + \alpha_{3,s}); \alpha_{10,s} = \alpha_{1,s} (\alpha_{8,s} - \alpha_{6,s}) \quad (3.76)$$

Discretização da Equação (3.31) usando o MDLs para obter uma EDO para o componente tolueno (C_7H_8), como segue.

$$\begin{aligned} \frac{dC_{C_7H_8}}{dt} = & \beta_{1,C_7H_8} (C_{C_7H_8})_{z+1}^t + \beta_{2,C_7H_8} (C_{C_7H_8})_{z-1}^t - \beta_{3,C_7H_8} (C_{C_7H_8})_z^t + \\ & + \beta_{4,C_7H_8} (r_{C_7H_8})_z^t \end{aligned} \quad (3.77)$$

Na Equação (3.76), encontra-se os termos $(C_{C_7H_8})_{z+1}^t$ e $(C_{C_7H_8})_{z-1}^t$. Para obter esses termos, utilizou-se a condição de contorno dada pela Equação (3.33) segundo o procedimento para obter as seguintes equações.

$$(C_{C_7H_8})_{z+1}^t = \beta_{6,C_7H_8} (C_{C_7H_8})_z^t - \beta_{7,C_7H_8} \quad (3.78)$$

$$(C_{C_7H_8})_{z-1}^t = \beta_{8,C_7H_8} (C_{C_7H_8})_z^t + \beta_{9,C_7H_8} \quad (3.79)$$

As Equações (3.78) e (3.79) foram introduzidas na Equação (3.76), gerando uma nova EDO para o C_7H_8 como:

$$\frac{dC_{C_7H_8}}{dt} = \beta_{10,C_7H_8} (C_{C_7H_8})_z^t + \beta_{4,C_7H_8} (r_{C_7H_8})_z^t + \beta_{11,C_7H_8} \quad (3.80)$$

Dentre as Equações (3.76) a (3.79) estão os coeficientes betas (β) em relação ao (C_7H_8). Estes coeficientes são apresentados nas Equações como segue.

$$\beta_{1,C_7H_8} = \frac{D_{C_7H_8}}{(\Delta z)^2} - \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{2,C_7H_8} = \frac{D_{C_7H_8}}{(\Delta z)^2} + \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{3,C_7H_8} = \frac{2D_{C_7H_8}}{(\Delta z)^2} \quad (3.81)$$

$$\beta_{4,C_7H_8} = \frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g} \eta_{reag,I}; \beta_{5,C_7H_8} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2 D_{C_7H_8}}; \beta_{6,C_7H_8} = \frac{2+\beta_{5,C_7H_8} \Delta z}{2-\beta_{5,C_7H_8} \Delta z} \quad (3.82)$$

$$\beta_{7,C_7H_8} = \frac{2\beta_{5,C_7H_8} C_{C_7H_8,0}}{2-\beta_{5,C_7H_8} \Delta z}; \beta_{8,C_7H_8} = \frac{2-\beta_{5,C_7H_8} \Delta z}{2+\beta_{5,C_7H_8} \Delta z}; \beta_{9,C_7H_8} = \frac{2\beta_{5,C_7H_8} C_{C_7H_8,0}}{2+\beta_{5,C_7H_8} \Delta z} \quad (3.83)$$

$$\beta_{10,C_7H_8} = \beta_{1,C_7H_8} \beta_{6,C_7H_8} + \beta_{2,C_7H_8} - \beta_{3,C_7H_8}; \beta_{11,C_7H_8} = \beta_{2,C_7H_8} \beta_{9,C_7H_8} - \beta_{1,C_7H_8} \beta_{7,C_7H_8} \quad (3.84)$$

Discretização da Equação (3.35) usando o MDLs para obter uma EDO para o componente água (H_2O), como segue.

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = \beta_{1,H_2O} (C_{H_2O})_{z+1}^t + \beta_{2,H_2O} (C_{H_2O})_{z-1}^t - \beta_{3,H_2O} (C_{H_2O})_z^t + \beta_{4,H_2O} (r_{H_2O})_z^t \quad (3.85)$$

A Equação (3.85) contém os termos $(C_{H_2O})_{z+1}^t$ e $(C_{H_2O})_{z-1}^t$. Para encontrar estes termos, a condição de contorno exposta pela Equação (3.37) tem sido usada para obter as seguintes equações.

$$(C_{H_2O})_{z+1}^t = \beta_{6,H_2O} (C_{H_2O})_z^t - \beta_{6,H_2O} \quad (3.86)$$

$$(C_{H_2O})_{z-1}^t = \beta_{8,H_2O} (C_{H_2O})_z^t + \beta_{9,H_2O} \quad (3.87)$$

As Equações (3.86) e (3.87) foram introduzidas na Equação (3.85), gerando uma nova EDO para a H₂O como apresentada.

$$\frac{dC_{H_2O}}{dt} = \beta_{10,H_2O} (C_{H_2O})_z^t + \beta_{4,H_2O} (r_{H_2O})_z^t + \beta_{11,H_2O} \quad (3.88)$$

Dentre as Equações (3.85) a (3.88) estão os coeficientes betas (β) em relação ao (H₂O). Estes coeficientes são apresentados nas Equações abaixo.

$$\beta_{1,H_2O} = \frac{D_{H_2O}}{(\Delta z)^2} - \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{2,H_2O} = \frac{D_{H_2O}}{(\Delta z)^2} + \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{3,H_2O} = \frac{2D_{H_2O}}{(\Delta z)^2} \quad (3.89)$$

$$\beta_{4,H_2O} = \frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g} [\eta_{reag,I} + \eta_{reag,II} + \eta_{reag,III}]; \beta_{5,H_2O} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2 D_{H_2O}} \quad (3.90)$$

$$\beta_{6,H_2O} = \frac{2 + \beta_{5,H_2O} \Delta z}{2 - \beta_{5,H_2O} \Delta z}; \beta_{7,H_2O} = \frac{2 \beta_{5,H_2O} \Delta z C_{H_2O,0}}{2 - \beta_{5,H_2O} \Delta z}; \beta_{8,H_2O} = \frac{2 - \beta_{5,H_2O} \Delta z}{2 + \beta_{5,H_2O} \Delta z} \quad (3.91)$$

$$\beta_{9,H_2O} = \frac{2 \beta_{5,H_2O} \Delta z C_{H_2O,0}}{2 + \beta_{5,H_2O} \Delta z}; \beta_{10,H_2O} = \beta_{1,H_2O} \beta_{6,H_2O} + \beta_{2,H_2O} \beta_{8,H_2O} - \beta_{3,H_2O} \quad (3.92)$$

$$\beta_{11,H_2O} = \beta_{2,H_2O} \beta_{9,H_2O} - \beta_{1,H_2O} \beta_{7,H_2O} \quad (3.93)$$

Discretização da Equação (3.39) usando o MDLs para obter uma EDO para o componente monóxido de carbono (CO), como segue.

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = \beta_{1,CO} (C_{CO})_{z+1}^t + \beta_{2,CO} (C_{CO})_{z-1}^t - \beta_{3,CO} (C_{CO})_z^t + \beta_{4,CO} (r_{CO})_z^t \quad (3.94)$$

A Equação (3.94) envolve os termos $(C_{CO})_{z+1}^t$ e $(C_{CO})_{z-1}^t$. Para obter estes termos, a condição de contorno apresentada pela Equação (3.41) tem sido usada para encontrar as seguintes equações:

$$(C_{CO})_{z+1}^t = \beta_{6,CO} (C_{CO})_z^t \quad (3.95)$$

$$(C_{CO})_{z-1}^t = \beta_{7,CO} (C_{CO})_z^t \quad (3.96)$$

As Equações (3.95) e (3.96) foram introduzidas na Equação (3.93), gerando uma nova EDO para a CO como segue.

$$\frac{dC_{CO}}{dt} = \beta_{8,CO} (C_{CO})_z^t + \beta_{4,CO} (r_{CO})_z^t \quad (3.97)$$

Entre as Equações (3.94) a (3.97) estão os coeficientes betas (β) em relação ao (CO). Estes coeficientes são apresentados nas Equações abaixo.

$$\beta_{1,CO} = \frac{D_{CO}}{(\Delta z)^2} - \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{2,CO} = \frac{D_{CO}}{(\Delta z)^2} + \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{3,CO} = \frac{2D_{CO}}{(\Delta z)^2} \quad (3.98)$$

$$\beta_{4,CO} = \frac{(1-\varepsilon_z)}{\varepsilon_g} [\eta_{reag,I} + \eta_{reag,II} + \eta_{reag,III}]; \beta_{5,CO} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2 D_{CO}} \quad (3.99)$$

$$\beta_{6,CO} = \frac{2+\beta_{5,CO} \Delta z}{2-\beta_{5,CO} \Delta z}; \beta_{7,CO} = \frac{2-\beta_{5,CO} \Delta z}{2+\beta_{5,CO} \Delta z}; \beta_{8,CO} = \beta_{1,CO} \beta_{6,CO} + \beta_{2,CO} \beta_{7,CO} - \beta_{3,CO} \quad (3.100)$$

Discretização da Equação (3.43) usando o MDLs para encontrar uma EDO para o componente hidrogênio (H2) como segue.

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = \beta_{1,H_2} (C_{H_2})_{z+1}^t + \beta_{2,H_2} (C_{H_2})_{z-1}^t - \beta_{3,H_2} (C_{H_2})_z^t + \beta_{4,H_2} (r_{H_2})_z^t \quad (3.101)$$

A Equação (3.101) envolve os termos $(C_{H_2})_{z+1}^t$ e $(C_{H_2})_{z-1}^t$. Para obter estes termos, a condição de contorno apresentada pela Equação (3.45) foi usada para computar as seguintes equações:

$$(C_{H_2})_{z+1}^t = \beta_{6,H_2} (C_{H_2})_z^t \quad (3.102)$$

$$(C_{H_2})_{z-1}^t = \beta_{7,H_2} (C_{H_2})_z^t \quad (3.103)$$

As Equações (3.102) e (3.103) foram introduzidas na Equação (3.101), gerando uma nova EDO para a H2 como:

$$\frac{dC_{H_2}}{dt} = \beta_{8,H_2} (C_{H_2})_z^t + \beta_{4,H_2} (r_{H_2})_z^t \quad (3.104)$$

Dentre as Equações (3.101) a (3.104) estão os coeficientes betas (β) em relação ao (H_2). Estes coeficientes são apresentados nas Equações como segue.

$$\beta_{1,H_2} = \frac{D_{H_2}}{(\Delta z)^2} - \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{2,H_2} = \frac{D_{H_2}}{(\Delta z)^2} + \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{3,H_2} = \frac{2D_{H_2}}{(\Delta z)^2} \quad (3.105)$$

$$\beta_{4,H_2} = \frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g} [\eta_{reag,I} + \eta_{reag,II} + \eta_{reag,III}]; \beta_{5,H_2} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2 D_{H_2}} \quad (3.106)$$

$$\beta_{6,H_2} = \frac{2 + \beta_{5,H_2} \Delta z}{2 - \beta_{5,H_2} \Delta z}; \beta_{7,H_2} = \frac{2 - \beta_{5,H_2} \Delta z}{2 + \beta_{5,H_2} \Delta z}; \beta_{8,H_2} = \beta_{1,H_2} \beta_{6,H_2} + \beta_{2,H_2} \beta_{7,H_2} - \beta_{3,H_2} \quad (3.107)$$

Discretização da Equação (3.47) usando o MDLs para encontrar uma EDO para o componente metano (CH_4) como segue.

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = \beta_{1,CH_4} (C_{CH_4})_{z+1}^t + \beta_{2,CH_4} (C_{CH_4})_{z-1}^t - \beta_{3,CH_4} (C_{CH_4})_z^t + \beta_{4,CH_4} (r_{CH_4})_z^t \quad (3.108)$$

Na Equação (3.108), encontra-se os termos $(C_{CH_4})_{z+1}^t$ e $(C_{CH_4})_{z-1}^t$. Para obter estes termos, a condição de contorno apresentada pela Equação (3.49) foi usada para encontrar as seguintes equações:

$$(C_{CH_4})_{z+1}^t = \beta_{6,CH_4} (C_{CH_4})_z^t - \beta_{7,CH_4} \quad (3.109)$$

$$(C_{CH_4})_{z-1}^t = \beta_{8,CH_4} (C_{CH_4})_z^t + \beta_{9,CH_4} \quad (3.110)$$

As Equações (3.108) e (3.109) foram introduzidas na Equação (3.107), gerando uma nova EDO para o CH_4 como segue:

$$\frac{dC_{CH_4}}{dt} = \beta_{10,CH_4} (C_{CH_4})_z^t + \beta_{4,CH_4} (r_{CH_4})_z^t + \beta_{11,CH_4} \quad (3.111)$$

Entre as Equações (3.108) a (3.111) estão os coeficientes betas (β) em relação ao (CH_4). Estes coeficientes são apresentados nas Equações abaixo.

$$\beta_{1,CH_4} = \frac{D_{CH_4}}{(\Delta z)^2} - \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{2,CH_4} = \frac{D_{CH_4}}{(\Delta z)^2} + \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{3,CH_4} = \frac{2D_{CH_4}}{(\Delta z)^2} \quad (3.112)$$

$$\beta_{4,CH_4} = \frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g} \eta_{reg,II}; \beta_{5,CH_4} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2 D_{CH_4}}; \beta_{6,CH_4} = \frac{2 + \beta_{5,CH_4} \Delta z}{2 - \beta_{5,CH_4} \Delta z} \quad (3.113)$$

$$\beta_{7,CH_4} = \frac{2\beta_{5,CH_4} \Delta z C_{CH_4,0}}{2 - \beta_{5,CH_4} \Delta z}; \beta_{8,CH_4} = \frac{2 - \beta_{5,CH_4} \Delta z}{2 + \beta_{5,CH_4} \Delta z}; \beta_{9,CH_4} = \frac{2\beta_{5,CH_4} \Delta z C_{CH_4,0}}{2 + \beta_{5,CH_4} \Delta z} \quad (3.114)$$

$$\beta_{10,CH_4} = \beta_{1,CH_4} \beta_{6,CH_4} + \beta_{2,CH_4} \beta_{8,CH_4} - \beta_{3,CH_4}; \beta_{11,CH_4} = \beta_{2,CH_4} \beta_{9,CH_4} - \beta_{1,CH_4} \beta_{7,CH_4} \quad (3.115)$$

Discretização da Equação (3.52) usando o MDLs para obter uma EDO para o componente dióxido de carbono (CO₂) como segue

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = \beta_{1,CO_2} (C_{CO_2})_{z+1}^t + \beta_{2,CO_2} (C_{CO_2})_{z-1}^t - \beta_{3,CO_2} (C_{CO_2})_z^t + \beta_{4,CO_2} (r_{CO_2})_z^t \quad (3.116)$$

Na Equação (3.116), encontra-se os termos $(C_{CO_2})_{z+1}^t$ e $(C_{CO_2})_{z-1}^t$. Para encontrar estes termos, a condição de contorno apresentada pela Equação (3.53) foi usada para obter as seguintes equações:

$$(C_{CO_2})_{z+1}^t = \beta_{6,CO_2} (C_{CO_2})_z^t \quad (3.117)$$

$$(C_{CO_2})_{z-1}^t = \beta_{7,CO_2} (C_{CO_2})_z^t \quad (3.118)$$

As Equações (3.117) e (3.118) têm sido introduzidas na Equação (3.115), gerando uma nova EDO para o CO₂ como segue:

$$\frac{dC_{CO_2}}{dt} = \beta_{8,CO_2} (C_{CO_2})_z^t + \beta_{4,CO_2} (r_{CO_2})_z^t \quad (3.119)$$

Dentre as Equações (3.116) a (3.119) estão os coeficientes betas (β) em relação ao (CO₂). Estes coeficientes são apresentados nas Equações como segue.

$$\beta_{1,CO_2} = \frac{D_{CO_2}}{(\Delta z)^2} - \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{2,CO_2} = \frac{D_{CO_2}}{(\Delta z)^2} + \frac{2Q_g}{\pi d_c^2 \Delta z}; \beta_{3,CO_2} = \frac{2D_{CO_2}}{(\Delta z)^2} \quad (3.120)$$

$$\beta_{4,CO_2} = \frac{(1-\varepsilon_s)}{\varepsilon_g} \eta_{reag,III}; \beta_{5,CO_2} = \frac{4Q_g}{\pi d_c^2 D_{CO_2}}; \beta_{6,CO_2} = \frac{2+\beta_{5,CO_2} \Delta z}{2-\beta_{5,CO_2} \Delta z} \quad (3.121)$$

$$\beta_{7,CO_2} = \frac{2-\beta_{5,CO_2} \Delta z}{2+\beta_{5,CO_2} \Delta z}; \beta_{8,CO_2} = \beta_{1,CO_2} \beta_{6,CO_2} + \beta_{2,CO_2} \beta_{7,CO_2} - \beta_{3,CO_2} \quad (3.122)$$

O sistema de EDOs formados pelas Equações (3.64), (3.72), (3.79), (3.87), (3.96), (3.103), (3.110) e (3.118) foram resolvidos usando o método de Runge- Kutta Gill segundo Moutinho Junior (2012).

CAPÍTULO 4

4.1. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O modelo matemático (Equações 3.1 a 3.54) desenvolvido para o reator catalítico de LF conduziu a resultados do comportamento das variáveis de processo deste reator. O modelo foi desenvolvido para analisar a temperatura da fase gasosa (T_g) e temperatura da fase sólida (T_s) bem como as concentrações molares para as espécies químicas C_7H_8 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 e CO_2 . O modelo proposto para este trabalho serviu para analisar a evolução das temperaturas e das espécies químicas em relação a variável temporal (t) do catalítico de LF na saída deste reator. Foi também usado um estudo de sensibilidade usando a razão molar definida como segue:

$$\varphi_m = \frac{(C_{H_2O})_{entrada}}{(C_{C_7H_8})_{entrada} + (C_{CH_4})_{entrada} + (C_{CO})_{entrada}} \quad (4.1)$$

Além disso, também foi verificado o rendimento (η) de CO e H_2 segundo a seguinte Equação abaixo.

$$\eta_{H_2} = \frac{(C_{H_2})_{Saída}}{11(C_{C_7H_8})_{Entrada}} \quad (4.2)$$

$$\eta_{CO} = \frac{(C_{CO})_{Saída}}{7(C_{C_7H_8})_{Entrada}} \quad (4.3)$$

Na simulação das variáveis do processo em estudo, o código computacional foi alimentado com os parâmetros apresentados na Tabela (4.1). Nesta Tabela, mostram-se os parâmetros operacionais na região de reação do reator catalítico de LF, os coeficientes de transferência de massa e calor e as propriedades físicas da fase gasosa. Os parâmetros da Tabela (4.1) têm sido admitidos como valores fixos.

Tabela 4.1: Valores de entrada das condições de operações, propriedades das fases gasosa e sólida usados na simulação (Silva, 2012a,b; Zhao et al, 2010; Yao et al., 2007)

Categorias	Propriedades	Valores Numéricos
Condições de Operações	Temp. inicial do gás ($T_{g,0}$), °C	400
	Temp. inicial no sólido ($T_{s,0}$), °C	400
	Temp. inicial interna da parede (T_w), °C	400
	Pressão (P), atm	1,01
	Vazão de gás (Q_g), $m^3 s^{-1}$	$2,367 \times 10^{-2}$
	Vazão de vapor de água (Q_v), $m^3 s^{-1}$	$2,56 \times 10^{-4}$
	Conc. inicial do C_7H_8 ($C_{C_7H_8,0}$), $kg m^{-3}$	0,145
	Conc. inicial do H_2O ($C_{H_2O,0}$), $kg m^{-3}$	0,052
	Conc. inicial do CO ($C_{CO,0}$), $kg m^{-3}$	0,000
	Conc. inicial do H_2 ($C_{H_2,0}$), $kg m^{-3}$	0,000
	Conc. inicial do CH_4 ($C_{CH_4,0}$), $kg m^{-3}$	0,100
	Conc. inicial do CO_2 ($C_{CO_2,0}$), $kg m^{-3}$	0,000
	Diâmetro do reator catalítico (d_r), m	0,032
Propriedades da Fase Gasosa	Fração de vazio da fase gasosa (ϵ_g), (-)	0,360
	Capacidade calorífica da fase gasosa na pressão constante ($C_{p,g}$), $J kg^{-1} K^{-1}$	$2,101 \times 10^3$
	Densidade da fase gasosa (ρ_g), $kg m^{-3}$	0,0756
	Condutividade térmica axial da fase gasosa ($k_{ax,g}$), $W m^{-1} K^{-1}$	$3,467 \times 10^{-2}$
	Coeficiente de transferência de calor convectivo gás-sólido (h_{gs}), $W m^{-2} K^{-1}$	$5,954 \times 10^2$
	Área específica gás-sólido por unidade de volume do reator catalítico LF (S_s), m^{-1}	$2,572 \times 10^3$
	Coeficiente de transferência convectivo gás-parede, (h_{gw}), $W m^{-2} K^{-1}$	$2,001 \times 10^2$
	Área específica da parede (S_w), m^{-1}	$1,210 \times 10^2$

Tabela 4.1: Valores de entrada das condições de operações, propriedades das fases gasosa e sólida usados na simulação (continuação)

	Coeficiente de difusão do C_7H_8 ($D_{C_7H_8,0}$)	$1,571 \times 10^{-5}$
	Coeficiente de difusão da H_2O (D_{H_2O}), m^2s^{-1}	$2,113 \times 10^{-5}$
	Coeficiente de difusão do CO (D_{CO}), m^2s^{-1}	$1,567 \times 10^{-5}$
	Coeficiente de difusão do H_2 (D_{H_2}), m^2s^{-1}	$6,915 \times 10^{-6}$
	Coeficiente de difusão do CH_4 (D_{CH_4}), m^2s^{-1}	$3,337 \times 10^{-5}$
	Coeficiente de difusão para CO_2 (D_{CO_2}), m^2s^{-1}	$8,987 \times 10^{-6}$
Propriedades da Fase Sólida	Fração de vazio da fase sólida (ϵ_s), (-)	0,61
	Capacidade calorífica do carvão na pressão constante ($C_{p,s}$), $J\ kg^{-1}\ K^{-1}$	$2,001 \times 10^3$
	Densidade da fase sólida (ρ_s), $kg\ m^{-3}$	$1,250 \times 10^3$
	Condutividade térmica axial da fase sólida ($\lambda_{ax,s}$), $W\ m^{-1}\ K^{-1}$	$7,13 \times 10^2$
	Diâmetro da partícula sólida (d_p), m	0,00046
Calor de Reações e Fator de Efetividade	Calor de reação para reação (I) $\Delta H_{r,I}$ (850°C), $kJ\ mol^{-1}$	$+ 639,291 \times 10^3$
	Calor de reação para reação (II) $\Delta H_{r,II}$ (850°C), $kJ\ mol^{-1}$	$+ 206.191 \times 10^3$
	Calor de reação para reação (III) $\Delta H_{r,III}$ (850°C), $kJ\ mol^{-1}$	$- 89.231 \times 10 \times 10^3$
	Fator de efetividade da reação (η_I)	0,067
	Fator de efetividade da reação (η_{II})	0,073
	Fator de efetividade da reação (η_{III})	0,73

A Figura (3.1) mostra as taxas líquidas de cada espécie química em relação a variável temporal na saída do reator catalítico de LF. As taxas líquidas r_{H_2} , r_{CO} , e r_{CO_2} relataram um crescimento entre 0,00 seg. a 100 seg. devido ao aumento da produção das espécies químicas H_2 , CO e CO_2 a 800oC. As taxas líquidas $r_{C_7H_8}$, r_{CH_4} e r_{H_2O} sofrem decrescimento por causa do consumo das espécies químicas C_7H_8 , CH_4 e H_2O a 800oC.

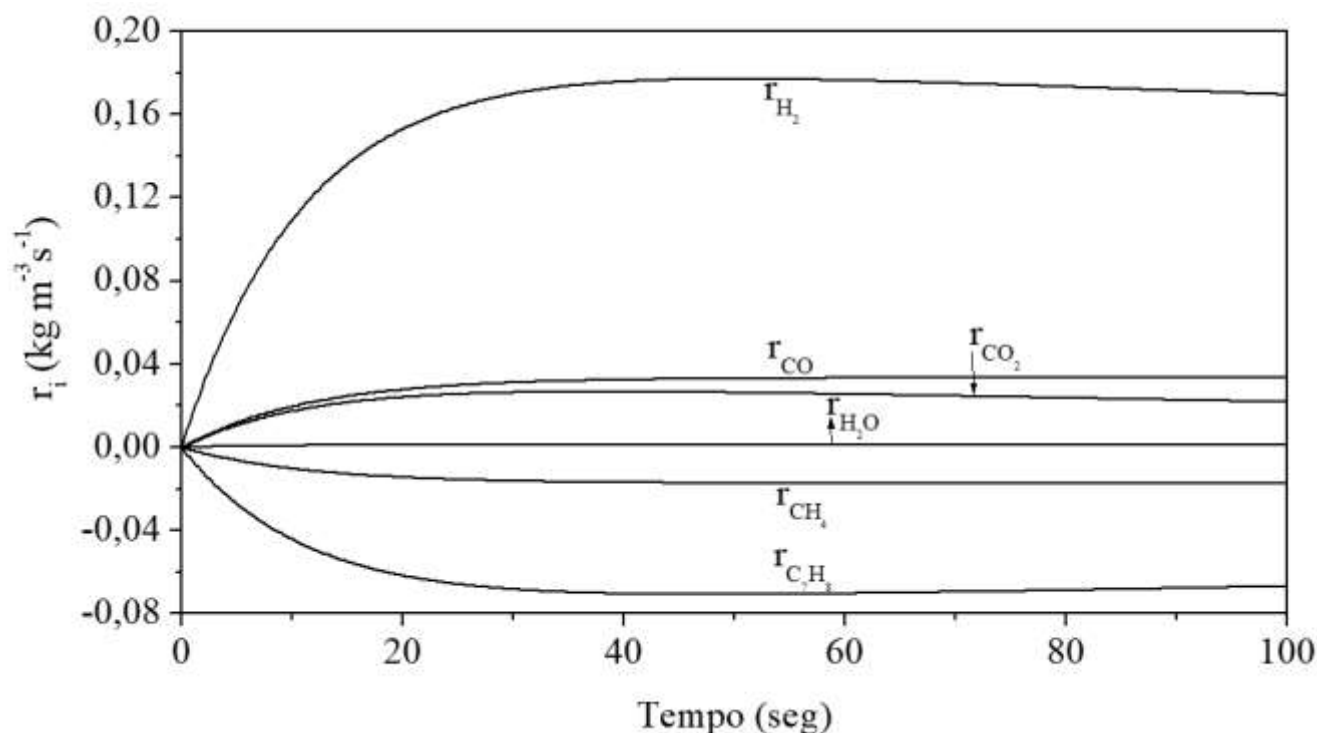


Figura 4.1: Perfis das taxas líquidas para as espécies químicas C7H8, H2O, CO, H2, CH4, e CO2 versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF: $z = 1m$, $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} m^3 s^{-1}$, $Q_v = 2,561 \times 10^{-2} m^3 s^{-1}$, $T_{g,0} = 400^\circ C$ e $T_{s,0} = 400^\circ C$

$^{-2} m^3 s^{-1}$, $Q_v = 2,561 \times 10^{-2} m^3 s^{-1}$, $T_{g,0} = 400^\circ C$ e $T_{s,0} = 400^\circ C$

Em comparação com os resultados experimentais obtidos por Zhao et al. (2010), a Tabela (3.1) aborda uma análise comparativa destes resultados experimentais determinados Zhao et al. (2010) e os resultados otimizados com variação de temperaturas de 750oC-900oC utilizando um intervalo de temperatura de 50oC e uma razão molar (ϕ_m) de 2,0.

Tabela 4.2: Efeito da Temperatura sobre a Produção de Gases da Reforma a Vapor do Tolueno

Temp.(°C)	Comparação das Concentrações dos Gases (H ₂ , CO e CO ₂)					
	(H ₂) ^{Exp}	(H ₂) ^{Teor}	(CO) ^{Exp.}	(CO) ^{Teor}	(CO ₂) ^{Exp}	(CO ₂) ^{Teor}
750°C	0,6624	0,6634	0,1758	0,1742	0,1618	0,1628
800°C	0,6627	0,6624	0,2166	0,2106	0,1207	0,1223
850°C	0,6562	0,6545	0,2324	0,2305	0,1114	0,1135
900°C	0,6558	0,6564	0,2337	0,2322	0,1104	0,1092

Na Figura (3.1), mostra-se os ajustes comparativos de dados experimentais da literatura e dados otimizados do presente trabalho conforme os resultados apresentados na Tabela (4.1). A comparação mostra um bom ajuste dos experimentais e otimizados para os gases H2, CO e CO2. Nas Figuras (4.3a

- 4.3d), apresentam-se uma demonstração da evolução do H₂ nas temperaturas (750oC, 800oC, 850oC e 900oC) até atingir o valor otimizado nas respectivas temperaturas. Nestas Figuras, pode-se observar que em $\pm 600\text{oC}$ já caracteriza o valor otimizado, no entanto, tem sido necessário prolongar até as temperaturas (750oC, 800oC, 850oC e 900oC) para comparar com os resultados experimentais. Para este caso, os valores ficam $\pm$ constantes (0,6634-0,6564) em cada temperatura como relata a Figura (3.1). Nas Figuras (4.3e - 4.3h), mostram-se à apresentação da evolução do CO nas temperaturas (750oC, 800oC, 850oC e 900oC) até atingir o valor otimizado nas respectivas temperaturas. Neste caso, observa-se que os valores sofreram otimizados um aumento (0,1742-0,2337) com cada temperatura como mostra a Figura (4.1). Nas Figuras (4.3i - 4.3l), relatam-se as evoluções do CO₂ nas temperaturas (750oC, 800oC, 850oC e 900oC) até atingir o valor otimizado nas respectivas temperaturas. Para este caso, mostra-se que os valores otimizados uma diminuição (0,1628-0,1092) para cada temperatura conforme a Figura (4.1).

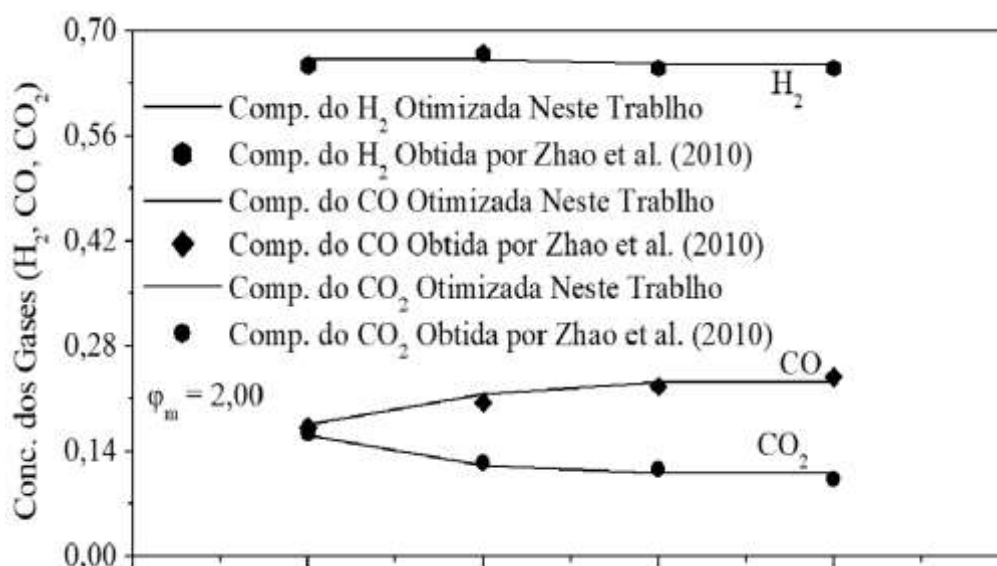


Figura 4.2: Comparação entre dados experimentais de Zhao et al. (2010) e os resultados deste trabalho otimizados para quatros temperaturas com $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $Q_v = 2,561 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

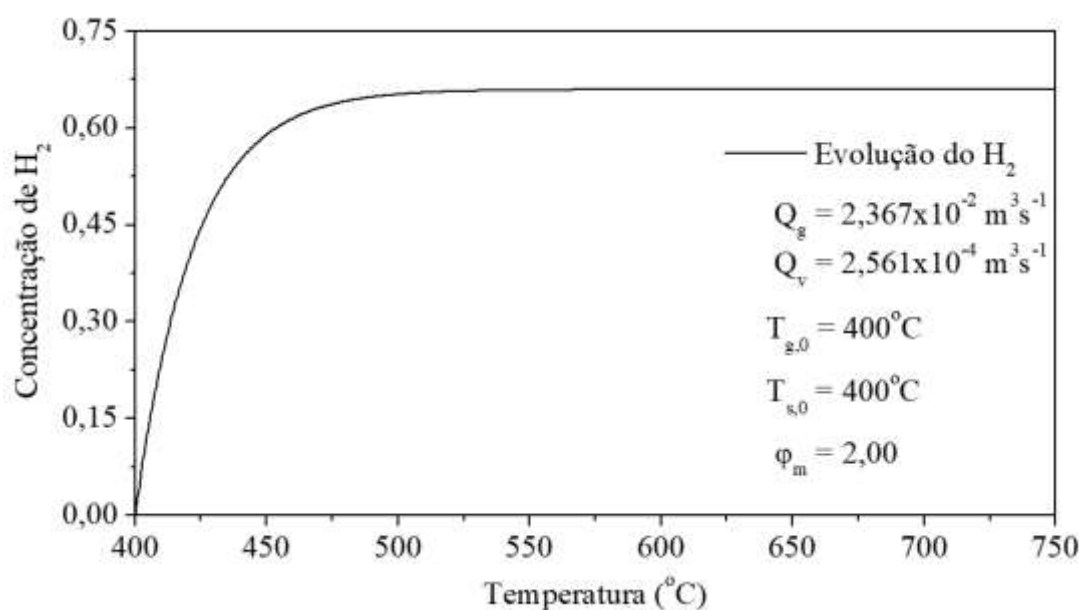


Figura 4.3a: Evolução da concentração de H_2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 750oC em um t = 6 seg de CPU.

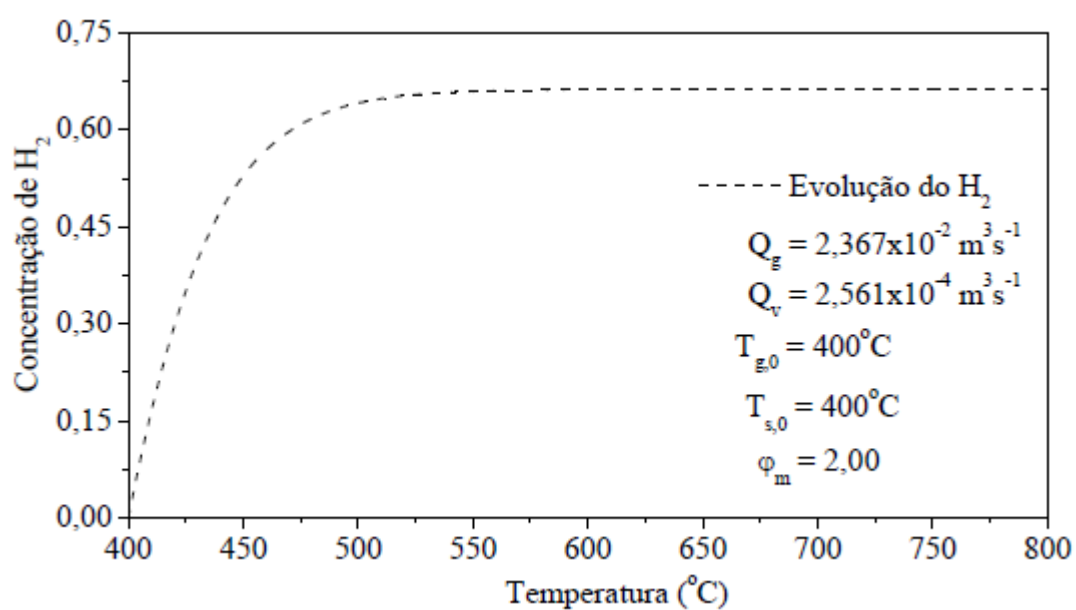


Figura 4.3b: Evolução da concentração de H_2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 800oC em um t = 6 seg de CPU.

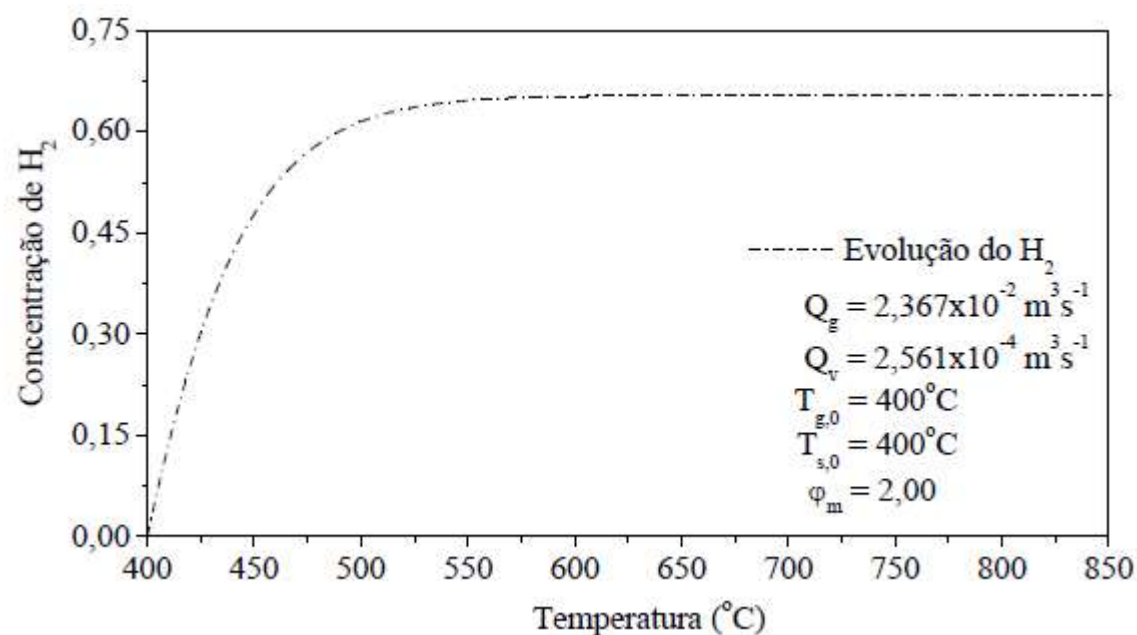


Figura 4.3c: Evolução da concentração de H_2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 850°C em um $t = 6$ seg de CPU.

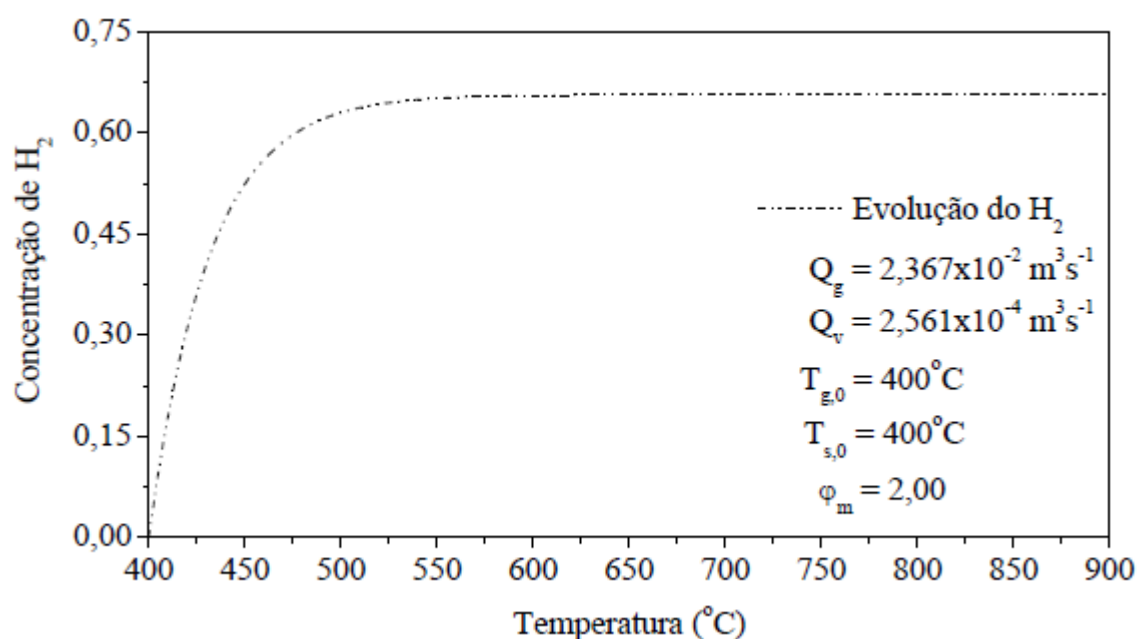


Figura 4.3d: Evolução da concentração de H_2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900°C em um $t = 6$ seg de CPU.

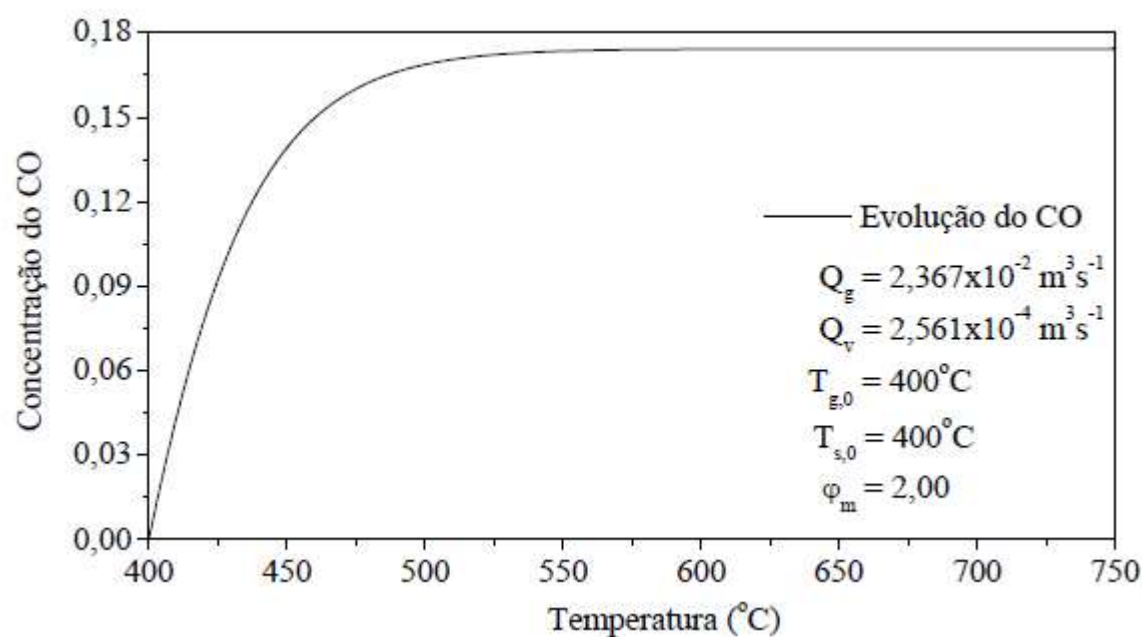


Figura - 4.3e: Evolução da concentração de CO na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.

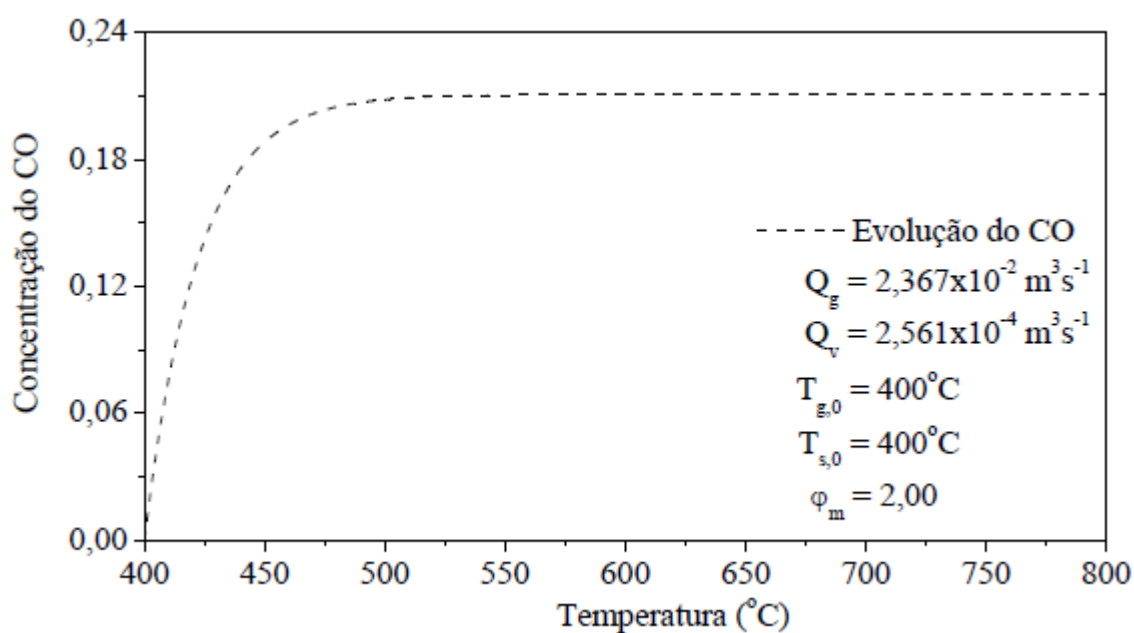


Figura 4.3f: Evolução da concentração de CO na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.

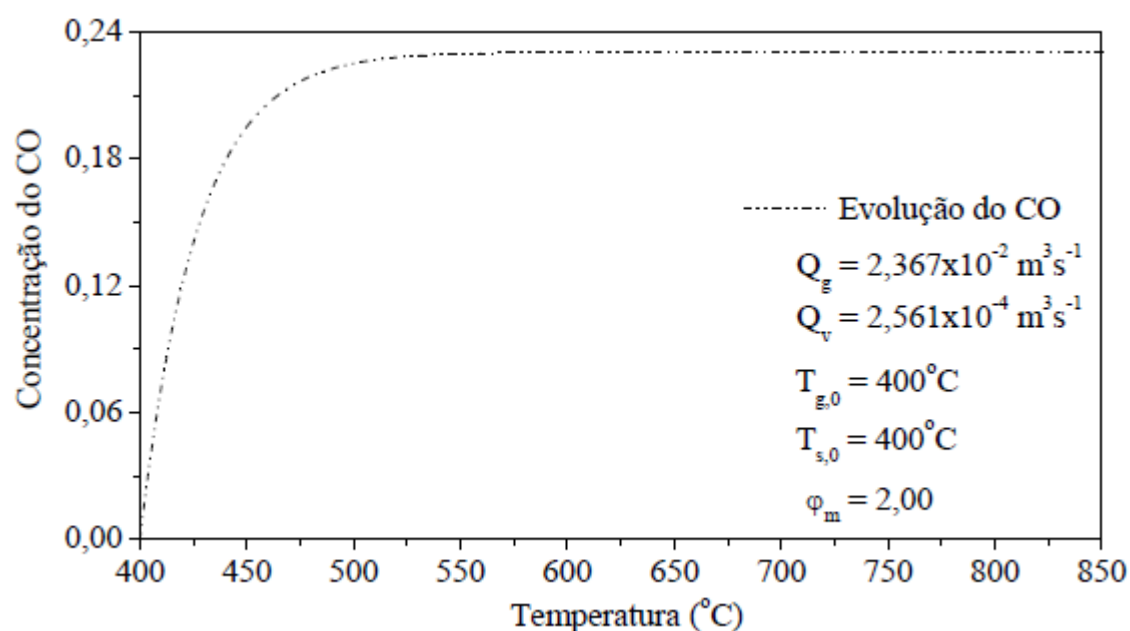


Figura 4.3g: Evolução da concentração de CO na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg. de CPU.

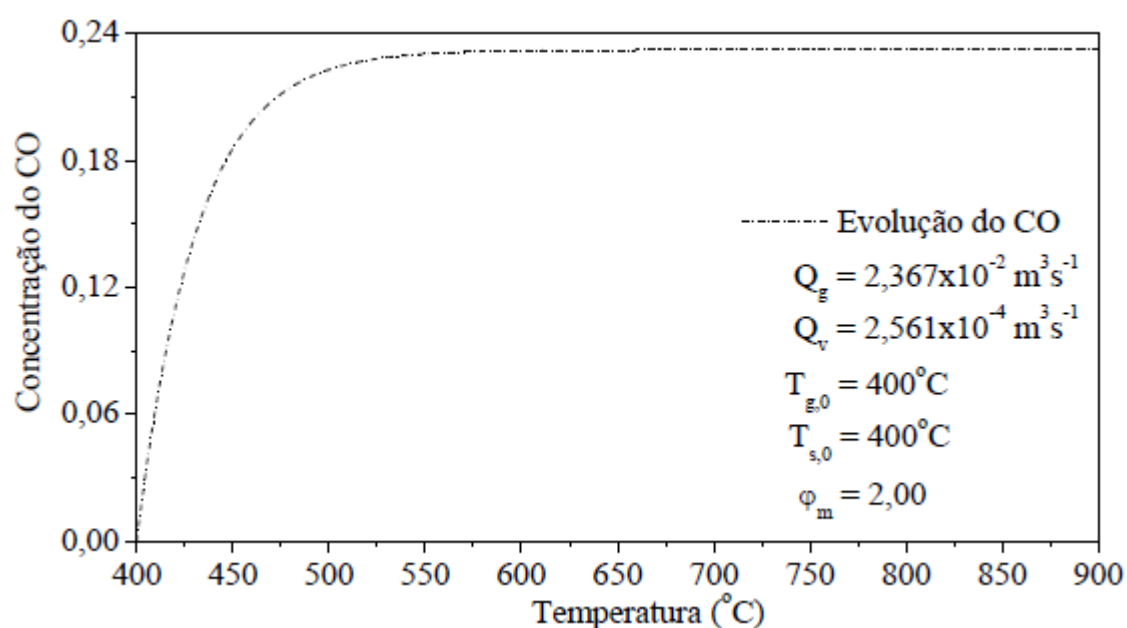


Figura 4.3h: Evolução da concentração de CO na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.

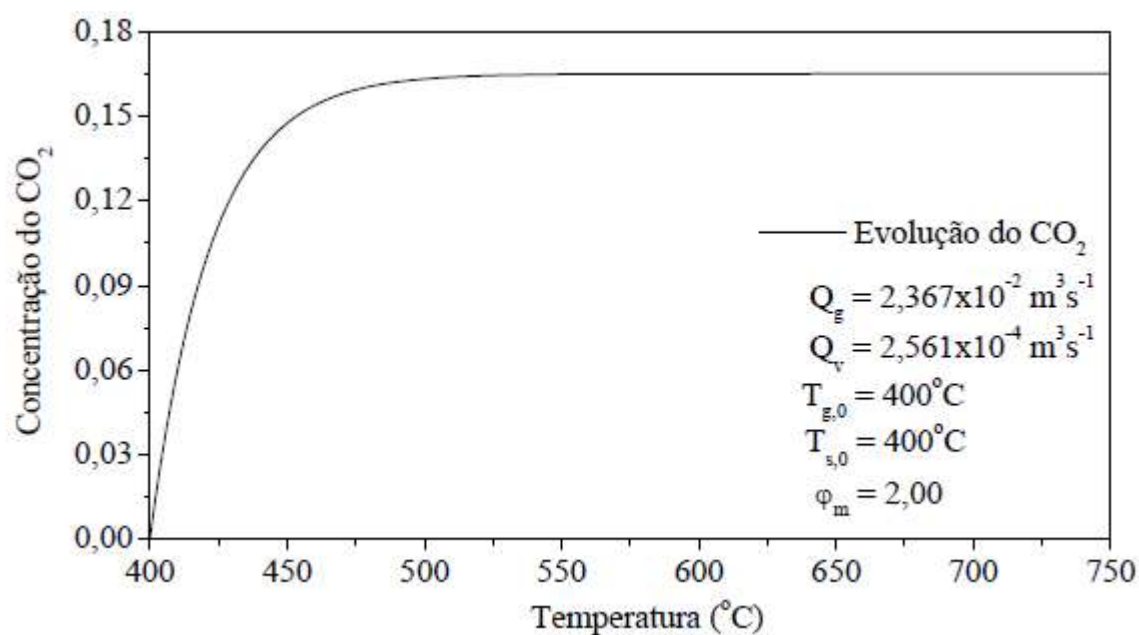


Figura 4.3i: Evolução da concentração de CO₂ na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.

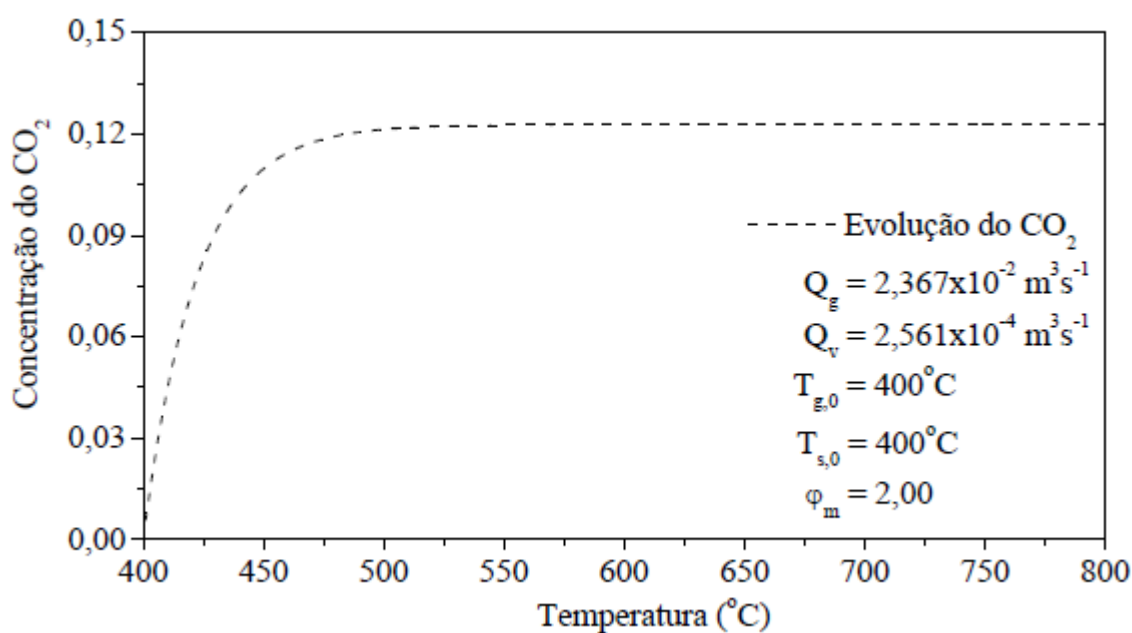


Figura 4.3j: Evolução da concentração de CO₂ na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.

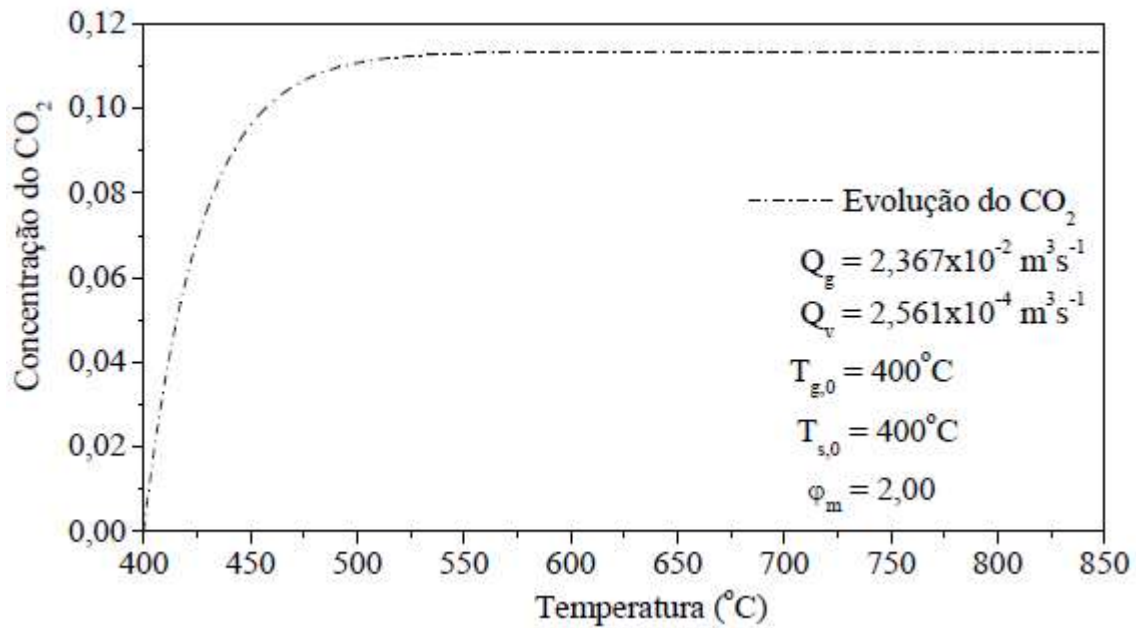


Figura 4.3k: Evolução da concentração de CO2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.

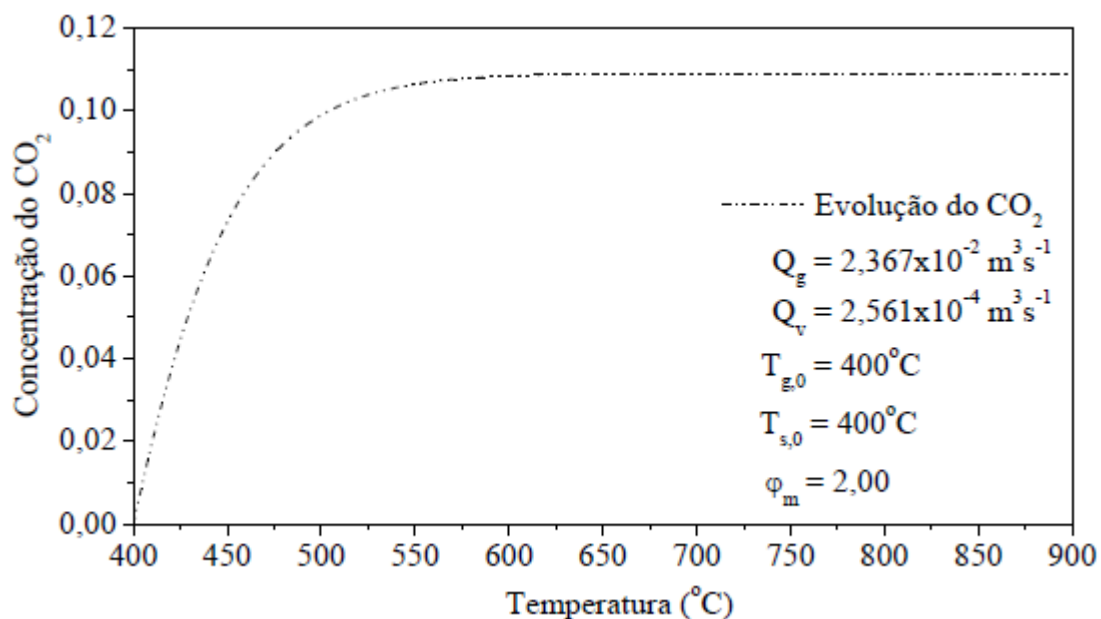


Figura 4.3l: Evolução da concentração de CO2 na saída do reator catalítico do LF até atingir seu valor otimizado em 900oC em um t = 6 seg de CPU.

A Figura (4.4) mostra a evolução das temperaturas (T_g e T_s) para as fases gasosa e sólida em relação a variável temporal na saída do reator catalítico de LF. Depois $\Delta 100$ seg as temperaturas das duas fases atingem o estado estacionário. A temperatura do gás excedeu a temperatura do sólido em consequência das reações de homogêneas. Na Figura (4.5), apresenta uma demonstração da evolução

da temperatura da fase gasosa (T_g) com a temperatura inicial ($T_{g,0}$) usando uma variação de temperatura ($\Delta T = 750^\circ\text{C}$) e uma razão molar ($\Delta m = 3,12$). Também, observa-se que a temperatura da fase gasosa aumenta à medida que aumenta $T_{g,0}$. A Figura (4.6) relata uma apresentação da evolução da temperatura da fase sólida (T_s) com a temperatura inicial ($T_{g,0}$) usando uma variação de temperatura ($\Delta T = 750^\circ\text{C}$) e uma razão molar ($\phi_m = 3,12$). A temperatura da fase sólida também aumenta à medida que aumenta $T_{g,0}$, apresentando perfis mais suaves devido a falta ocorrência de reações heterogêneas na fase sólida.

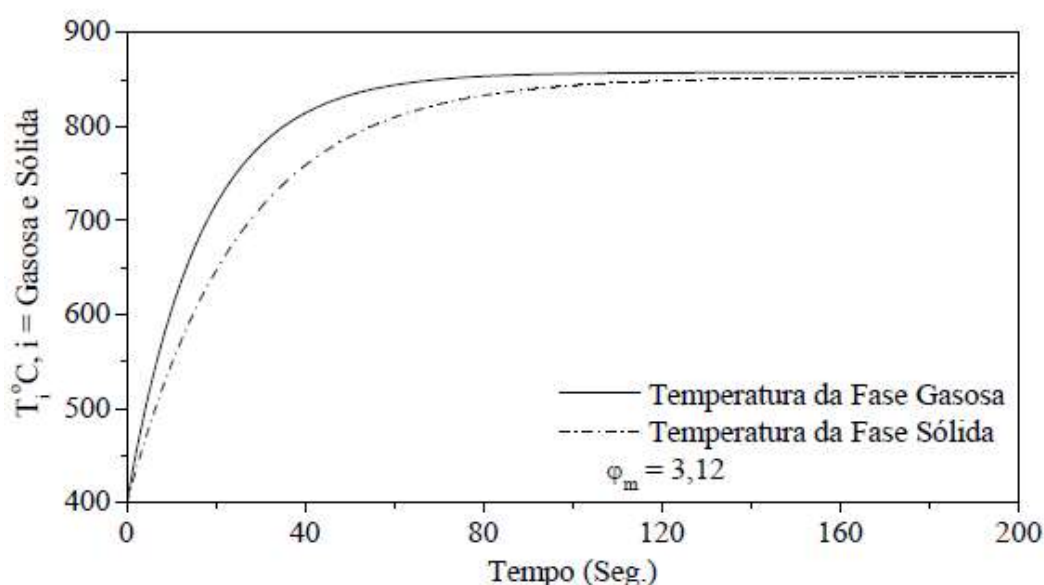


Figura 4.4: Perfis de temperaturas para as fases gasosa e sólida nas seguintes condições: $z = 1$ m, $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $T_g = 400^\circ\text{C}$, $T_s = 400^\circ\text{C}$ e em um $t = 8$ seg de CPU.

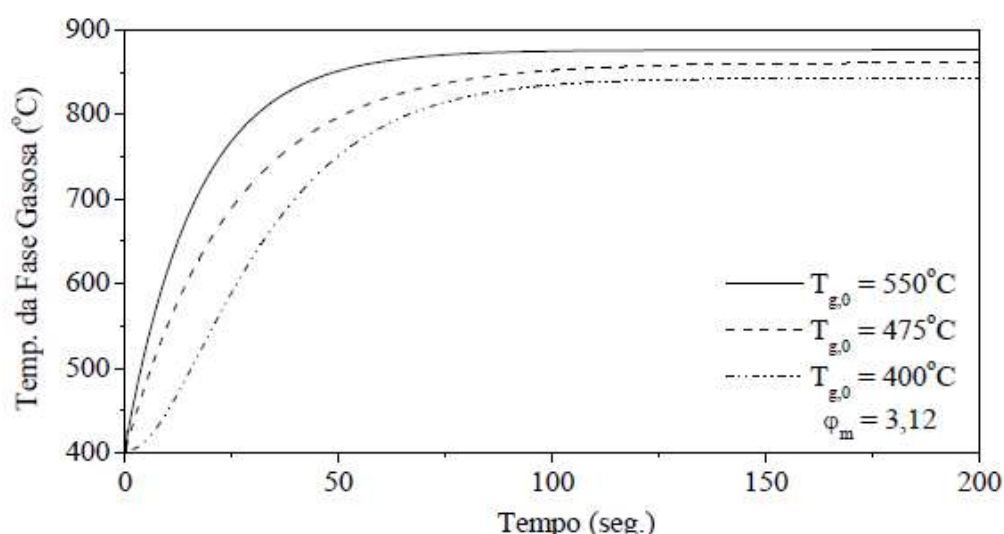


Figura 4.5: Perfis da temperatura da fase gasosa para diferentes $T_{g,0}$ nas seguintes condições: $z = 1$ m, $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $T_g = 400^\circ\text{C}$, $T_s = 400^\circ\text{C}$ e em um $t = 8$ seg de CPU.

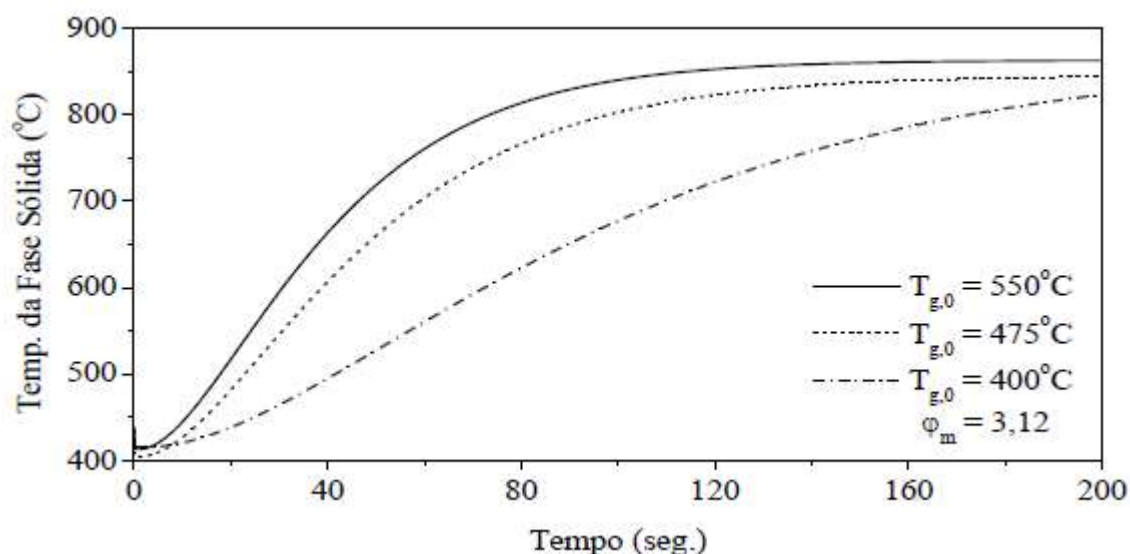


Figura 4.6: Perfis da temperatura da fase sólida para diferentes $T_{g,0}$ nas seguintes condições: $z = 1 \text{ m}$, $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $T_g = 400^{\circ}\text{C}$, $T_s = 400^{\circ}\text{C}$ e em um $t = 8 \text{ seg}$ de CPU.

A Figura (4.7) relata os perfis de C_7H_8 , H_2O , CO , H_2 , CH_4 , e CO_2 versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF. As espécies químicas CO , CO_2 e H_2 são produzidas a partir dos valores iniciais de $\text{CCO} = 0,00$, $\text{CH}_2 = 0,00$ e $\text{CCO}_2 = 0,00$ até alcançar um valor máximo nas condições de operação adotadas, enquanto as espécies químicas C_7H_8 , H_2O e CH_4 foram consumidas desde os valores iniciais $Y_{\text{C}_7\text{H}_8} = 0,148$, $Y_{\text{H}_2\text{O}} = 0,052$ e $Y_{\text{CH}_4} = 0,101$. As espécies químicas H_2 e CO em $\pm 80 \text{ seg.}$ atingiram o estado estacionário, enquanto a espécie química CO_2 atingiu um valor máximo e em seguida decresce atingindo um estado estacionário em $\pm 70 \text{ seg.}$ Quanto às espécies químicas C_7H_8 , H_2O e CH_4 , observa-se que elas foram totalmente entre (40-60) seg. A Figura (4.8) relata a evolução do rendimento (η_{H_2}) da espécie H_2 versus a variável temporal usando a variação do ϕ_m de (4,8-1,9). Nesta Figura, verifica-se um aumento de η_{H_2} com o aumento de ϕ_m . A Figura (4.9) demonstra a evolução do rendimento (η_{CO}) da espécie CO versus a variável temporal usando a variação do ϕ_m de (4,8-1,9). Esta Figura relata também um aumento de η_{CO} com o aumento de ϕ_m , produzindo valores maiores do η_{H_2} .

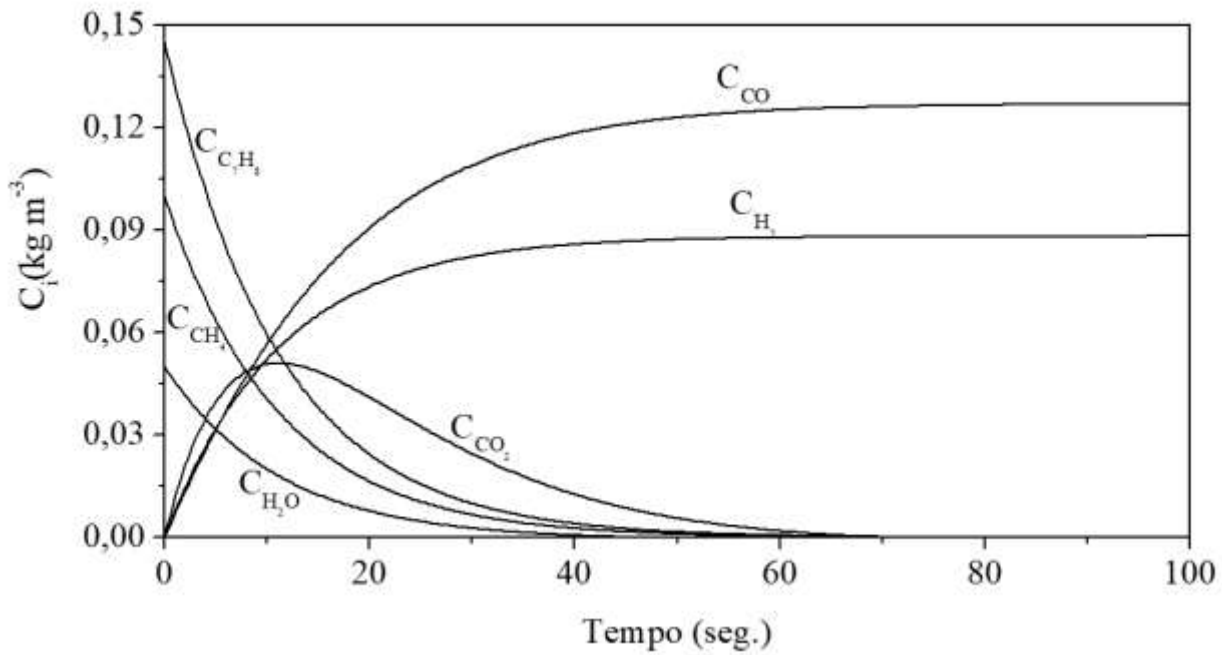


Figura 4.7: Perfis das concentrações das espécies químicas H₂, CO e CO₂, C₇H₈, CH₄ e H₂O versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF nas seguintes condições: $z = 1 \text{ m}$, $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $T_g = 400^\circ\text{C}$, $T_s = 400^\circ\text{C}$ e em um $t = 8 \text{ seg}$ de CPU

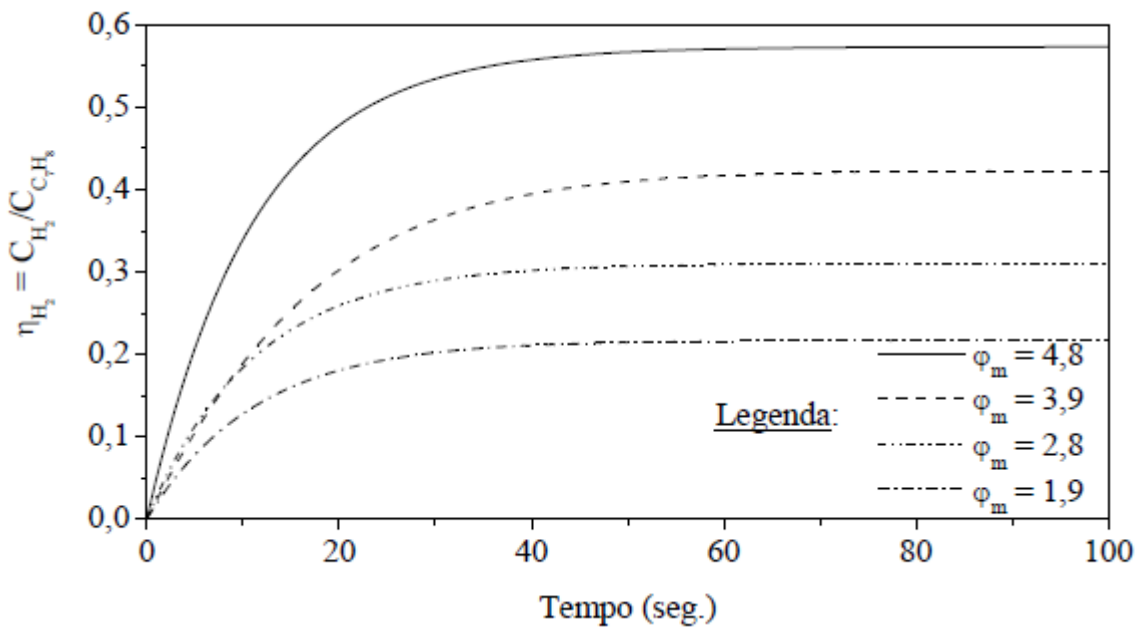


Figura 4.8: Perfis do rendimento do H₂ versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF nas seguintes condições: $z = 1 \text{ m}$, ($\phi_m = 4,8-1,9$), $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $T_g = 400^\circ\text{C}$, $T_s = 400^\circ\text{C}$ e em um $t = 8 \text{ seg}$ de CPU.

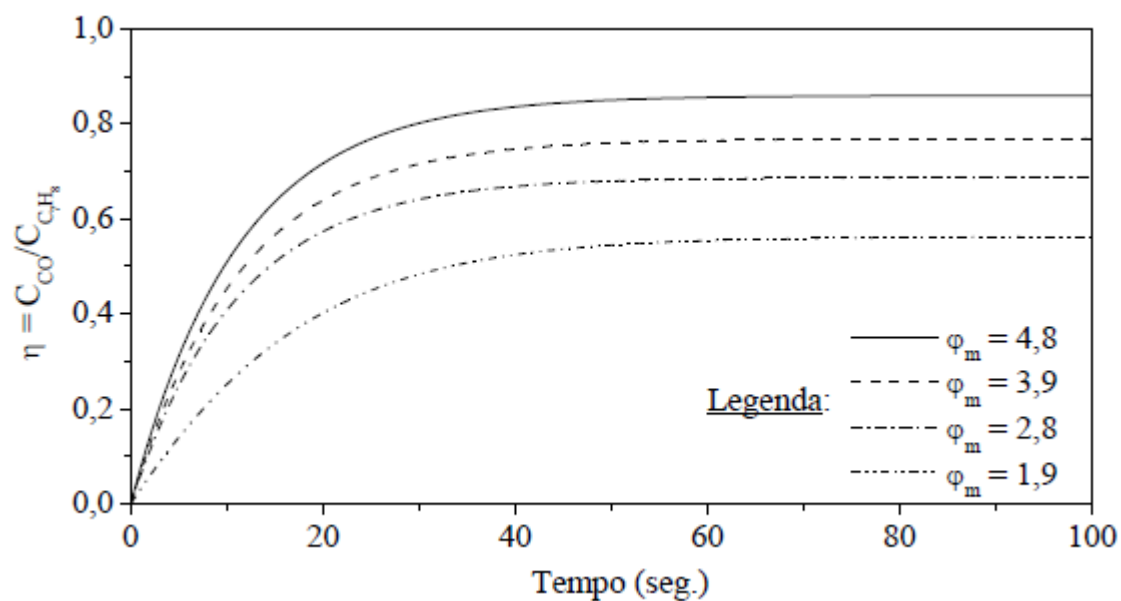


Figura 4.9: Perfis do rendimento do CO versus a variável temporal na saída do reator catalítico de LF nas seguintes condições: $z = 1$ m, ($\phi_m = 4,8-1,9$), $Q_g = 2,367 \times 10^{-2} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $T_g = 400^\circ\text{C}$, $T_s = 400^\circ\text{C}$ e em um $t = 8$ seg de CPU.

CAPÍTULO

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Conduzida no contexto da linha de reforma de componentes aromáticos, a presente pesquisa recorreu á metodologia numérica no sentido de realizar o desenvolvimento do processo não-isotérmico no reator catalítico de LF em operação dinâmica tendo em vista o rendimento de hidrogênio (H₂) e o rendimento do monóxido de carbono (CO).

Na direção da obtenção de condições adequadas para se processar o modelo dinâmico não-isotérmico envolvendo os balanços de energia para as fases gasosa e sólida e os balanços para as espécies químicas C₇H₈, H₂O, CO, H₂, CH₄, e CO₂ no reator catalítico de LF, recorreu-se ao processo de discretização das equações diferenciais parciais (EDPs) para obter equações diferenciais ordinárias (EDOs). Nas condições admitidas para esta pesquisa, as EDOs foram resolvidas numericamente usando o método de Range-Kutta Gill para prever as variáveis do processo (T_g, T_s, C₇H₈, CH₂O, CCO, CH₂, CCH₄ e CCO₂) em análise.

A elaboração do código computacional para processar e analisar o comportamento das variáveis em estudo desta pesquisa permitiu a conduzir as seguintes conclusões:

- As taxas líquidas ($r_{C_7H_8}$, r_{H_2O} , r_{CO} , r_{H_2} , r_{CH_4} e r_{CO_2}) de cada espécie química foram calculadas. Visto que, as taxas líquidas r_{CO} , r_{H_2} e r_{CO_2} mostraram crescimento e $r_{C_7H_8}$, r_{H_2O} e r_{CH_4} relataram um decrescimento versus a variável temporal;
- O modelo desenvolvido para o reator catalítico de LF conduziu aos cálculos otimizados das concentrações das espécies químicas H₂, CO e CO₂ confirmadas pela validação comparativa entre os resultados desta pesquisa e os resultados obtidos por Zhao et al., (2010);
- Os resultados nas Figuras (4.3a-4.3l) permitiram obter os valores otimizados das espécies químicas H₂, CO e CO₂ nas temperaturas de 750oC, 800oC, 850oC e 900oC, confirmando a validação no item anterior;
- A comparação entre T_g e T_s permitiu observar que T_g é maior do que T_s no reator catalítico de LF devido à ocorrência de geração líquida de gás resultante de reações homogêneas. Além disso, pode-se que em ± 100 seg. T_g e T_s em estado estacionário;
- Uma análise de sensibilidade tem sido realizada com T_{g,0} sobre os perfis das variáveis T_g e T_s (Figuras 4.5-4.6) , mostrando uma forte influência de T_{g,0} sobre a evolução das T_g e T_s. Em prol desta influência, a T_{g,0} deve considerada no controle de processo deste equipamento;
- A Figura (4.7) tem apresentado produção e consumo das espécies químicas C₇H₈, H₂O, CO, H₂, CH₄, e CO₂ no reator catalítico de LF versus a variável temporal;
- Nas Figuras (4.8) e (4.9), mostra-se os rendimentos (η) das espécies químicas H₂ e CO no reator catalítico de LF versus a variável temporal com a variação da razão molar de (4,8-1,9).

Uma perspectiva futura para continuação deste trabalho seria a obtenção de dados experimentais para realizar a validação das temperaturas bem como adotar uma análise detalhada do modelo matemático envolvendo os efeitos de difusão nas partículas catalíticas do reator catalítico de LF como também as reações heterogêneas do processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Armor, J. N.; Martenak, D. J. Studying carbon formation at elevated pressure.

Applied Catalysis A: General, v. 206, p. 231-236, (2001).

Bird, R. B.; Stewart, W. E.; Lightfoot, E. M. Transport Phenomena. Wiley, New York, 1960.

Froment, G. F.; Bischoff, K. B. Chemical Reactor Analysis and Design. John Wiley and Sons, 2. ed., 1990.

Bona, S.; Guillén, P. J.; Alcalte, G.; García, L.; Bilbao, R. "Toluene Steam Reforming Using Coprecipitated Ni/Al Catalysts Modified with Lanthanum or Cobalt", Chemical Engineering Journal, v.137, pp. 587-597, (2008)

Chen, D.; Lodeng, R.; Anundskas, A.; Olsvik, O.; Holmen, A. Deactivation during carbon dioxide reforming of methane over Ni catalyst: Microkinetic analysis. Chemical Engineering Science, v. 56, p. 1371-1379, 2001.

Corella, J.; Sanz, A. "Modeling Circulating Fluidized Bed Biomass Gasifiers. A Pseudo-Rigorous 1-Dimensional Model for Stationary State. Fuel Process Technol, v. 86, pp. 1023-1053, 2005.

Dias, A.C.J.; Assaf, J.M. The advantages of air addition on the methane steam reforming over Ni/ γ -Al₂O₃. Journal of Power Sources, v. 137, p. 264–268, 2004.

Ergun, S. Fluid flow through packed columns. Chemical Engineering Progress. 48: 89-91, 1958

Iliuta, I.; Bildea, S. C.; Iliuta, M. C.; Larachi, F. Analysis of Trickle Bed and Packed Bubble Column Bioreactors for Combined Carbon Oxidation and Nitrification. Brazilian Journal of Chemical Engineering. 19: 69-87, 2002

Kerinin, E.V.; Shifrin, E.I., "Mathematical Model of Coal Combustion and Gasification in a Passage of an Underground Gas Generator, Combustion, explosion and Shock Waves", Academy of Sciences, Russia, pp. 148–154, (1993).

Kunii, D.; Levenspiel, O., "Fluidization Engineering", second ed., Butterworth-Heinemann, Boston, (1991).

Lavich, R. R. "Simulação de uma Coluna de Adsorção em Leito Fixo para a Remoção de Poluentes de Gás E Petróleo". Monografia de Final de Curso, UFSC, 2003.

Levenspiel, O., "Modeling in chemical engineering", Chem. Eng. Sci, v. 57, pp.

4691-4696, (2002).

Li, X.; Grace, J.R.; Watkinson, A.P.; Lim, C.J.; Erguedenler, A., "Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier", Fuel, v. 80, pp. 195–207, (2001).

Liu, S.; Xiong, G.; Dong, H.; Yang, W. Effect of carbon dioxide on the reaction performance of partial oxidation of methane over a $\text{LiLaNiO}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Applied Catalysis A: General*, v. 202, p. 141–146, 2000.

Maki, T.; Miura, K. “A Simulation Model for the Pyrolysis of Oil Emulsion. *Energy Fuels*, v. 11, pp. 819–824, 1997.

Mo, L.; Fei, J.; Huang, C.; Zheng, X. Reforming of methane with oxygen and carbon dioxide to produce syngas over a novel $\text{Pt}/\text{CoAl}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 3773, p. 1–8, 2002.

Moutinho Júnior, D. A. A. Modelagem Dinâmica da Região de Gaseificação de um Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante. Dissertação de Mestrado, pela Escola Politécnica de Pernambuco - Universidade de Pernambuco, 2012.

Oliveira, C. C B. Modelagem Fluidodinâmica de Um Gaseificador de Leito Fixo com Aplicação da Inversão da Transformada de Laplace Numérica. Dissertação de Mestrado, pela Escola Politécnica de Pernambuco - Universidade de Pernambuco, 2012.

Oliveira, C. C B. and Silva, J. D., Dynamic Modelling of the Gasification Region of a Bubbling Fluidized Bed Gasifier, *Chemical Engineering Transactions*, v. 29, pp. 1–6, (2012).

Oliveira, A. A. N. and Silva, J. D. “Model and Simulation of Thermal Effects in a Fixed bed Reactor to Transform Tar into Fuel Gas for Power Generation”. *Conem 2012*, 31 de Julho a 03 de Agosto, São Luis Maranhão.

Petersen, J., Werther, J., Experimental investigation and modeling of gasification of sewage sludge in the circulating fluidized bed, *Chemical Engineering and Processing*, 44, 717–736, (2005).

Ruthven, D. M. “Principles of Adsorption and Adsorption Process”. John Wiley and Sons, 1984.

Seo, Y.S., Shirley, A. Kolaczowski, S.T., Evaluation of thermodynamically favorable operating conditions for production of hydrogen in three different reforming technologies. *Journal of Power Sources*, v. 108, p. 213–225, 2002.

Silva, J. D. “Application of Laplace Transform for a Gas-Liquid-Solid Trickle Bed Reactor by Using the Tracer Technique”. *Applied Mathematics*, v. xx., pp.xx-xx, 2013. (No Prelo para Publicação).

Silva, J. D.; Abreu, C. A. M. Mathematical modeling of a three-phase trickle bed reactor. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2012a, Vol. 29, n. 3, pp.567–576

Silva, J. D. Dynamic Modelling for a trickle-bed reactor using the numerical inverse Laplace transform technique. *Procedia Engineering*, 2012b, Vol. 42, pp. 454–470.

Silva, J. D. Dynamic evaluation for liquid tracer in a trickle bed reactor. *J. Braz.*

Soc. Mech. Sci. & Eng., 2011, Vol. 33, n. 3, pp. 272–277.

Silva, J. D.; Lima, F.R.A.; Abreu, C.A.M. and Knoechelmann, A. Experimental analysis and evaluation of the mass transfer process in a trickle-bed reactor. *Braz. J. Chem. Eng.*, 2003, Vol.20, n.4, pp. 375–390.

Song, C.; Pan, W. Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H₂/CO ratios. *Catalysis Today*, v. 98, p. 463-484, 2004

Specchia V.; Baldi G. Pressure Drop and Liquid Holdup for Two Phase Cocurrent Flow in Packed Beds. *Chem. Eng. Sci.* 32: 515-523, 1977.

Swiercznski, D. Courson, C.; Kiennemenn, A. "Study of Steam Reforming of Toluene Used as Model Compound of Tar Produced by Biomass Gasification". *Chemical Engineering and Processing*, v.47, pp. 508-513, 2008.

Xiu, G.; Li, P.; Rodrigues, A. E. New Generalized for improving sorption-enhanced reaction process, *Chemical Engineering Science*, v.58, pp. 3425-3437, (2002)

Yao B. Y.; Anh N. P., Changkook R.; Vida S.; Jim S. "Mathematical modelling of slow pyrolysis of segregated solid wastes in a packed-bed pyrolyser". *Fuel*, v. 86, pp. 169-180, 2007.

Zhao, B.; Zhang, X.; Chem, L.; Qu. R.; Meng, G.; Yi, X.; Sun, L. "Steam Reforming of Toluene as Model Compound of Biomass Pyrolysis Tar for Hydrogen". *Biomass and Bioenergy*, v. 34, pp.140-144, 2010.

Jornandes Dias da Silva
Anderson A. do N. Oliveira



conhecimentolivre.org/home



contato@conhecimentolivre.org



[editoraconhecimentolivre](#)

MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL PARA A REFORMA A VAPOR DO TOLUENO PARA PRODUÇÃO DE GÁS SÍNTESE EM UM REATOR CATALÍTICO DE LEITO FIXO



EDITORA CONHECIMENTO LIVRE