



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Reforma a vapor do metano para produção
de hidrogênio: estudo termodinâmico e
protótipo de modelo matemático de reator
com membrana

Sandro de Carvalho Alves

Uberlândia
2005

Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio: estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana

Dissertação de mestrado submetida ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adilson José de Assis
Orientador - PPG - FEQUI/UFU

Prof. Dr. João Jorge Ribeiro Damasceno
Co-orientador - PPG - FEQUI/UFU

Prof. Dr. Humberto Molinar Henrique
PPG - FEQUI/UFU

Prof. Dr. Pedro Leite de Santana
DEQ/UFS



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA QUÍMICA



Reforma a vapor do metano para produção de hidrogênio: estudo termodinâmico e protótipo de modelo matemático de reator com membrana

Sandro de Carvalho Alves

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química. Área de Concentração: Desenvolvimento de Processos Químicos.

Uberlândia
2005

Dedicatória

Primeiramente dedico a Deus pelo dom da vida, pela saúde e por tudo que tenho alcançado.

Dedico à minha esposa Miriam que me apoia desde o início do Mestrado pela sua compreensão e solidariedade irrestritas diante do meu envolvimento em horas e horas de estudo intenso e que, graças a Ela e ao nosso amor, tive forças nos momentos difíceis para chegar à conclusão deste trabalho.

Aos meus pais, José Dimas Alves e Valdeci Maria de Carvalho Alves pelo incentivo e exemplo de vida que me estimularam para seguir adiante com perseverança e honestidade ao reforçar a idéia de que, se trabalharmos com determinação, chegaremos ao final de cada projeto com sucesso.

Agradecimentos

Aos professores Adilson José de Assis e João Jorge Ribeiro Damasceno pelo aceite de orientação.

A todos os professores e funcionários da FEQUI/UFU pelo apoio.

À CAPES pela concessão de bolsa de estudo.

Aos amigos da Faculdade de Engenharia Química pelo companheirismo durante o período do mestrado.

À Marina pelo auxílio na obtenção dos resultados simulados do estudo termodinâmico.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram direta e indiretamente para a realização desta dissertação.

SUMÁRIO

Lista de Abreviaturas	vi
Lista de Símbolos	viii
Lista de Figuras	xii
Lista de Tabelas	xvi
Resumo	xviii
Abstract	xix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Hidrogênio	6
2.2 Processos com membrana	9
2.3 Reforma a vapor e reformadores com membrana	11
2.4 Modelagem e simulação de reformadores	22
2.5 Conclusões	24

3	Modelagem Matemática do Reator de Reforma a Vapor	25
3.1	Introdução	25
3.2	Modelagem Termodinâmica das Reações de Reforma a Vapor	26
3.3	Cinética das Reações de Reforma a Vapor	30
3.4	Modelo Matemático Simplificado de um Reator com Membrana	35
3.5	Modelo Matemático de um Reformador a Vapor Industrial de Leito Fixo	41
3.5.1	Reação e Transferência de Massa no Catalisador	41
3.5.2	Balço Global do Reator	46
3.6	Modelo Proposto de Reator com Membrana	56
3.7	Análise de Sensibilidade em Equações Diferenciais	59
3.8	Conclusões	61
4	Resultados e Discussão	62
4.1	Análise Termodinâmica	62
4.2	Modelo Matemático Simplificado do Reator com Membrana	65
4.2.1	Efeito do WHSV e do (L/S) na conversão do metano	66
4.2.2	Efeito da pressão na reação	67
4.2.3	Fluxo de permeação de hidrogênio e rendimento de recuperação	69
4.2.4	Efeito da pressão parcial do hidrogênio no lado do permeado . .	72
4.2.5	Efeito da temperatura de reação	73
4.2.6	Redução do rendimento do CO no Reator com Membrana de Paládio (PMR)	75
4.3	Análise de Sensibilidade usando DASPK3.0	76
4.4	Modelo Matemático de um Reformador Industrial de Leito Fixo	78
4.5	Modelo Proposto de um Reator com Membrana	81
4.6	Conclusões	87
5	Conclusões e Sugestões	88

5.1	Conclusões	88
5.2	Sugestões para Trabalhos Posteriores	91
Referências Bibliográficas		91
Apêndice A - Descrição do Vetor INFO do DASPK 3.0		100
Apêndice B - Rotinas em FORTRAN da Análise de Sensibilidade do Modelo Matemático Simplificado de Reator com Membrana		102
Apêndice C - Rotinas em Scilab TM para o Cálculo da Composição de equilíbrio utilizando o Método da Minimização da Energia de Gibbs		108
Apêndice D - Rotinas em Scilab TM para o Resolução do Modelo Matemático Simplificado de Reator com Membrana		119
Apêndice E - Rotinas em FORTRAN Considerando Reator sem Membrana para $\eta \neq 1$		124
Apêndice F - Rotinas em FORTRAN Considerando Reator com Membrana para $\eta \neq 1$		173

LISTA DE ABREVIATURAS

ATR - Autothermal Reforming

BFBMSR - Bubbling Fluidized-bed Membrane Steam Reformer

CC - Condições de Contorno

CFFBMR - Circulating Fast Fluidized-bed Membrane Reformer

CI - Condição Inicial

CMR - Compact Methanol Reformer

CPS - Conceptual Process Synthesis

CVD - Chemical Vapor Deposition

EADs - Equações Algébrico-Diferenciais

EDOs - Equações Diferenciais Ordinárias

EDPs - Equações Diferenciais Parciais

EIM - Environmental Impact Minimisation

FBMR - Fluidized Bed Membrane Reactor

FCC - Fluid Catalytic Cracking

LRS - Laser Raman Spectroscopy

PEM - Polymer Electrolyte Membrane

PEM - Proton Exchange Membrane

PEMFC - Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell

PFR - Plug Flow Reactor

PMR - Pd Membrane Reactor

POX - Partial Oxidation

PSA - Pressure Swing Adsorption

SMR - Steam Membrane Reforming

SOFC - Solid Oxide Fuel Cell

SR - Steam Reforming

PVI - Problema de Valor Inicial

PVC - Problema de Valor no Contorno

TPR - Temperature-Programmed Reduction

L/S - Load-to-Surface

XRD - X-Ray Diffraction

WHSV - Weight Hourly Space Velocity

LISTA DE SÍMBOLOS

a_{ik} - número de átomos de cada elemento k por molécula i [-]

$A(k_i)$ - fator pré-exponencial do coeficiente da taxa k_i [-]

$A(K_j)$ - fator pré-exponencial da constante de adsorção K_j [-]

a_m - área da superfície da partícula de catalisador por kg_{cat} [$\text{m}^2 \text{kg}_{cat}^{-1}$]

c_i - concentração do componente i na fase gasosa [kgmol m^{-3}]

C_p - capacidade calorífica do gás de processo [$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]

ΔC_{pfi}^o - variação da capacidade calorífica no estado padrão à pressão constante [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]

C_s - vetor de $c_{s,i}$ [-]

$c_{s,i}$ - concentração do componente i dentro da partícula de catalisador [kgmol m^{-3}]

D_1 - diâmetro interno do reator tubular [m]

D_2 - diâmetro externo do reator tubular [m]

D_A - difusividade do componente A [$\text{m}^2 \text{h}^{-1}$]

D_{eA} - difusividade efetiva do componente A [$\text{m}^2 \text{h}^{-1}$]

D_{mA} - difusividade molecular do componente A [$\text{m}^2 \text{h}^{-1}$]

D_{kA} - difusividade de Knudsen do componente A [$\text{m}^2 \text{h}^{-1}$]

d_p - diâmetro da partícula de catalisador [m]

D_{te} - diâmetro tubo externo do reator [m]

D_{ti} - diâmetro tubo interno do reator $[m]$

f - fator de atrito da equação do momento $[-]$

F_i - vazão do componente i no lado de reação $[kgmol\ h^{-1}]$

$F_{H_2}^p$ - vazão de hidrogênio no lado permeado $[kgmol\ h^{-1}]$

F_i^0 - vazão do componente i na entrada do reator $[kgmol\ h^{-1}]$

g - aceleração da gravidade $[m\ h^{-2}]$

G - velocidade de fluxo de massa superficial $[m\ s^{-1}]$

ΔC_p - variação da capacidade calorífica $[J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$

ΔG_{fi} - variação da energia livre de Gibbs padrão de formação para cada componente i $[kJ\ kgmol^{-1}]$

ΔG_0^o - energia livre de Gibbs padrão da reação $[kJ\ kgmol^{-1}]$

ΔH_i - variação de entalpia da reação i $[kJ\ kgmol^{-1}]$

ΔH_0^o - entalpia padrão de reação à temperatura de referência $T_0 = 298,15K$ $[J\ mol^{-1}]$

k_1, k_3 - coeficiente da taxa da reação 1 e 3 $[kgmol\ bar^{0,5}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}]$

k_2 - coeficiente da taxa da reação 2 $[kgmol\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}\ bar^{-1}]$

$K_{CH_4}, K_{CO}, K_{H_2}$ - constante de adsorção dos componentes CH_4 , CO e H_2 $[bar^{-1}]$

K_{H_2O} - constante de adsorção dissociativa da H_2O $[-]$

K_1, K_3 - constante de equilíbrio da reação 1 e 3 $[bar^2]$

K_2 - constante de equilíbrio da reação 2 $[-]$

l - distância do tubo de membrana na entrada do reator $[m]$

L - comprimento total do tubo de membrana $[m]$

L/S - razão carga-superfície, razão de fluxo de entrada (volumétrico) relativo a área superficial do tubo de membrana de paládio $[m^3\ h^{-1}\ m^{-2}]$

m - razão molar H_2O/CH_4 no estoque de alimentação $[-]$

$m_{H_2}^0$ - razão molar de H_2/CH_4 no estoque de alimentação $[-]$

n_j - número de moles do componente j , sendo $j = CH_4, CO_2, CO, H_2O$ e H_2 $[mol]$

P_c - pressão crítica, que é a pressão mais elevada na qual uma espécie química pura pode existir em equilíbrio líquido/vapor $[bar]$

$P_r = \frac{P}{P_c}$ - pressão reduzida [-]

p_j - pressão parcial do componente j [bar]

P^0 - pressão na condição padrão, $P^0=1$ [bar]

MM_{H_2} - massa molar do hidrogênio [$kg\ kgmol^{-1}$]

$P_p^{H_2}$ - pressão parcial do hidrogênio na região anular [bar]

P_r - pressão total no lado de reação [bar]

$Pr = \frac{\mu \rho C_p}{k_f}$ - número de Prandtl [-]

$Nu = \frac{h d_p}{k_f}$ - número de Nusselt [-]

r_1, r_2, r_3 - taxa de reação 1,2 e 3 [$kgmol\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]

r_{CH_4} - taxa de consumo do metano na reforma a vapor [$kgmol_{CH_4}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]

r'_{CH_4} - taxa de formação de metano na reação de deslocamento gás d'água e reação global [$kgmol_{CH_4}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]

r_{CO} - taxa de formação de CO na reação de reforma a vapor de metano [$kgmol_{CO}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]

r'_{CO} - taxa de formação de CO na reação de deslocamento gás d'água e reação global [$kgmol_{CO}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]

r_{CO_2} - taxa de formação de CO₂ na reação de reforma a vapor [$kgmol_{CO_2}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]

r'_{CO_2} - taxa de consumo de CO₂ na reação de deslocamento gás d'água e reação global [$kgmol_{CO_2}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}$]

R - constante universal dos gases [$kJ\ kgmol^{-1}\ K^{-1}$]

r - raio do poro do catalisador [Å]

R_m - raio do tubo da membrana [m]

$Re = \frac{G_s d_p}{\mu}$ - número de Reynolds [-]

R_p - raio equivalente da partícula de catalisador [m]

T - temperatura [K]

T_i - temperatura interna da parede do tubo [K]

T_w - temperatura externa da parede do tubo $[K]$

$T_{w,max}$ - temperatura máxima na parede do tubo $[K]$

U - coeficiente global de transferência de calor $[kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}]$

u_s - velocidade superficial $[m_f^3\ m_r^{-2}\ h^{-1}]$

V - volume da partícula de catalisador $[m^3]$

V_a - volume de catalisador de maior atividade $[m^3]$

V_R - volume do reator $[m^3]$

V_g - volume de vazio por grama de catalisador $[ml\ g_{cat}^{-1}]$

$V_{g,i}$ - volume de vazio com raio do poro $r_i < r < r_{i+1}$ por grama de catalisador $[ml\ g_{cat}^{-1}]$

$V(i) = (\prod_j p_j^{\nu_j})_i / K_i$ - na qual ν é o coeficiente estequiométrico do componente j na reação i $[-]$

V_R - volume de reator $[m^3]$

W - massa de catalisador $[Kg]$

$WHSV$ - vazão mássica de metano na entrada pela carga de catalisador $[h^{-1}]$

X_i - conversão do componente i ou a vazão do componente i relativo a vazão inicial de metano no lado da reação $[-]$

y_i - fração molar do componente i $[-]$

Y_{H_2} - vazão de hidrogênio relativo a vazão inicial de metano no lado anular do tubo $[-]$

z - distância adimensional da entrada do tubo de membrana (LIN et al., 2003) $[-]$

coordenada do reator (XU; FROMENT, 1989) $[m]$

z^* - coordenada axial $[m]$

Letras Gregas

α_i - coeficiente de transferência de calor convectivo no leito empacotado $[kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}]$

β - permeância da membrana de paládio $[m^3\ m^{-2}\ h^{-1}\ bar^{-0,5}]$

η_j - fator de efetividade do componente j $j=CH_4, CO_2, CO, H_2O, H_2, [-]$

η_i - fator de efetividade da reação i $i=1,2,3 [-]$

ε - porosidade do leito $[-]$

ε_s - porosidade da partícula de catalisador [$m_{vazio}^3 m_{cat}^{-3}$]

ϕ_i - coeficiente de fugacidade da espécie i [-]

$\hat{\phi}_i$ - coeficiente de fugacidade do componente i na mistura [-]

λ_k - multiplicador de Lagrange de cada elemento k [-]

λ_g - condutividade térmica da mistura gasosa [$kJ m^{-1} h^{-1} K^{-1}$]

λ_{st} - condutividade térmica do metal (aço) do tubo [$kJ m^{-1} h^{-1} K^{-1}$]

μ_g - viscosidade da mistura gasosa [$kg m^{-1} h^{-1}$]

ρ_B - densidade do leito catalítico [$kg_{cat} m_r^{-3}$]

ρ_g - densidade da mistura gasosa [$kg m_f^{-3}$]

ρ_s - densidade do catalisador sólido [$kg_{cat} m_{cat}^{-3}$]

ξ - posição radial na partícula [-]

τ - fator de tortuosidade [-]

τ_r - tempo de contato da reação ou a relação entre a massa de catalisador pelo fluxo (molar) de metano na entrada do reator [$kg h kgmol^{-1}$]

τ_m - razão entre a área de superfície da membrana pelo fluxo (molar) de metano na entrada do reator [$m^2 h gkmol^{-1}$]

Ω - seção transversal do reator [m^2]

ν_j - coeficiente estequiométrico do componente j na reação i [-]

Sub-índices

eq = equilíbrio

f = fluido

i = i-ésima reação

j, n = j,n-ésimo componente

0 = condição de entrada

LISTA DE FIGURAS

2.1	Esquema de um reator de membrana (ROY et al., 1998).	7
2.2	Distribuição radial e axial de diferentes atividades de catalisador (PEDERNERA et al., 2003)	13
3.1	Modelo geométrico da parede do reator (NIELSEN; KAER, 1999)	46
3.2	Esquema de fluxo no reator com membrana	56
4.1	Perfis de conversão dos componentes no equilíbrio para Modelo Matemático Simplificado do Reator com Membrana	64
4.2	Perfis de conversão dos componentes no equilíbrio para Modelo Matemático Simplificado do Reator com Membrana	65
4.3	Perfis de conversão dos componentes no equilíbrio para Modelo Matemático de um Reformador Industrial de Leito Fixo	66
4.4	Efeito do WHSV na conversão do metano a 500 °C, pressão da reação de 9 atm ($P_r=9$ atm) e diferentes razões carga-superfície. A pressão parcial do hidrogênio no lado permeado a 1 atm ($P_p=1$ atm). Dados experimentais obtidos a uma razão carga-superfície= $1\text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ ($\bigcirc$), $2\text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ ($\square$) e reator convencional de leito fixo($\triangle$).	68
4.5	Efeito da razão carga-superfície (L/S) na conversão do metano a 500 °C, 9 atm ($P_r=9$ atm) e diferentes WHSV. A pressão parcial do hidrogênio no lado permeado a 1 atm ($P_p=1$ atm). Dados experimentais obtidos em WHSV= $0,3\text{ h}^{-1}$ ($\bigcirc$) e $0,6\text{ h}^{-1}$ ($\square$).	69

4.6	Conversão do metano influenciada pela pressão da reação a 500 °C. A pressão parcial do hidrogênio no lado permeado a 1 atm. As curvas simuladas foram calculadas em $WHSV = 1 \text{ h}^{-1}$. Os dados experimentais obtidos e $WHSV \leq 1 \text{ h}^{-1}$, pressão de reação de 20 atm(○) e 9 atm(□)	70
4.7	Rendimento de recuperação de hidrogênio influenciado pela pressão da reação a 500 °C. As condições de operação foram as mesmas da Figura 4.6.	71
4.8	Fluxo de permeação do hidrogênio influenciado pela pressão da reação a 500 °C. As condições de operação foram as mesmas da Figura 4.6. . .	72
4.9	Influência da pressão parcial do H_2 na conversão do metano a 500 °C e ($P_r = 9 \text{ atm}$). Dados experimentais obtidos a $WHSV \leq 3 \text{ h}^{-1}$, pressão parcial do hidrogênio no lado permeado = 1 atm(□), 0,7 atm(○) e 0,4 atm(Δ).	73
4.10	Conversão do metano influenciado pela temperatura da reação 9 atm ($P_r = 9 \text{ atm}$). A pressão parcial do hidrogênio no lado permeado de 0,3 atm ($P_p = 0,3$). Dados experimentais obtidos a 500°C(Δ), 450°C(○) e 400°C(□).	74
4.11	Influência dos parâmetros τ_m (linha verde pontilhada) e τ_r (linha vermelha contínua) na conversão do CH_4 . Condições operacionais: $T = 683,15 \text{ K}$; $m_{H_2}^0 = 0,47$	78
4.12	Perfil de conversão do metano e dióxido de carbono no reator industrial de leito fixo	79
4.13	Perfil de pressão total de reação	80
4.14	Perfil de temperatura	81
4.15	Perfil de conversão do metano ao longo do comprimento do reator com membrana, para diferentes temperaturas.	82
4.16	Perfil da vazão molar de hidrogênio no região de reação ao longo da posição z no reator com membrana.	83
4.17	Perfil de pressão da reação ao longo do comprimento do reator com membrana.	84
4.18	Perfil de vazão molar do metano em um reator convencional e com membrana ao longo da posição z com $T_w^0 = 993,15 \text{ K}$	84
4.19	Perfil de vazão molar do dióxido de carbono em um reator convencional e com membrana ao longo da posição z com $T_w^0 = 993,15 \text{ K}$	85

4.20	Perfil de vazão molar do hidrogênio, na região de reação, em um reator convencional e com membrana ao longo da posição z com $T_w^0 = 993,15$ K.	85
4.21	Perfis de temperatura da reação e na região anular em um reator com membrana ao longo da posição z com $T_0 = 793,15$ K e $T_w^0 = 993,15$ K.	86
4.22	Perfis de pressão na região de reação em um reator com membrana ao longo da posição z com $P_0 = 29$ bar e $P_w^0 = 0$	86

LISTA DE TABELAS

2.1	Queda de pressão e conversão de metano para diferentes diâmetros de tubo (<i>PEDERNEIRA et al., 2003</i>)	11
3.1	Entalpia e a energia de Gibbs para os componentes químicos (SMITH et al., 2000)	27
3.2	Parâmetros para o cálculo ΔC_p a $T_{max}=2000$ K (SMITH et al., 2000) .	28
3.3	Parâmetros para o cálculo de C_p de formação a $T_{max}=2000$ K (SMITH et al., 2000)	28
3.4	Dados para obtenção da temperatura e pressão reduzidas em função da pressão da reação ^(a) (SMITH et al., 2000)	29
3.5	Condições experimentais (XU; FROMENT, 1989)	31
3.6	Possibilidade de reações de reforma a vapor do metano (XU; FROMENT, 1989)	33
3.7	Parâmetros cinéticos usados para o cálculo da conversão do metano (LIN et al., 2003)	38
3.8	Constantes de equilíbrio e de Permeância da membrana de paládio (LIN et al., 2003)	38
3.9	Distribuição do tamanho do poro do catalisador (XU; FROMENT, 1989)	43
3.10	Vazões Molares Iniciais (XU; FROMENT, 1989)	46

3.11	Parâmetros para o cálculo de $\overline{C}_p$ da mistura gasosa (NIELSEN; KAER, 1999)	52
3.12	Parâmetros para o cálculo de $\overline{C}_p$ da mistura gasosa (NIELSEN; KAER, 1999) (<i>continuação</i>)	52
3.13	Parâmetros para o cálculo de viscosidade da mistura gasosa (NIELSEN; KAER, 1999)	53
3.14	Parâmetros para o cálculo de condutividade térmica da mistura gasosa (NIELSEN; KAER, 1999)	54
3.15	Dados para o Reformador convencional e para o Catalisador (XU; FRO-MENT, 1989)	55
4.1	Fração molar de equilíbrio por componente, $p = 9$ bar, $T = 773,15$ K .	62
4.2	Taxa da reação nas condições de $p = 9$ bar, $T = 773,15$ K, nas condições de equilíbrio	63
4.3	Fração molar por componente, $p = 20$ bar, $T = 773,15$ K	63
4.4	Taxa da Reação nas condições de $p = 20$ bar, $T = 773,15$ K, nas condições de equilíbrio	63
4.5	Fração molar por componente, $p = 29$ bar, $T = 793,15$ K, com ali- mentação de 5,168 kgmol de CH_4 , 0,289 kgmol de CO_2 , 17,354 kgmol de H_2O , 0,630 kgmol de H_2 e 0,848 kgmol de N_2 (inerte)	63
4.6	Taxa da Reação nas condições de $p = 29$ bar, $T = 793,15$ K, nas condições de equilíbrio	63
4.7	Rendimento de CO observados para os resultados experimentais a 500 °C e diferentes valores de WHSV e L/S (LIN et al., 2003).	67
4.8	Comparação dos resultados experimentais e calculados para a reforma a vapor do metano a 500 °C e 9 atm (LIN et al., 2003).	75
4.9	Comparação dos resultados experimentais e calculados para a com- posição no retentado, desconsiderando a água para reforma a vapor do metano a 500 °C e 9 atm (LIN et al., 2003).	75
4.10	Fatores de efetividade das reações	80

RESUMO

A reforma a vapor do metano é o método industrial dominante na produção de hidrogênio. As reações de reforma a vapor são altamente endotérmicas e o reator deve operar a altas temperaturas a fim de se obter conversões razoáveis. O uso de reator com membrana torna possível realizar as reações de reforma a vapor a temperaturas mais moderadas através da retirada contínua de hidrogênio. Os resultados deste trabalho mostram a potencialidade do uso dos reatores com membrana na produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano em condições mais amenas do que as empregadas pela tecnologia convencional, com conseqüente economia de energia. O principal objetivo desta dissertação foi apresentar e validar um modelo de reator com membrana seletiva a H_2 , além de realizar o estudo termodinâmico e cinético das reações de reforma a vapor. Os dados experimentais utilizados na validação foram obtidos da literatura. Para tanto, três modelos matemáticos foram apresentados, sendo que o primeiro é relativamente simples, porém representativo, de um reator com membrana para a reforma a vapor do metano, em que considerou somente o balanço de massa. Isto é válido para condições de escala de laboratório na qual o reator pode ser tomado como sendo isotérmico. A partir do primeiro modelo, evoluiu-se para o segundo, mais complexo e que leva em consideração os balanços de massa, energia e de momento ao longo do reator. O terceiro modelo, tal como o segundo, considerou os balanços de massa, energia e momento ao longo do comprimento do reator com membrana. Através destes estudos verificou-se que variáveis como velocidade espacial (WHSV), razão carga de metano-superfície de membrana (L/S), temperatura, pressão da reação, pressão parcial do hidrogênio e a própria presença da membrana influenciam significativamente na conversão do metano. Alguns destes parâmetros foram analisados através de estudos de sensibilidade paramétrica pelo método das derivadas usando o código DASPK 3.0. Para o primeiro modelo analisaram-se as sensibilidades à perturbação dos parâmetros WHSV e L/S ao longo do reator, na conversão de CH_4 , sendo que o parâmetro τ_m (ou L/S) possui um efeito muito mais acentuado.

Palavras-chave: *Modelagem e Simulação; conversão de equilíbrio; análise de sensibilidade.*

ABSTRACT

Methane steam reforming is the main industrial process for the production of hydrogen. The reaction should be carried out at high temperatures in order to get reasonable conversions because of high endothermicity. Due to the continuous withdrawal of hydrogen from the membrane reactor the reforming temperatures are relatively lower. In this work, the results show the potential use of membrane reactors for hydrogen production from methane steam reforming with conditions more moderate than the conventional technology. This could result in an energy economy. The main goal of this dissertation was to present and to validate a model of reactor with a selective membrane to H_2 incorporated in such system. Besides, thermodynamic and kinetic studies were accomplished for the steam reforming reactions. The experimental data used in the validation were obtained from literature and three mathematical models were presented. The first model is relatively simple, but representative of membrane reactor to methane reforming, where it considered only mass balance. These conditions are valid for laboratory scale where the reactor could be considered isothermic. From this first model a second model was proposed. This second model was more complex than the first because it considered the mass, energy and momentum balances along of reactor without membrane. The third model as the second model considered the mass, energy and momentum balances along of reactor but in this case the reactor has a membrane. These studies verified that variables as the hourly space velocity (WHSV), load-to-surface ratio (L/S), temperature, reaction pressure, hydrogen partial pressure and the membrane influenced significantly on the methane conversion. The influences of some parameters of the model were also analyzed through sensitivity studies by derivative methods by the code DASPK 3.0. For by the first model presented was analyzed the sensitivity to the perturbations of the parameter WHSV and L/S along of the reactor, in the methane conversion. The effect was more accentuated in the parameter L/S.

Keywords: *Modeling and Simulation; equilibrium conversion; sensitivity analysis.*

CAPÍTULO 1

Introdução

A Simulação de Processos Químicos constitui hoje uma das mais poderosas ferramentas utilizadas no desenvolvimento de novos produtos e processos, otimização de condições operacionais, análise de viabilidade técnica e econômica, teste de novas estratégias de controle, dentre outras finalidades. Todas as técnicas de simulação dependem de um modelo matemático que pode ser fenomenológico, empírico, de balanço populacional, dentre outros (ASSIS, 2001). A modelagem tradicional, que utiliza modelos fenomenológicos e relações empíricas, possui inúmeras vantagens, tais como:

1. capacidade de predição;
2. sistemática de desenvolvimento padrão;
3. estado-da-arte relativamente desenvolvido para uma grande gama de processos;
4. utilização de métodos numéricos consolidados na sua resolução.

Entretanto, possui também desvantagens, tais como:

1. complexidade das equações resultantes;
2. dificuldade em modelar fenômenos ainda pouco conhecidos;

3. dificuldade no ajuste envolvendo grande número de parâmetros.

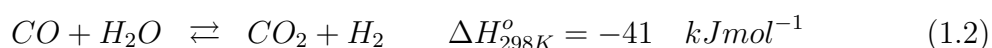
Paralelamente, a intensificação de processos é uma tendência atual na moderna Engenharia Química, sendo seus principais objetivos diminuir o volume de equipamentos e energia consumida e minimizar formação de subprodutos. Um dos métodos de intensificação que tem apresentado grande potencial de aplicação industrial é a união das etapas de reação e separação nos chamados reatores multifuncionais. As principais técnicas de reação e separação simultâneas empregadas têm sido a destilação reativa, a adsorção reativa e os reatores com membranas (STANKIEWICZ; MOULIJN, 2000; PAIVA; MALCATA, 1997).

Tendo em vista a perspectiva da diminuição e até mesmo extinção das reservas mundiais de petróleo, em médio prazo, aliada às preocupações atuais para se desenvolver tecnologias menos agressivas ao meio-ambiente e a utilização de fontes renováveis de energia, novas matrizes energéticas têm despertado interesse na comunidade científica mundial. Neste contexto, o hidrogênio (H_2) é um importante gás industrial utilizado na síntese de hidrocarbonetos; na produção de amônia e metanol (utilizados na indústria de fertilizantes); na indústria alimentícia e farmacéutica; na produção de fibras óticas; na síntese de polímeros; na dessulfurização de gasolina, diesel, gás natural e no refino de petróleo (hidrocrackeamento). Há, também, forte interesse, neste gás, por parte da indústria automobilística no desenvolvimento de carros movidos a células de combustível em que o hidrogênio é convertido em eletricidade (BURNS et al., 2002).

A principal fonte de obtenção de H_2 em grande escala é através da reação de reforma a vapor do metano que produz gás de síntese numa razão $H_2/CO=3$ (NIELSEN-ROSTRUP, 1984). Catalisadores de níquel suportados em alumina são usualmente empregados nesta reação (KIKUCHI, 2000; AVCI et al., 2002). Atualmente, membranas baseadas em paládio têm sido usadas para deslocar o equilíbrio termodinâmico da reforma a vapor do metano para o lado dos produtos, a temperaturas abaixo de 500 °C. O deslocamento das conversões de equilíbrio foram reportadas pelo uso de reator com membrana em Shu et al. (1991), Kikuchi (1995), Uemiya et al. (1991). Entretanto, devido a severas restrições termodinâmicas, a reforma a vapor do metano com vapor d'água requer altas temperaturas (800 °C) e baixas pressões para se obter conversões razoáveis, dado o caráter reversível da reação endotérmica que converte o metano a monóxido de carbono e hidrogênio (gás de síntese). A análise do efeito das condições operacionais (temperatura, pressão e composição) sobre o equilíbrio químico é fundamental, haja vista que o equilíbrio determina a máxima conversão que pode

ser obtida no reator. Assim, a resolução das equações de balanço de massa e energia não é suficiente para a análise do reator, já que a cinética química fica limitada às condições de equilíbrio químico.

As reações estudadas nesta dissertação são reportadas por Froment e Xu (1989), para a reforma a vapor do metano (Equação 1.1), reação de deslocamento gás d'água (Equação 1.2) e metanação - equação global (Equação 1.3) é dada por:



Neste sentido, propõe-se na literatura, a utilização de **reatores com membrana** que, seletivamente, permitem a percolação do hidrogênio, deslocando assim o equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos, permitindo que a mesma se realize em temperaturas mais moderadas e com conversões maiores (LI et al., 2002; BASILE et al., 2002; WIELAND et al., 2002; MÚNERA et al., 2003; LIN et al., 2003). Além disso, a separação do H_2 *in situ* ainda diminui os efeitos do aumento de pressão do sistema causado pelo acréscimo do número de moles durante a reação. Os principais efeitos envolvidos nos reatores catalíticos com membranas são (PRABHU et al., 2000; AVCI et al., 2001; JI et al., 2003):

- (a) transferência de massa no reator catalítico por convecção e difusão;
- (b) adsorção dos reagentes e dessorção dos produtos na superfície do catalisador;
- (c) reação na superfície;
- (d) difusão do hidrogênio através da membrana.

Assim sendo, há a necessidade de um amplo conhecimento acerca dos fenômenos intrínsecos envolvidos nos reatores com membranas a fim de investigar as condições ótimas e as variáveis que mais fortemente influenciam o processo, assim como o comportamento em estado estacionário e dinâmico para se propor unidades de produção de hidrogênio e de gás de síntese a partir do metano em escala comercial e em condições economicamente favoráveis.

Neste contexto, o objetivo geral desta dissertação foi realizar o estudo termodinâmico das reações de reforma a vapor e apresentar um protótipo de modelo matemático de um reator de membrana para produção de H_2 . Para tanto, teve como

objetivos específicos: (i) investigar o efeito da temperatura, pressão e composição sobre o equilíbrio químico das reações de reforma a vapor, a partir de modelos termodinâmicos adequados; (ii) desenvolver um modelo matemático fenomenológico (balanços de massa, energia e quantidade de movimento), unidimensional, de um reator com membrana para converter metano (CH_4) a hidrogênio (H_2) sobre um leito catalítico, consistente com o equilíbrio químico, considerando os efeitos de transporte de massa, adsorção e reação; (iii) validar o modelo desenvolvido, através de dados experimentais publicados na literatura; (iv) investigar as melhores condições operacionais (temperatura, pressão, vazão etc.), a partir do modelo desenvolvido que maximiza a produção de hidrogênio a partir da reforma a vapor do metano, utilizando vapor d'água sobre um leito catalítico; (v) determinar, dentre um grupo de parâmetros de interesse, a sensibilidade do modelo a tais parâmetros. As simulações foram conduzidas com a utilização do software livre *ScilabTM*, para o estudo termodinâmico. Realizou-se análises de sensibilidade dos principais parâmetros do modelo em que se considerou somente o balanço de massa e para o modelo de reformador industrial de leito fixo, pelo coeficiente de sensibilidade, usando o código DASPK3.0 em FORTRAN. As simulações dos modelos também foram desenvolvidas em FORTRAN.

Esta dissertação está estruturada de acordo com o descrito a seguir.

O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre processos com membrana, suas aplicações e funções em reatores químicos industriais, além de uma revisão sobre os reformadores e suas configurações de uma maneira geral. Este capítulo também apresenta algumas aplicações do hidrogênio.

O Capítulo 3 apresenta três modelos matemáticos, sendo que o primeiro modelo é relativamente simples, porém representativo de um reator com membrana para a reforma a vapor do metano, em que considerou somente o balanço de massa. Isto é válido para condições de escala de laboratório em que o reator pode ser tomado como sendo isotérmico. A partir do primeiro modelo, evoluiu-se para o segundo que é mais complexo e que leva em consideração os balanços de massa, energia e de momento ao longo do reator, chamado de modelo matemático de um reformador industrial de leito fixo. O terceiro, é o modelo proposto de um reator com membrana que considera o termo de permeação do hidrogênio pela membrana, além dos fenômenos considerados no modelo dois. Este capítulo também faz um breve estudo termodinâmico das reações de reforma a vapor para verificar quais são as conversões de equilíbrio obtidas. São apresentadas ainda as equações cinéticas utilizadas na modelagem matemática.

O capítulo 4 apresenta os valores dos parâmetros utilizados assim como os resultados dos perfis de pressão dos componentes na partícula de catalisador em algumas posições ao longo do comprimento do reator. Apresentam-se resultados simulados e experimentais para o modelo que considera somente o balanço de massa. Para o modelo do reformador industrial de leito fixo mostram-se os perfis de conversão dos componentes, de temperatura e pressão ao longo do reator. Evidenciam-se também os resultados dos estudos de sensibilidade de parâmetros para o três modelos por coeficientes de sensibilidade, usando o código DASPK 3.0. E, finalmente, no Capítulo 5, apresentam-se as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Hidrogênio

O hidrogênio é produzido industrialmente pela reforma a vapor de hidrocarbonetos tais como metano, nafta etc.. Purificação adicional é invariavelmente requerida para hidrogênio “cru” e sempre é uma etapa cara no processo total. Atualmente, mais atividades de pesquisa têm-se concentrado na produção de H_2 na reforma a vapor de biomassa. Sem uma fonte de carbono, a água é separada por catálise fotovoltáica para gerar hidrogênio, processo este que tem sido investigado por Ashokkumar (1998), Barthels et al. (1998).

O hidrogênio é atualmente reconhecido como um combustível sustentável do futuro e bastante eficiente. Existe um crescimento necessário para a geração distribuída de hidrogênio para o mercado industrial, de transporte e residencial. O hidrogênio será o combustível preferido na utilização em células de combustível para casas e carros em um futuro próximo.

A maior exigência dos regulamentos ambientais está aumentando a demanda por hidrogênio em refinarias para produzir combustíveis com baixo índice de enxofre e com baixo conteúdo de aromáticos. O hidrogênio é considerado por muitos o combustível

do futuro, com sua queima limpa, pois forma somente água. A reforma a vapor do metano (SMR) é um processo bem estabelecido que tem sido altamente otimizado ao longo dos anos.

O rendimento do H_2 total está entre 2,2 a 2,7 moles/mol de CH_4 alimentado, e tipicamente em torno de 2,5. O balanço do metano é a queima como combustível no reformador junto com metano auxiliar.

O processo de reforma com membrana em leito fluidizado (FBMR) foi feito de 5 seções como mostrado na Figura 2.1:

- ❑ dessulfurização da alimentação;
- ❑ reforma a vapor;
- ❑ separação com membrana;
- ❑ compressão: geração de vapor;

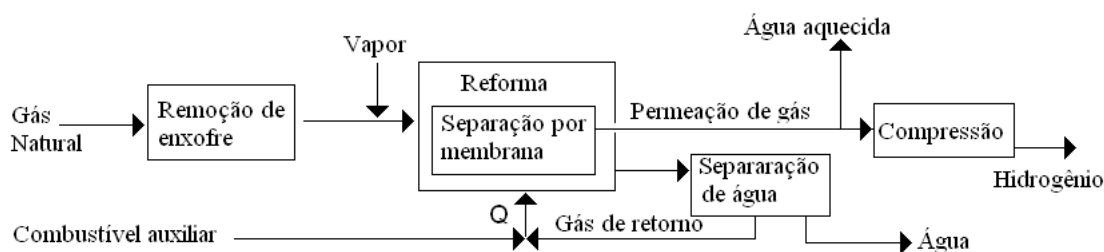


Figura 2.1: Esquema de um reator de membrana (ROY et al., 1998).

Traços de enxofre como H_2S são removidos a priori para o processamento, como o enxofre que irá envenenar o catalisador. A unidade de reforma é mostrada com um queimador de gás com separação de membrana interna. O H_2 permeado através da membrana de paládio é resfriado por água do aquecedor e trocadores de calor antes de ser comprimido. Na seção de reforma, o fornecimento do calor de reação é considerado como a parte mais difícil no projeto do processo. Roy et al. (1998) consideraram 4 configurações para providenciar este calor para a reação. Uma quinta alternativa similar à configuração de reatores de forno, mas usando membranas de alto fluxo também é considerada.

Hidrogênio de alta pureza tem sido usado principalmente como um combustível para células de combustíveis de baixa temperatura tais como células de combustível de eletrólito alcalino ou de polímero. O H_2 é usado como combustível e já se pensa nele como um combustível limpo em potencial para no século XXI satisfazer às necessidades ambientais. O papel do H_2 pode tornar mais importante quando H_2 e a eletricidade são considerados como os principais vetores de energia no futuro. Neste caso, a célula de combustível é usada como um conversor eletroquímico para gerar eletricidade a partir do H_2 . Entretanto, vários processos para a produção e alimentação de H_2 tem atraído muita atenção mundial (ROSEN; SCOTT, 1998; SIMONSSON, 1997; WALSH, 1990; FOUHY; ONDREY, 1996; BARBIR; GOMEZ, 1996).

A aplicação da tecnologia de células de combustível para o eficiente abastecimento descentralizado de energia elétrica e o requerimento de calor na produção de hidrogênio a partir de combustíveis primários como o gás natural ou a nafta.

Uma célula de combustível é um equipamento eletroquímico em que o combustível reage com o oxigênio, gera eletricidade e produz subprodutos de combustão. O gás hidrogênio é o preferido das células de combustão devido a sua alta reatividade no eletrodo da célula de combustível e o baixo impacto ambiental do produto da reação, água. Infelizmente, não existem fontes conhecidas de hidrogênio gasoso no planeta terra, e é improvável que alguma reserva considerável de hidrogênio gasoso seja encontrada no futuro. O pequeno tamanho das moléculas de hidrogênio facilita sua difusão através de sólidos porque o hidrogênio é muito leve. Segue que todo gás hidrogênio tem que ser gerado usando fontes de energia disponíveis. Uma vez que o gás hidrogênio é difícil de armazenar e transportar e deve ser gerado próximo ao usuário final. Para sistemas de células de combustível práticos, o gás hidrogênio é gerado de combustíveis localmente disponíveis, mais comumente hidrocarbonetos. A conversão química de um combustível para obter hidrogênio gasoso é realizada em um processador de combustível.

Por causa do interesse de aplicações em transporte, células de combustível de membrana de eletrólito de polímero (PEM) têm rápido progresso técnico nos últimos anos. Como resultado, os custos da pilha PEM são obtidos sob condições comercialmente viáveis para a geração de potência estacionária. A PEM, no entanto, necessita de uma alimentação de combustível rica em hidrogênio. Assim, na ausência de um suprimento de hidrogênio completo e barato, é necessário ao processo outros combustíveis para produzir uma mistura de gases satisfatória. Por isto, uma operação de reforma é requerida, seguida de operações em reatores de troca (*“shift”*).

O conceito da combinação de células de combustível com outros equipamentos não é novo. Vollmar e Drenckhahn (1998) indicaram-se as vantagens de colocar células de combustível de alta temperatura de reforma a interna na corrente ascendente (*“upstream”*) de outros processos. Dijkema (1996) sugeriu que células de combustível poderiam ser operadas na indústria química com hidrogênio produzido como subproduto. Defenderam também a “tri-geração”, combinando células de combustível com outros processos químicos. Propostas mais recentes para o uso do (SOFC) para separação química de CO₂ (BREYER, 1999) também reconhece os benefícios adicionais que podem surgir do SOFC antes que uma simples geração de eletricidade ocorra. Finalmente, muitos interesses estão sendo mostrados presentemente na combinação do SOFCs com turbinas a gás.

2.2 Processos com membrana

Reatores de membrana são utilizados em uma grande quantidade de aplicações que incluem sistemas químicos, bioquímicos, ambientais e petroquímicos. A variedade dos processos de separação por membrana, as novas características de estrutura de membrana e as vantagens geométricas oferecidas têm sido empregadas para melhorar sistemas reacionais a fim de se obter altos níveis de desempenho, comparados aos obtidos por configurações convencionais. Neste contexto, uma grande variedade de funções da membrana, freqüentemente mais que uma, foram reportadas por Sirkar et al. (1999).

As membranas podem ser empregadas para introduzir, separar e purificar reagentes e produtos, bem como para providenciar superfícies para as reações, dentre outras finalidades.

Dentro deste contexto, a membrana pode ser catalítica, não-catalítica, polimérica, inorgânica, iônica, não-iônica e ter diferente estrutura física, química e geométrica. A função da membrana na reação pode ser melhorada e incrementada por esquemas baseados em múltiplas membranas. Esta visão, desenvolve uma perspectiva de cada função da membrana em um reator para facilitar uma melhor apreciação de sua função na melhora do desempenho do processo total.

Há muitos tipos de processo de separação por membrana como, por exemplo: osmose inversa (RO), nanofiltração (NF), ultra-filtração (UF), microlfiltração (MF),

eletrodialise (ED), pervaporação (PV), permeação de gás, permeação de vapor, peneiramento molecular, difusão de Knudsen e difusão molecular, membrana para gás, membrana para extração de solvente e membrana para separação/adsorção de gás.

Uma variedade extraordinária de membranas são usadas. Membranas são empregadas, em geral, em formas físicas como filme plano, fibra oca, tubulares, enquanto sua estrutura física pode ser a seguinte: membranas de microporo simétrico, assimétrico, membranas em nanoporos e membranas compostas. As membranas podem ter uma variedade polimérica ou de natureza inorgânica o que inclui membranas zeolítica, cerâmica e metálica. A função genérica da membrana no desempenho do reator é:

- ☐ separação de produtos da mistura reacional;
- ☐ separação do reagente da mistura a vapor;
- ☐ controle adicional de um ou dois reagentes;
- ☐ contactar a fase não dispersa (com reação na interface ou na fase “bulk”);
- ☐ segregação do catalisador (e cofator) no reator.

Outras funções da membrana no reator são:

- ☐ imobilização do catalisador ou não na membrana;
- ☐ a membrana é o catalisador;
- ☐ a membrana é o reator;
- ☐ transferência de calor;

2.3 Reforma a vapor e reformadores com membrana

As unidades convencionais de reforma são basicamente fornos contendo queimadores (fornecedores de uma grande quantidade de calor pela queima do combustível) e tubos empacotados com suportes com catalisador (por exemplo níquel, paládio). Devido à alta entrada de calor através das paredes do tubo do reformador e ao fato de a reação de reforma a vapor do metano ser altamente endotérmica, os tubos contendo o catalisador são expostos a elevados gradientes de temperatura axiais e radiais. Estas diferenças de temperatura causam grandes variações na taxa de reação do metano ao longo da posição radial. Com isso, o catalisador próximo ao centro do tubo do reformador é pouco usado. Por esta razão, o diâmetro do tubo do reformador tem uma importante influência no desempenho do reformador, como mostra a Tabela 2.1,

Tabela 2.1: Queda de pressão e conversão de metano para diferentes diâmetros de tubo (*PEDERNEIRA et al., 2003*)

Diâmetro interno, [m]	Diâmetro externo, [m]	X_{CH_4} , [-]	Δp , [bar]
0,084	0,100	0,64	5,7
0,126	0,152	0,52	5,2
0,155	0,175	0,48	5,1

na quais os diâmetros citados são selecionados de tubos de reforma padrão reportados por Rostrup-Nielsen et al. (1988). Para esta análise, a velocidade de fluxo de massa superficial (G) foi mantida constante para todos os diâmetros de tubo. Como o diâmetro do tubo diminui, os gradientes de temperatura radial também diminuem e consequentemente o nível térmico aumenta. Temperatura e conversão de metano na saída são mais altas para os diâmetros menores dos tubos devido ao maior fluxo de calor total transferido por unidade de massa de metano alimentado. Observa-se também um ligeiro aumento na queda de pressão quando se diminui o diâmetro dos tubos, como consequência da baixa densidade do gás, causada pelo mais alto nível térmico médio encontrado para diâmetros menores.

A distribuição da atividade do catalisador também tem forte impacto na operação do reator, como mostra a Figura 2.2. A distribuição I correspondente ao leito catalítico caracterizado por uma constante média de atividade, $\bar{\alpha}$, a qual é calculada:

$$\bar{\alpha} = \beta\alpha_1 + (1 - \beta)\alpha_2 \quad (2.1)$$

na qual o $\beta = V_a/V_R$ representa a fração de volume empacotado do reator com alta atividade de catalisador (α_1), sendo que V_a é o volume de catalisador de maior atividade, $[m^3]$ e V_R é o volume do reator, $[m^3]$. Para a distribuição II, o catalisador de maior atividade é localizado na região anular do tubo e o de menor atividade está localizado no centro do tubo. As distribuições III e IV representam o leito com distribuição axial de catalisadores de diferentes atividades. Para o caso III, o de maior atividade é localizado na entrada do reator, enquanto em IV, as partículas de catalisador com maior atividade estão localizadas no final do reator. Os casos V e VI são exemplos de combinações de distribuição de atividade axial-radial.

Pedernera et al. (2003) estudaram somente dois catalisadores de diferentes atividades (α_1 e α_2) e analisaram a influência da distribuição radial e axial da atividade do catalisador no desempenho do reator. Eles consideraram: (a) catalisador desativado com atividade de $\alpha_2 = 0,54$ que foi parcialmente ou totalmente substituído com catalisador novo ($\alpha_1 = 1$); (b) o reformador operado com catalisador padrão ($\alpha_2 = 1$) e a vantagem de se utilizar um catalisador altamente ativo ($\alpha_1 = 2,2$).

Como já foi mencionado, a análise do reformador com modelo bidimensional indica que as taxas de reação são baixas no centro do tubo e que a temperatura máxima na parede no caso do reformador com queima no topo é localizada no primeiro terço do reator. Conseqüentemente, uma distribuição de atividade capaz de considerar ambas as características essenciais no reformador deveria ser a melhor. Por esta razão, a distribuição V, com valor fixo de $z_1^* = 0,37$ e variável r_1^* leva a $T_{w,max}$ inferior às configurações I-III, além de utilizar um volume de atividade menor. Por exemplo, para uma temperatura máxima na parede do tubo de 899 °C, o volume requerido de mais atividade catalítica para a distribuição I-III e V são 82,5, 56,5, 30,5 e 23,4% respectivamente. As distribuições IV e VI não são convenientes para o projeto com queima no topo, uma vez que o volume ativo não está localizado na posição axial, onde a temperatura máxima na parede do tubo ocorre.

Portanto, para o caso de distribuição axial-radial, isto é, configuração V, ocorre também a redução simultânea dos valores de $T_{w,max}$ e de β para o reformador com queima no topo. A combinação da distribuição das atividades axial-radial oferece van-

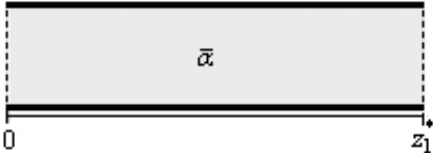
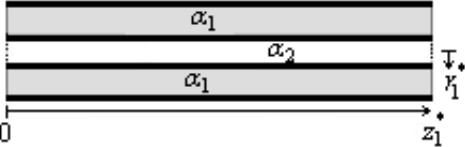
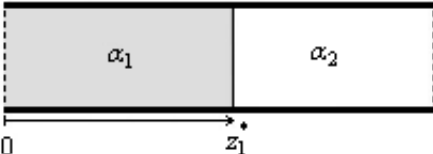
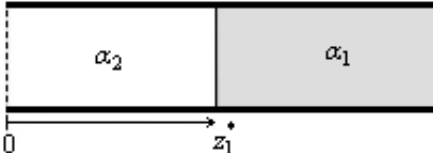
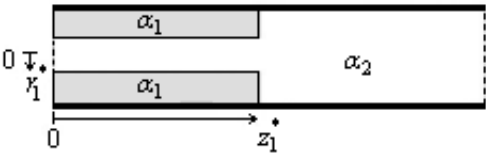
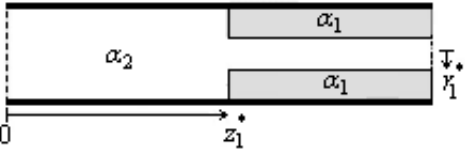
Distribuição	Esquema de distribuição	$\beta = V_a / V_R$
<i>I</i>		
<i>II</i>		$1 - r_1^{*2}$
<i>III</i>		z_1^*
<i>IV</i>		$1 - z_1^*$
<i>V</i>		$z_1^* (1 - r_1^*)$
<i>VI</i>		$(1 - z_1^*) (1 - r_1^*)$

Figura 2.2: Distribuição radial e axial de diferentes atividades de catalisador (PEDER-
NERA et al., 2003)

tagens mais significativas para o reformador com configuração com queima na parede do que para o de topo.

Alguns projetos de reformadores primários são avaliados hoje e basicamente diferem no arranjo dos tubos e na localização dos queimadores na câmara do forno. Estes projetos básicos são classificados como *queimador de topo*, *de fundo* e *de parede lateral* e de tipos de *parede terraço* (LEE, 1997). Diferentes arranjos de posição de “queima” resultam em diferentes temperaturas na parede do tubo e perfis de fluxo de calor (NIELSEN-ROSTRUP, 1984). Nestes projetos, altos fluxos de calor são transferidos para os tubos do catalisador e, conseqüentemente, a temperatura na parede do tubo aparece como uma variável importante. Assim, um leve aumento na tempe-

ratura máxima do tubo pode resultar em sérios declínios no tempo de vida do tubo (ROSTRUP-NIELSEN et al., 1988). Devido ao alto calor de entrada através da parede do tubo do reformador e à endotermicidade da reação de reforma a vapor, os tubos do catalisador são expostos a elevados gradientes de temperatura radial e axial (LEE, 1997). No lado aquecido dos reformadores, gradientes de temperatura axial de gás variando de 200-270 °C foram reportados por Froment e Xu (1989), Ferreira et al. (1992), Rajesh et al. (2000).

Para os dois tipos de projetos de reformadores estudados por Pedernera et al. (2003), os gradientes de temperatura radiais são maiores próximo da entrada do reator para as configurações com queima no topo e na parede. Este efeito é particularmente mais importante para o projeto com queimador no topo já que apresenta maior fluxo de calor local próximo da entrada do reator. Para ambos os projetos e considerando as posições axiais, a aproximação do equilíbrio é mais significativa no centro do tubo.

O modelo bidimensional apresentado no trabalho de Pedernera et al. (2003) prevê os perfis de temperatura e concentração ao longo do reator nas coordenadas axial e radial e os gradientes de concentração dentro da partícula de catalisador. Os projetos de queima no topo e na parede são escolhidos para representar o modelo proposto. A forte variação radial encontrada para a taxa de reação do metano indicou que o catalisador próximo ao eixo do tubo representa uma baixa contribuição na taxa de produção global. Por esta razão, o diâmetro do tubo e a distribuição de atividade têm influência significativa no desempenho do reator. Para uma dada velocidade de fluxo de massa, com a diminuição do diâmetro do tubo, observa-se que a conversão e a capacidade do reator aumentam. A combinação da distribuição de catalisador radial-axial (configurações V e VI) permite diminuir significativamente a temperatura da parede do tubo e minimizar simultaneamente a massa de catalisador para maior atividade. A conveniência de usar a distribuição de atividade radial-axial combinada foi confirmada para diferentes níveis de atividade e para reformadores de queima na parede e no topo. Portanto, o modelo bidimensional proposto por Pedernera et al. (2003) foi uma ferramenta útil para identificar zonas do leito catalítico no interior das partículas pobremente usadas e assim propor melhoras para obter maior eficiência no uso do catalisador.

Nielsen-Rostrup (1984) analisou valores de temperatura média e verificou que os gradientes de temperatura radiais eram significativos ao longo do comprimento do reator como consequência do alto fluxo de calor transferido para os tubos de reforma próximos da entrada do reator. Verificou também que o projeto de queima no topo

apresentou gradientes de temperatura radiais mais importantes que o de queima na parede em até, aproximadamente, $z = 0,5$. Para ambos os projetos, os gradientes de temperatura radiais tendem a diminuir na saída do reator devido ao mais baixo fluxo de calor local e da taxa da reação de reforma.

Na saída do reator, a média da temperatura radial para ambos os projetos é similar, porém a aproximação do equilíbrio é próxima para o caso do forno com queima no topo, já que neste houve maior conversão do metano ($X_{CH_4}^{topo} = 0,568$, $X_{CH_4}^{parede} = 0,526$). A melhoria nas taxas de produção usando o forno com queima no topo pode ser compensada pela alta tensão mecânica devido à presença de maior fluxo de calor na posição axial, posição em que a temperatura na parede do tubo é elevada ($z^* = 0,15$).

Aumentos no desempenho da reforma a vapor com o sistema de membrana catalítica real foi primeiramente reportado por Oertel et al. (1987) em concordância com o estudo de simulação computacional. Uma seletividade absoluta das membranas de paládio para separação de hidrogênio baseada nos mecanismos de transporte difusivo na solução já foi demonstrado pelo trabalho pioneiro do Professor Gryaznow e seu grupo, em um número de exemplos para catálise em membrana através do uso de membranas de paládio na forma de espirais com alta área superficial (GRYAZNOV et al., 1986).

Vários avanços têm sido reportados para superar estas limitações (difusionais, termodinâmicas, desativação catalítica) dos sistemas de reforma de leito fixo convencional nos últimos anos. Estas melhoras incluem membranas permeáveis seletivas ao hidrogênio com leito fixo (DYER; CHEN, 1999, 2000; SAMMELS et al., 2000), reformadores de microcanal para produção de hidrogênio de gás natural (MAKEL, 1999), reforma a vapor oxidativa catalítica (HAYAKAWA et al., 1993; THERON et al., 1997) e o reformador de leito fluidizado borbulhante com ou sem membrana de permeabilidade seletiva ao hidrogênio (ELNASHAIE; ADRIS, 1989; ADRIS et al., 1991; GRACE et al., 1994a; ADRIS et al., 1994b, 1997). Um dos progressos mais importantes e de maior sucesso no desenvolvimento de um reformador a vapor mais eficiente foi a do reformador a vapor de leito fluidizado borbulhante com membrana (BFBMSR), utilizado para o gás natural. Usou-se o catalisador em pó para superar as limitações difusionais e usou-se uma membrana seletiva ao hidrogênio para superar as barreiras de equilíbrio termodinâmico (ADRIIS et al., 1991, 1994b, 1997). Introduziu-se oxigênio experimentalmente com sucesso no BFBMSR para reforma oxidativa (ou oxidação parcial) do metano (ROY et al., 1999). Verificou-se que a introdução direta do oxigênio providencia todo calor requerido para a endotermicidade das reações de reforma a vapor e

que o BFBMSR pode ser encontrado e mantido nas condições autotérmicas. Apesar do BFBMSR ser eficiente, esta configuração não é a solução final para a produção eficiente de hidrogênio visto que este ainda sofre de algumas limitações importantes tais como:

- (1) A limitação da taxa de escoamento do gás na configuração do leito fluidizado borbulhante não permite um estudo detalhado do aumento no fator de efetividade. Conforme a classificação de Kinii e Levenspiel (1991) a taxa necessária para explorar completamente o aumento muito grande na taxa de reação irá cair acima da região de fluidização borbulhante.
- (2) A regeneração do catalisador usando o reformador de leito fluidizado borbulhante é possível somente através do uso de um regenerador separado.
- (3) Não é conveniente para uma reforma a vapor de hidrocarbonetos de maior peso molecular (diesel, bio-óleo etc.) por causa da excessiva formação de carbono, associada à alimentação em um sistema com leito catalítico estacionário.
- (4) Efeito negativo de “*by-pass*” de bolhas no leito fluidizado borbulhante.

As características críticas da membrana para o desempenho dos reatores de membrana não são somente a alta seletividade de separação, mas também a alta permeabilidade, chamada taxa de permeação, comparável à taxa de reação catalítica. Outra característica importante é a estabilidade. Kikuchi (2000) descreveu uma abordagem para utilização de membranas de alta eficiência com a aplicação de uma fina camada de paládio de modo a aumentar a eficiência na separação de H_2 pela utilização da deposição química a vapor (CVD - Chemical Vapor Deposition), que é uma deposição de metais preciosos com sua aplicação na produção de hidrogênio por reforma a vapor do CH_4 .

Lin e Rei (2000) apresentam um processo avançado em que nenhuma instalação de purificação adicional é necessária, para gerar hidrogênio de alta pureza (aproximadamente 99,9%) diretamente do tubo da membrana de paládio suportado, incorporado ao reator de reforma a vapor. O hidrogênio produzido e purificado do reator de membrana de paládio é livre de CO e CO_2 adequado assim para as células de combustível de eletrólitos alcalinos ou poliméricos. A utilização de um reator encamisado duplamente foi o ponto de partida do gerador de hidrogênio puro a partir da reforma a vapor endotérmica e da oxidação exotérmica, com características de emissão limpa e energia balanceada. Conduziram-se experimentos para ilustrar o processo de geração direta e contínua de hidrogênio com alta pureza a partir do metanol. A produção do fluxo de

hidrogênio foi determinada pela relação carga de metano-superfície de membrana (L/S-Load-to-Surface) e a velocidade superficial (WHSV-Weight Hourly Space Velocity) do metanol. O fluxo de produção do hidrogênio puro obtido foi maior que $5 \text{ m}^3/\text{h m}^2$ e o rendimento recuperado de H_2 a partir do metanol foi encontrado como sendo superior a 70%, para uma temperatura de 350°C , pressão de 15 atm, relação carga-superfície de $100 \text{ mol h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e WHSV de 5 h^{-1} . Em um artigo anterior, (LIN et al., 1998), descreveram uma purificação integrada e um método para produzir diretamente H_2 de alta pureza, com um reator de membrana de paládio suportado. Demonstraram que é possível obter H_2 puro, livre de CO e CO_2 sem instalações de purificação adicionais. Isto indicou uma nova possibilidade para providenciar um gerador de H_2 compacto em espaço para o uso em um sistema de célula de combustível alcalino ou polimérico. O reator com membrana mostrou alta permeo-seletividade na faixa de 250-400 para H_2/N_2 e permeância do hidrogênio de $3\text{-}7 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ atm}^{-0,5}$ que obedece a Lei de Sievert. Observaram que a alta pureza de hidrogênio pôde ser obtida dependendo da pureza da alimentação do vapor.

Ainda no trabalho de Lin et al. (1998) registraram-se um aumento de 15 % (mol) na conversão do metano na reforma a vapor em relação ao equilíbrio termodinâmico. Devido ao efeito de deslocamento do equilíbrio, a temperatura pode ser diminuída de $700\text{-}800^\circ\text{C}$ para $500\text{-}550^\circ\text{C}$.

Chen et al. (2003) estudaram um novo reformador de membrana de leito fluidizado de circulação rápida (CFFBMR) que é sugerido para a produção eficiente do hidrogênio pela reforma a vapor do metano. Existe um número de membranas de paládio de permeabilidade seletiva ao hidrogênio para a remoção do mesmo e membranas densas de permeabilidade seletiva ao oxigênio dentro do CFFBMR para a reforma oxidativa do metano. Um separador gás-sólido foi usado para separar o catalisador na corrente de saída do gás e então o catalisador foi reciclado para o “espelho” do reformador após a regeneração ao longo da linha de saída do reformador. Obtiveram-se parâmetros de otimização através do uso do método de otimização de tolerância flexível. O desempenho deste novo CFFBMR foi comparado com reformadores de leito fixo industrial. Numa tentativa para determinar um processo com desempenho melhorado sobre o reformador a vapor de membrana (SMR) convencional, estudaram o processo de reforma a vapor com membrana de leito fluidizado (FBMR) e o avaliou economicamente. Este processo FBMR representa modificações do SMR convencional em quatro áreas principais (ROY et al., 1998):

- (1) mudança na operação do reator de um leito fixo para um leito fluidizado;
- (2) mudança no fornecimento de calor de queima externa para aquecimento direto;
- (3) separação do hidrogênio usando tecnologia de membrana para direcionar a reação além do equilíbrio termodinâmico;
- (4) uso de membranas de paládio de alto fluxo, coberta com nióbio/tântalo.

Chen et al. (2003) ainda investigaram o desempenho de um novo reator de membrana de leito fluidizado de circulação rápida (CFFBMR), combinando a reforma a vapor (endotérmica) e a reforma oxidativa (exotérmica) para produzir altos rendimentos de H_2 operando sob condições autotérmicas, a baixas temperaturas, altas pressões e baixas razões vapor/carbono. Realizaram várias simulações para verificar o desempenho do CFFBMR com/sem membrana seletiva a hidrogênio que evidenciaram maiores conversões quando se utilizou membrana. Por exemplo: com o uso da membrana a conversão do metano a 800 e 900 °C foi 0,607 e 0,964, respectivamente, enquanto que sem a membrana, a 800 e 900 °C foi 0,278 e 0,560.

Analysaram ainda a influência da alimentação de O_2 (0; 0,65; 1,3 kgmol h^{-1}) com/sem membrana seletiva a H_2 , no rendimento total de hidrogênio e conseguiram melhores resultados para as condições de 1,3 kgmol h^{-1} de alimentação de O_2 , $T = 900$ K, $P_r = 5$ atm com reator de membrana. A introdução de oxigênio foi por alimentação direta ou através de membrana seletiva a oxigênio para reforma oxidativa do metano pelo caráter endotérmico da reação de reforma a vapor. A introdução de oxigênio por alimentação direta direciona a queda de temperatura na entrada do reformador CFFBMR adiabático e assim proporciona melhor perfil de temperatura para a reforma a vapor. Já a alimentação por permeação do oxigênio através da membrana é relativamente baixa para a reforma oxidativa do metano, porém o uso de oxigênio seletivo distribui o calor ao longo do comprimento do reator melhorando assim seu desempenho. Como resultado da simulação, Chen et al. (2003) observaram que a produção de hidrogênio (mols de H_2 produzido $h^{-1} m^{-3}$ de reator) do CFFBMR é aproximadamente 8 vezes superior à de um reator de leito fixo industrial e 112 vezes a de um reator de membrana de leito fluidizado borbulhante. Concluindo que o acoplamento da reforma a vapor (endotérmica) e a reação oxidativa do metano (exotérmica) no dado reformador CFFBMR, conseguem-se produções de hidrogênio com alto rendimento e com economia de energia.

Adris et al. (1991) desenvolveram um modelo bifásico para explorar um reator de leito fluidizado equipado com um pacote de tubos de membranas. Os tubos removem o hidrogênio da mistura de gás racional e direciona a reação além do equilíbrio ter-

modinâmico. A reforma a vapor do metano (SMR) é o processo mais comum para a produção de hidrogênio. O processo é altamente endotérmico utilizando um forno no reformador, tendo centenas de tubos paralelos preenchidos com catalisador. O calor da reação é fornecido por queimadores de gás natural posicionados na configuração de topo, fundo e parede. A alimentação do processo contém gás natural e vapor superaquecido que é passado através do banco de tubos no forno sobre um leito fixo de catalisador de reforma de níquel para formar uma mistura de H_2 e CO. O estágio do reformador é seguido por uma separação de água/gás e uma purificação final, tipicamente via unidade de adsorção de pressão alternante (PSA) para produzir hidrogênio com pureza superior 99,8% (BALTHSAR, 1984).

O estado de equilíbrio termodinâmico é dependente da temperatura, pressão, e da razão molar vapor/carbono. A reação de reforma a vapor é fortemente endotérmica e favorecida por alta temperatura e alta pressão. As taxas das reações de reforma a vapor são controladas pela cinética da reação, pela taxa de transferência de massa do gás para a superfície do catalisador, pela taxa de difusão através dos poros do catalisador e pela transferência de calor através das paredes dos tubos do reformador.

O CO produzido é posteriormente reagido a H_2 via reação de deslocamento gás d'água e 4 moles de H_2 , que pode, teoricamente, ser produzido de cada mol de CH_4 alimentado. Muitos dos reatores de membrana estudados utilizaram membranas de liga de paládio não porosas, que permitem completamente a permeação seletiva do H_2 (FALCONER et al., 1995). A aplicação mais amplamente estudada destas membranas é o equilíbrio “*shift*” na desidrogenação dos hidrocarbonetos (REO et al., 1997).

Membranas com permeabilidades seletivas ao hidrogênio têm sido usadas em reatores para reforma a vapor (UEMIYA et al., 1991; KIKUCHI, 2000; NAM et al., 2000). Esta reação tem sido simulada para uma membrana densa composta de Pd-Ag e uma série de membranas microporosas (OKLAY et al., 1998). A influência dos vários parâmetros de processos no desempenho do reator, e uma comparação dos aspectos econômicos do processo com o estado da arte de plantas de hidrogênio foram realizadas por Petersen et al. (1998).

A reforma a seco do CH_4 foi estudada por Kikuchi e Chen (1997) que usaram um reator de membrana permeável a hidrogênio com um catalisador de nível comercial e catalisador suportado em Ru, Pd, Ir e Pt. Em todos os casos, eles encontraram abundante deposição de coque. Estes autores concluíram que o reator de membrana promove efetivamente a reforma a seco. Galuszka et al. (1998), usando um reator com

membrana de paládio densa, demonstraram um aumento na conversão do CH_4 , além dos limites impostos pelo equilíbrio termodinâmico. Após 20 horas de exposição a CH_4 , H_2 , CO , CO_2 e H_2O a 823-923 K, a membrana apresentou inchamento e desenvolvimento de porosidade. Os autores verificaram que a corrosão na camada do tubo de paládio por formação de carbono filamentosos foi bastante pronunciada. Concluíram que membranas metálicas não são aplicáveis nestes sistemas devido à deposição de carbono e formação de carbono filamentosos que inevitavelmente levam à destruição da membrana. Catalisadores apropriados que impedem formação de depósitos de carbono são necessários para evitar este tipo de problema.

Catalisadores $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$ mostraram-se estáveis e apresentaram baixa deposição de carbono a 823 K (IRUSTA et al., 2002). Pt é um dos metais mais ativos e estáveis usados na reforma a seco do CH_4 (BITTER et al., 1999; CHEN et al., 2001, 2002; NAGAOKA et al., 2001). A estabilidade da Pt nesta reação depende crucialmente do suporte. A principal causa de desativação é o bloqueamento de sítios dos catalisadores por carbono proveniente do CH_4 depositado (BITTER et al., 1999). CO_2 pode ser adsorvido e ativado através da formação de carbonato na superfície do zircônio (CHEN et al., 2002). Da mesma forma, o La_2O_3 pode melhorar a ativação do CO_2 adsorvido e facilitar a reação de reforma impedindo a deposição do carbono.

Mùnera et al. (2003) estudaram a atividade e a estabilidade dos catalisadores de $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$ para a reforma seca do metano em um reator de fluxo empistonado (PFR) e em outro reator de membrana de Pd/Ag . Investigaram e compararam a atividade e estabilidade dos catalisadores de $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$ e $\text{Rh}/\text{La}_2\text{O}_3$. Nenhum mostrou deposição de carbono quando analisado por espectroscopia Raman. Ambos os catalisadores (Pt e Rh) aumentaram significativamente as conversões de CH_4 e CO_2 em um reator de membrana de Pt/Ag . O catalisador de $\text{Rh}(0,2\%)/\text{La}_2\text{O}_3$ mostrou-se muito mais estável que o de $\text{Pt}/\text{La}_2\text{O}_3$. A desativação foi encontrada em um tempo superior a 100 h a uma temperatura de 823 K. O catalisador de Rh interagiu mais fortemente com o suporte.

A membrana empregada no trabalho pioneiro de Oertel et al. (1987) foi um disco de paládio com espessura de 100 μm , usando catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, que efetivamente aumentou a produção de hidrogênio para uma temperatura muito alta em torno de 700 ou 800 °C. Este tipo de catalisador de níquel, tem sido muito utilizado na reforma a vapor do metano por ter uma alta atividade catalítica (KIKUCHI, 1995; FROMENT; XU, 1989; OSTROWSKI et al., 1998). De acordo com o calculado por Shu et al. (1994) a separação por membrana pode resultar em grande melhora no equilíbrio da reforma

a vapor de CH_4 a baixas temperaturas, numa faixa de 500-600 °C. Em temperaturas moderadas membranas de paládio avaliadas comercialmente são muito grossas para trabalhar efetivamente. Shu et al. (1994) utilizaram catalisador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$, em membrana de Pd e Pd-Ag/SS, para a reação de reforma a vapor.

Bindjouli et al. (1994) desenvolveram um reator de membrana catalítica adequado para desempenhar ativação catalítica e separação simultaneamente. Este reator foi feito de dois tubos coaxiais de separação em duas partes, dedicado para reação (interna) e separação (anular). A saída do tubo era não porosa e considerava-se a porosidade interna do tubo. Este foi revestido com membrana seletiva de alumina e empacotado com o catalisador heterogêneo. Por causa da remoção seletiva e contínua do produto, ele pode ser usado para reações reversíveis tais como a desidrogenação de alcanos para produzir altos rendimentos que correspondem aos de equilíbrio. O projeto do reator considerou a cinética química e física (transporte através da membrana) e hidrodinâmica (fluxo padrão em lados de reação e separação). Vários estudos existentes propõem fluxos padrões tais como “*plug flow*” (ITOH; SHINDO, 1988), mistura perfeita (SUN; KHANG, 1990). Ainda Bindjouli et al. (1994) analisaram a influência da difusão do gás através da membrana na transferência de massa no reator catalítico com membrana de parede inerte e verificaram que esta possui pequeno efeito no perfil de concentração radial. É importante notar que os gradientes radiais para a concentração na membrana implicam que a transferência de massa é fortemente influenciada pela porosidade da membrana e pelo diâmetro dos poros. Logo, uma descrição matemática deste reator, leva freqüentemente a equações diferenciais parciais (EDPs) com condições de contorno complexas. Portanto, duas técnicas eficientes foram usadas para resolver estas equações através de dois métodos numéricos, colocação ortogonal e colocação ortogonal em elementos finitos. Análises de distribuição de tempo de residência (DTR) obtidas experimentalmente e a proposta de modelagem matemática completa do reator, baseada em balanços de massa em diferentes regiões do reator, mostraram que os fenômenos difusionais radiais na fase gasosa no reator de membrana puderam ser negligenciados. Estes resultados foram quantitativamente validados através dos cálculos do modelo e os valores preditos teoricamente tiveram boa concordância com os dados experimentais para ambos os casos.

Como foi mostrada por vários autores, a conversão do metano para hidrogênio e dióxido de carbono pode ser alcançada até mesmo a baixas temperaturas utilizando reatores com membrana. Nestes reatores, em particular, o hidrogênio produzido é livre de CO e CO_2 de modo que possa ser aplicado como polímero ou célula de combustível

eletrolítica alcalina, operando a baixas temperaturas (KIKUCHI, 1995; UEMIYA et al., 1991; LIN et al., 1998). Kikuchi (1995) estudou filmes de membranas de Pd e Pd-Ag/Cerâmica e Pd e Pd-Ag/metál em vários tipos de catalisadores, Pt/CeO₂-Al₂O₃, Pt/Al₂O₃, Pt/La₂O₃-Al₂O₃, Pt/Al₂O₃ e verificou eficiente permeação do H₂ pelo uso de membrana de paládio, e maior conversão do metano utilizando o catalisador de Pt/CeO₂-Al₂O₃. Devido à contínua retirada de hidrogênio do sistema de reação por membrana baseada em Pd, o deslocamento da conversão de equilíbrio do metano foi experimentalmente demonstrado por vários autores dentre eles Lin et al. (1998). Este melhoramento é denominado “*drain-off*”, ou seja, drenar para fora, que é o efeito da remoção de hidrogênio (SHU et al., 1991; KIKUCHI, 1995; UEMIYA et al., 1991; LIN et al., 1998; PROKOPIEV et al., 1992). Como foi mostrado por Shu et al. (1994) a simulação do comportamento do reator de membrana de paládio na reforma a vapor do metano foi útil para ilustrar o aumento da conversão de equilíbrio.

Assaf et al. (1998) propuseram um modelo matemático unidimensional estacionário e isotérmico de um reator com membrana, em que estudaram a influência da temperatura de reação, fluxo de escoamento de alimentação de H₂ e espessura da membrana na conversão de metano, utilizando catalisador de Ni/ γ -Al₂O₃, em membrana de paládio suportada em aço inox. Observaram que melhores resultados para conversão do metano foram obtidos para maiores valores de temperatura, menores fluxos de permeação de H₂ e para menor espessura de membrana.

Em plantas de reforma de hidrocarbonetos convencional, o calor necessário ao processo é gerado nos queimadores que circulam os tubos no reformador. Somente aproximadamente 50% do calor gerado pela combustão é utilizado pelo processo de reforma. O restante é transferido para processos “*downstream*”.

2.4 Modelagem e simulação de reformadores

Lin et al. (2003) apresentaram um modelo matemático, baseado em expressões da taxa para três reações reversíveis envolvendo a reforma a vapor do metano em que investigaram o efeito da remoção do hidrogênio na conversão do mesmo. A influência dos dois maiores parâmetros de operação, isto é, WHSV e (L/S) no aumento da conversão do metano foi também simulado. Também conduziram testes experimentais para examinar a concordância com os resultados simulados. Este trabalho será discutido com maior detalhe no Capítulo 3, item 3.3, pois foi o primeiro modelo utilizado

nesta dissertação.

Santana e Pagano (2004) propuseram um modelo matemático fenomenológico para descrever a aplicação de um reator de membrana ao processo de deslocamento gás d'água. A formulação do modelo foi realizada através de balanços de massa e energia. Os resultados obtidos a partir de simulações, confirmaram a grande influência do coeficiente de transferência de massa através da membrana na conversão do processo como também a influência de outras variáveis tais como razão molar de alimentação, temperatura de alimentação, pressão da mistura reacional e vazão do gás de arraste.

Grace et al. (2001) investigaram experimentalmente e por simulação a possibilidade de operar um reator a condições autotérmicas livre de formação de coque, a uma faixa de temperatura, pressão e razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$. Utilizaram membrana de Pd e catalisador de $\text{Ni}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Observaram que com o aumento da temperatura conseguiam-se maiores conversões de metano e que a influência da elevação da pressão poderia ser neutralizada através da permeação do hidrogênio. Através da análise do diagrama ternário (C, O, H), no qual cada limite (empírico) de formação de carbono surge que a permeação do H_2 , tal como a adição de O_2 , pode de fato diminuir a probabilidade de formação de coque no catalisador e no tubo de membrana permeável.

Avci et al. (2001) através de um modelo unidimensional heterogêneo de um reator simularam a oxidação catalítica e reforma a vapor do metano, utilizando catalisador de $\text{Pt}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ para a reação oxidativa e $\text{Ni}/\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ para a reforma a vapor. A operação do reator em diferentes razões de alimentação foram analisados para ambas configurações de leito (leito duplo e leito de mistura) em escala de laboratório e industrial. A maior produção de hidrogênio foi observada para o leito de mistura, isto é, quando os catalisadores foram misturados. Em ambas configurações, leito duplo e de mistura, as limitações difusionais intrapartícula foram significativa para as operações em escala industrial.

Reformadores primários requerem modelos bidimensionais para representar corretamente o gradiente de temperatura radial, particularmente na parede do tubo (ROSTRUP-NIELSEN, 1993). Modelos bidimensionais pseudo-homogêneos têm sido usados para simular o estado estacionário (ROSTRUP-NIELSEN et al., 1988) e não estacionário (KVAMSDAL et al., 1999) de operações em reformadores a vapor catalítico. O uso de modelos pseudo-homogêneos, porém, não é adequado para representar reformadores primários (XU; FROMENT, 1989; ELNASHAIE et al., 1992).

Ferreira et al. (1992) resolveram modelos heterogêneos bidimensionais para simular reformador a vapor do metano com grande porosidade do catalisador, considerando a forte restrição interna de transferência de massa. Além disso, as reações de reforma foram representadas pela reação de primeira ordem, portanto, a equação da reação de difusão tem uma solução analítica simples. Atualmente, a cinética mais exata para representar as reações de reforma, particularmente a Langmuir-Hinshelwood (Houghen-Watson), reportada por Froment e Xu (1989) tem conduzido com êxito na simulação de reações industriais (ELNASHAIE; ELSHISHINI, 1993).

2.5 Conclusões

Neste capítulo, apresentou-se uma visão geral sobre produção de hidrogênio e algumas aplicações; processos que utilizam membrana e suas variedades como também suas várias funções focando a reforma a vapor de metano. Apresentou-se uma revisão sobre algumas configurações de reformadores, catalisadores utilizados e suportes.

CAPÍTULO 3

Modelagem Matemática do Reator de Reforma a Vapor

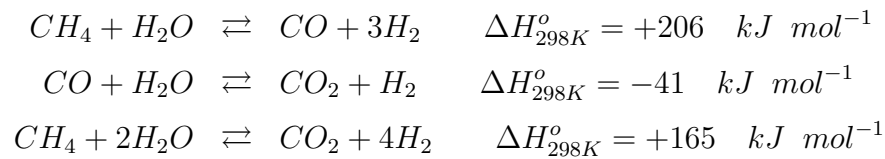
3.1 Introdução

Neste capítulo serão descritos 3 modelos matemáticos de reator, sendo que os dois primeiros são modelos apresentados na literatura e o primeiro e o terceiro são de reator com membrana e, a rigor, deveriam constar na revisão bibliográfica. Entretanto, como este trabalho teve como objetivo também reproduzir dois trabalhos da literatura, os quais utilizam os referidos modelos, eles serão descritos neste capítulo, com certo detalhe, a fim de subsidiar a apresentação do modelo proposto. Tal metodologia também se justifica pelo fato de que na literatura os modelos são apresentados de forma compacta, sem maiores detalhamentos, o que não é feito aqui.

3.2 Modelagem Termodinâmica das Reações de Reforma a Vapor

A análise do efeito das condições operacionais (temperatura, pressão e composição) sobre o equilíbrio químico é fundamental, haja visto que o equilíbrio determina a máxima conversão que pode ser obtida no reator. Assim, a resolução das equações de balanço de massa e energia não é suficiente para a análise do reator, já que a cinética química fica limitada pelas condições de equilíbrio.

As reações reportadas por Froment e Xu (1989), após um amplo estudo investigativo das diversas possibilidades, para a reforma a vapor Equação (1.1), reação de deslocamento gás d'água Equação (1.2) e metanação - equação global Equação (1.3), são:



Como a Equação (1.3) é resultante da soma das equações (1.1) e (1.2), logo somente estas são independentes.

Para determinar a composição no equilíbrio, utilizou-se o método da minimização da energia livre de Gibbs que consiste em encontrar um conjunto de números de moles que minimize a energia livre de Gibbs a uma dada pressão e temperatura em um sistema monofásico, sujeito às restrições do balanço de massa. Embora num sistema fechado as espécies moleculares em uma reação não se conservem, o número total de átomos de cada elemento é constante. A solução para esse tipo de problema está baseada no método dos multiplicadores indeterminados de Lagrange (Smith e Van Ness, 2000). A equação dada por esse procedimento e que deve ser aplicada para cada participante da reação é dada por:

$$\Delta G_{fi} + RT \ln \left(y_i \hat{\phi}_i \frac{P}{P^0} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} = 0 \quad \text{com} \quad (i = 1, 2, \dots, 5) \quad (3.1)$$

em que ΔG_{fi} é a variação da energia de Gibbs padrão de formação para a espécie i [kJ mol^{-1}]; R é a constante universal dos gases [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]; y_i é a fração molar da espécie i [-]; $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade do componente i na mistura [-]; λ_k é o

multiplicador de Lagrange de cada elemento k [-] e a_{ik} é o número de átomos de cada elemento k por molécula i .

A equação (3.1) deve ser resolvida juntamente com o balanço de massa para cada espécie química. Considerando que no sistema entrem 1 mol de metano e 3 moles de água, tem-se:

$$C : n_{CH_4} + n_{CO} + n_{CO_2} = 1 \quad (3.2)$$

$$H : 4n_{CH_4} + 2n_{H_2O} + 2n_{H_2} = 10 \quad (3.3)$$

$$O : n_{H_2O} + n_{CO} + 2n_{CO_2} = 3 \quad (3.4)$$

O balanço de massa total também deve ser considerado:

$$\sum_i^5 n_i = n_{CH_4} + n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} + n_{H_2} \quad (3.5)$$

O cálculo da variação da energia de Gibbs padrão de formação para a espécie i é dado por:

$$\Delta G_{fi} = \Delta H_0^o - \frac{T}{T_0} (\Delta H_0^o - \Delta G_0^o) + R \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{R} dT - RT \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p^o}{RT} dT \quad (3.6)$$

em que o cálculo da variação da capacidade calorífica (ΔC_p) é dado por:

Tabela 3.1: Entalpia e a energia de Gibbs para os componentes químicos (SMITH et al., 2000)

Composto	$\Delta H, [kJ \text{ mol}^{-1}]$	$\Delta G, [kJ \text{ mol}^{-1}]$
CH ₄	-74520	-50460
CO ₂	-393509	-394359
CO	-110525	-137169
H ₂ O	-241818	-228572

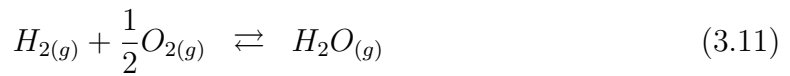
$$\frac{\Delta C_p}{R} = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (3.7)$$

sendo as constantes A , B , C e D parâmetros ajustados, obtidos de Smith et al. (2000), como mostrado na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Parâmetros para o cálculo ΔC_p a $T_{max}=2000$ K (SMITH et al., 2000)

Composto	A	10^3B	10^6C	$10^{-5}D$
CH ₄	-6,567	7,466	-2,164	0,701
CO ₂	0,047	-0,232	-	-0,063
CO	-0,2145	-0,467	-	-0,9495
H ₂ O	-1,5985	0,775	-	0,1515

Para o cálculo do ΔC_p primeiramente deve-se calcular o C_p de formação do CH₄, CO₂, CO e da H₂O, expresso nas reações abaixo:



O cálculo da capacidade calorífica à pressão constante e 298 K é calculado pela equação.

$$C_p(i) = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad i = (C, CH_4, CO_2, CO, H_2O, H_2, O_2) \quad (3.12)$$

sendo as constantes A , B , C e D parâmetros ajustados, obtidos de Smith et al. (2000), como mostra Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Parâmetros para o cálculo de C_p de formação a $T_{max}=2000$ K (SMITH et al., 2000)

Composto	A	10^3B	10^6C	$10^{-5}D$
C	1,771	0,7771	-	-0,867
CH ₄	1,702	9,081	-2,164	-
CO ₂	5,457	1,045	-	-1,157
CO	3,376	0,557	-	-0,031
H ₂ O	3,470	1,450	-	0,121
H ₂	3,249	0,422	-	0,083
O ₂	3,639	0,506	-	-0,227

Tabela 3.4: Dados para obtenção da temperatura e pressão reduzidas em função da pressão da reação ^(a) (SMITH et al., 2000)

Composto	P_c , [bar]	T_c , [K]	ω , [-]
CH_4	45,99	190,6	0,012
CO_2	73,83	304,2	0,224
CO	13,13	33,19	-0,216
H_2O	220,55	647,1	0,345
H_2	34,99	132,9	0,048

Dadas as condições operacionais de alta temperatura e pressão moderada, foi razoável supor a hipótese de mistura ideal, pois neste caso $\hat{\phi}_i = \phi_i$, sendo a fugacidade do componente i calculada, usou-se a equação do Virial:

$$\phi_i = \exp \left[\frac{P_r}{T_r} (B^o + wB^1) \right] \quad (3.13)$$

$$B^o = \left(\frac{0,083 - 0,422}{T_r^{1,6}} \right) \quad (3.14)$$

$$B^1 = \left(\frac{0,139 - 0,172}{T_r^{4,2}} \right) \quad (3.15)$$

$$P_r = P/P_c \quad (3.16)$$

$$T_r = T/T_c \quad (3.17)$$

Nela, os valores dos parâmetros T_c , P_c e ω , são a temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico, respectivamente, das equações 3.13 a 3.17, em que seus valores são mostrados na Tabela 3.4.

Assim, definida uma temperatura, pressão e composição inicial, tem-se a composição (fração molar ou conversão) de equilíbrio através da solução simultânea das Equações (3.1) a (3.17).

3.3 Cinética das Reações de Reforma a Vapor

Para simulação e construção de um reformador requerem-se informações da termodinâmica e da cinética. Embora seja conhecido que as limitações difusionais são tão severas, a maioria dos estudos cinéticos negligencia isto, ou recorre às chamadas equações da taxa “efetiva” que não explicitam a resistência à difusão. Então, Froment e Xu (1989) propuseram uma cinética intrínseca usando catalisador de Ni/MgAl₂O₄.

Froment e Xu (1989) realizaram estudos experimentais em um reator de aço-inox HK 40 (25-20 Cr-Ni) com tubos de diâmetro interno de 1,07 cm cada e com comprimento de 10 cm. O sistema continha dois aquecedores com 5 cm de comprimento cada. Usaram-se esferas de α -alumina pura na seção de pré-aquecimento e depois no leito do catalisador. Mediram os fluxos de CH₄ e H₂ com rotâmetros e CO₂ por medidor de fluxo de massa. Alimentaram a água deionizada com uma bomba volumétrica. O CH₄, H₂ e CO₂ usados foram N40 (99,99% de pureza), N35 (99,95% de pureza) e N25 (99,5% de pureza), respectivamente. Direcionaram o efluente gasoso para dois cromatógrafos, sendo o nitrogênio utilizado como gás de arraste em um, e hidrogênio em outro.

O catalisador continha 15,2% de níquel, suportado em magnésio com área superficial de níquel de 9,3 m²/g_{cat} (catalisador novo) e fração de vazio de 0,528. As partículas de catalisador que tinham forma de anel com diâmetro externo de 10 mm foram reduzidas em partículas de 0,18 - 0,25 mm.

A massa de catalisador utilizada, de 0,4 g, foi misturada com 8 ml de diluente α -alumina. O reator primeiramente foi aquecido em um fluxo de hidrogênio em 2 Kelvin/minuto até 1083 K. Esta temperatura foi mantida por 12 horas, sendo depois reduzida para 823 K. Ao alcançar esta temperatura a uma pressão fixa de 5 bar a alimentação de água foi cessada. As vazões dos controladores foram ajustadas nas condições de referência para testar a atividade da reforma a vapor: $W/F_{CH_4}^0 = 0,2 \text{ g}_{cat} \text{ h mol}_{CH_4}^{-1}$, razão molar H₂O/CH₄ = 5,0, razão molar H₂/CH₄ = 1,25. A atividade do catalisador caiu rapidamente durante as primeiras 24 horas. O estudo cinético realizado em condições específicas, foi iniciado depois das 70 horas em vapor. A desativação foi provavelmente causada por sinterização.

As condições de referência para a reação inversa de deslocamento gás d'água e para a reação de metanação estão fixos os parâmetros: T = 673 K; P_t = 3 bar; razão molar H₂/CO₂ = 1; $W/F_{CO_2}^0 = 0,25 \text{ g}_{cat} \text{ h mol}_{CO_2}^{-1}$.

As condições utilizadas nos experimentos estão listadas na Tabela 3.5. Os expe-

Tabela 3.5: Condições experimentais (XU; FROMENT, 1989)

Pressão, bar	H ₂ O/CH ₄ , molar	H ₂ /CH ₄ , molar	Temperatura, K
Reforma a vapor			
5	5		
5	3		
10	3	1,25	773, 798, 823, 848
15	5		
3	5		
3	3		
Pressão, bar	H ₂ /CH ₄ , mol		Temperatura, K
	Reações de deslocamento gás d'água e Metanação		
8			
10		1,0; 0,5	573, 598, 623, 648, 673
3			
10			

rimentos foram realizados com diferentes tamanhos de catalisadores para ambas as reações de reforma a vapor e a de deslocamento gás d'água e os resultados mostraram que não houve significativas limitações difusionais internas para tamanhos de catalisador de 0,17 a 0,25 mm. Froment e Xu (1989) mostraram, pelos cálculos, que as resistências à transferência de calor e de massa externa podem ser negligenciadas.

De acordo com Froment e Xu (1989), a Tabela 3.6 lista 11 reações que podem, pelo menos em princípio, ocorrer entre CH₄, CO₂, CO, H₂, H₂O e Carbono. A relação:

$$V(i) = \frac{\Pi p_j^{\nu_j}}{K_i} \quad \begin{cases} i = 1, 2, \dots, 11 \\ j = CH_4, CO_2, CO, H_2O \text{ e } H_2 \end{cases} \quad (3.18)$$

foi calculada através dos resultados experimentais para reforma a vapor, cujas reações de 6 a 11, da Tabela 3.6 excederam o valor 1 para $V(i)$, de forma que não ocorresse deposição de carbono. Os valores de $V(4)$ e $V(5)$ são sempre menores que 1, porém estas duas reações podem ocorrer para a direita. Uma vez observado que a taxa de desaparecimento do metano diminui com a conversão do metano e consequentemente com o aumento da concentração de CO₂, em contradição com as reações 4 e 5, estas não foram consideradas e foram omitidas do esquema de reação. As relações de $V(1)$ e $V(3)$ aumentam com o tempo espacial, $W/F_{CH_4}^0$ e a temperatura, a uma pressão e

razão molar H_2O/CH_4 fixas. Os valores são sempre menores que 1, de forma que as reações 1 e 3 procedam para a direita.

Os valores de $V(2)$ foram analisados, nas quais mostram $V(2)$ em função do parâmetro $W/F_{CH_4}^o$ utilizando várias razões de água/metano, pressão e temperatura. De 10 a 15 bar, o valor de $V(2)$ é sempre próximo de 1, de modo que a reação de deslocamento gás d'água é próximo ao equilíbrio, mas isto não é o caso para 3 e 5 bar. Apesar dos valores de $V(2)$ diminuírem quando $W/F_{CH_4}^o$ diminuiu, a extrapolação das curvas não levaram à origem. Consequentemente é improvável que CO_2 seja formado exclusivamente livre de CO . Uma vez que se requerem esquemas de reação com contribuição paralela para formação do CO_2 .

Um raciocínio similar aplicado para os dados nas reações de deslocamento gás d'água e reação global, indicam que entre as seis reações envolvendo carbono, cinco (reações 7 a 11 da Tabela 3.6) procedem para a direita e podem formar carbono. Assim, elas não afetariam significativamente o balanço de massa, porém o processo pode ser descrito com base nas reações 1 a 3.

A literatura contém um grande número de modelos cinéticos para a reação de reforma a vapor e diferentes expressões de taxa são avaliadas. Froment e Xu (1989) desenvolveram as mais gerais e realísticas equações intrínsecas de taxa para a reforma a vapor do metano usando um reator de fluxo integral e um catalisador comercial (*Haldor Topose Ni/MgAl₂O₄*). As expressões da taxa para as reações de trabalho consistem em três reações representativas. As equações da taxa correspondentes são:

Para a reação 1 da Tabela 3.6:

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{(DEN)^2} \quad (3.19)$$

r_1 é a taxa para equação (3.19), $[kgmol\ kg^{-1}\ h^{-1}]$.

Para a reação 2:

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO_2}}{K_2} \right)}{(DEN)^2} \quad (3.20)$$

Tabela 3.6: Possibilidade de reações de reforma a vapor do metano (XU; FROMENT, 1989)

<i>No.</i>	<i>Reações</i>	$\Delta H_{298}, kJ/mol$
1	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	+206.1
2	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41.15
3	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	+165.0
4	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+247.3
5	$CH_4 + 3CO_2 \rightleftharpoons 4CO + 2H_2O$	+330.0
6	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	+74.82
7	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	-173.3
8	$CO + H_2 \rightleftharpoons C + H_2O$	-131.3
9	$CO_2 + 2H_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	-90.13
10	$CH_4 + 2CO \rightleftharpoons 3C + 2H_2O$	-187.6
11	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2C + 2H_2O$	-15.3

r_2 é a taxa para equação (3.20), $[kgmol\ kg^{-1}\ h^{-1}]$.

Para a reação 3:

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}^{3,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{K_3} \right)}{(DEN)^2} \quad (3.21)$$

r_3 é a taxa para equação (3.21), $[kgmol\ kg^{-1}\ h^{-1}]$.

nas quais:

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} p_{H_2O} / p_{H_2} \quad (3.22)$$

Os valores de k_1, k_2 e k_3 são as constantes da taxa para as reações descritas nas equações (1.1), (1.2) e (1.3), calculadas a partir da equação de Arrhenius (3.23):

$$k_i = A(k_i) \exp \left[\frac{-E_{a,i}}{RT} \right], \quad \text{com } i = 1, 2, 3 \quad (3.23)$$

em que os valores para $A(k_i)$ e $E_{a,i}$ são obtidos da Tabela 3.7. As unidades de k_1 , k_2 e k_3 são respectivamente, $(kgmol\ bar^{1/2}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1})$, $(kgmol\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1}\ bar^{-1})$ e $(kgmol\ bar^{1/2}\ kg_{cat}^{-1}\ h^{-1})$.

As constantes de adsorção são calculadas pela equação de Van't Hoff (3.24):

$$K_j = A(K_j) \exp \left[\frac{-\Delta H_j^o}{RT} \right] \quad \text{com } j = CO, H_2, CH_4, H_2O \quad (3.24)$$

Os valores para $A(K_{CO})$, $A(K_{H_2})$, $A(K_{CH_4})$, $A(K_{H_2O})$, ΔH_{CO}^o , $\Delta H_{H_2}^o$, $\Delta H_{CH_4}^o$ e $\Delta H_{H_2O}^o$ estão na Tabela 3.7.

As constantes de equilíbrio para as três reações são dadas por:

$$K_i = A(K_i) \exp \left[\frac{-\Delta H_i^o}{RT} \right], \quad \text{com } i = 1, 2, 3 \quad (3.25)$$

sendo que K_1 , K_2 , K_3 são as constantes de equilíbrio $[bar^2]$, $[-]$, $[bar^2]$, respectivamente, dadas na Tabela 3.8.

As taxas de formação de CO e CO₂ para o desaparecimento do CH₄ na reforma a vapor são obtidas de:

$$r_{CH_4} = r_1 + r_3 \quad (3.26)$$

$$r_{CO_2} = r_2 + r_3 \quad (3.27)$$

$$r_{CO} = r_1 - r_2 \quad (3.28)$$

Duas destas equações da taxa são independentes. As taxas de reação para o desaparecimento de CO₂ e para a formação de CO e CH₄ no deslocamento gás d'água e metanação (CO₂ e H₂ da alimentação) são obtidas de:

$$r'_{CH_4} = -(r_1 + r_3) \quad (3.29)$$

$$r'_{CO_2} = -(r_2 + r_3) \quad (3.30)$$

$$r'_{CO} = r_1 - r_2 \quad (3.31)$$

3.4 Modelo Matemático Simplificado de um Reator com Membrana

Este modelo matemático foi utilizado por se tratar de um modelo simples, somente balanço de massa, porém representativo, de um reator com membrana para a reforma a vapor do metano. O mesmo é válido para condições de escala de laboratório cujo reator pode ser tomado como sendo isotérmico.

Lin et al. (2003) apresentaram um modelo matemático baseado nas expressões da taxa de reação para descrever o deslocamento da conversão do metano na reforma a vapor. O efeito de vários parâmetros incluindo velocidade espacial (WHSV - Weight Hourly Space Velocity), relação carga de metano-superfície de membrana (L/S - Load-to-Surface), pressão da reação (P_r), pressão parcial do hidrogênio no lado do permeado (P_p) e temperatura de reação foram investigados. Resultados experimentais e de simulação mostraram que conversões superiores a 80% podem ser alcançadas em um reator com membrana de paládio com temperatura de reação de 500 a 800 °C em reator de leito fixo (FBR). Além disso, rendimentos de CO (<2%) em reator de membrana foi muito abaixo (>50%) em FBR, o que indica significativa diminuição do CO produzido com uso de reator de membrana.

Somente a reação global de reforma a vapor do metano foi considerada para simplificar a solução analítica do modelo de permeação. Lin et al. (2003) apresentaram um modelo baseado nas expressões da taxa das 3 reações reversíveis envolvendo reforma a vapor do metano para investigar o efeito do hidrogênio removido na conversão do metano. A influência dos dois parâmetros de operação, isto é, a velocidade espacial e relação carga-superfície no aumento da conversão foi investigada. Testes experimentais foram conduzidos a fim de examinar a concordância com os resultados calculados.

As hipóteses adotadas para o desenvolvimento do modelo foram:

- A reação é processada de modo isotérmico e isobárico;
- Operação em regime permanente;
- Fluxo empistonado em ambos os lados: reação e permeação;
- Cinética intrínseca para reforma a vapor do metano e reações de deslocamento gás d'água;

- Não há camada limite na superfície da membrana.

As expressões de taxa utilizadas neste modelo foram as reações expressas nas equações (1.1) a (1.3) foram as de Froment e Xu (1989), citadas anteriormente.

A pressão parcial de cada componente (p_j) é dada por:

$$p_{CH_4} = (1 - X_{CH_4})\sigma \quad (3.32)$$

$$p_{CO_2} = X_{CO_2}\sigma \quad (3.33)$$

$$p_{CO} = X_{CO}\sigma \quad (3.34)$$

$$p_{H_2O} = (m - X_{H_2O})\sigma \quad (3.35)$$

$$p_{H_2} = (m_{H_2}^o - X_{H_2})\sigma \quad (3.36)$$

em que:

$$\sigma = \frac{P_r}{1 + m + m_{H_2}^o + X_{H_2} - X_{CH_4} - X_{H_2O} + X_{CO} + X_{CO_2}} \quad (3.37)$$

E X_i e Y_{H_2} , segundo Lin et al. (2003) são definidos como:

$$X_{CH_4} = 1 - \frac{F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.38)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.39)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.40)$$

$$X_{H_2O} = 1 - \frac{F_{H_2O}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.41)$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.42)$$

$$Y_{H_2} = \frac{F_{H_2}^p}{F_{CH_4}^0} \quad (3.43)$$

E como a razão de vapor d'água e metano é de 3 kgmol, a conversão da água no início conforme a definição (Equação 3.41) é -2.

A variação da conversão de cada componente ao longo do comprimento do reator

é dada por (balanço de massa de cada componente):

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \tau_r(r_1 + r_3) \quad (3.44)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \tau_r(r_2 + r_3) \quad (3.45)$$

$$\frac{dX_{CO}}{dz} = \tau_r(r_1 - r_2) \quad (3.46)$$

$$\frac{dX_{H_2O}}{dz} = \tau_r(r_1 + r_2 + 2r_3) \quad (3.47)$$

$$\frac{dX_{H_2}}{dz} = \tau_r(3r_1 + r_2 + 4r_3) - \frac{dY_{H_2}}{dz} \quad (3.48)$$

Sendo a taxa de permeação do hidrogênio através da membrana de paládio dada pela equação, temos:

$$\frac{dY_{H_2}}{dz} = \tau_m \beta (P_{H_2}^{0,5} + P_p^{0,5}) \quad (3.49)$$

com $\tau_r = \frac{W}{F_{CH_4}^0}$ e $\tau_m = \frac{2\pi R_m L}{F_{CH_4}^0}$, em que W é a massa de catalisador; F_i é a vazão do componente i no lado da reação; $F_{CH_4}^0$ é a vazão de metano na entrada do reator; P_p é a pressão parcial do hidrogênio no lado de permeação; R_m é o raio do tubo da membrana; L é o comprimento total do tubo de membrana; β é a permeância da membrana de paládio e $z=\ell/L$ é o comprimento adimensional do tubo de membrana. Nos experimentos, dois parâmetros de operações WHSV e L/S são usados ao invés de τ_r e τ_m . Por definição, WHSV e L/S são inversos de τ_r e τ_m , respectivamente.

As condições iniciais são:

$$z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} X_{CH_4} = X_{CO_2} = X_{CO} = X_{H_2} = 0 \\ X_{H_2O} = -2 \\ P_0 = 9 \text{ bar} \quad \text{ou} \quad P_0 = 20 \text{ bar} \\ T_0 = 773,15 \text{ K} \end{array} \right. \quad (3.50)$$

lembrando que Lin et al. (2003) apresentaram resultados à pressão inicial de 9 bar e à 20 bar.

Nas equações da taxa, equações (3.19) a (3.21), um parâmetro crítico é a pressão parcial do hidrogênio P_{H_2} . O hidrogênio livre na relação água/metano do estoque de alimentação ($m_{H_2}^0 = 0$) resultará em uma taxa de reação inicial infinita devido

3.4. Modelo Matemático Simplificado de um Reator com Membrana 38

a pressão parcial do hidrogênio na entrada ser zero. O problema pode ser resolvido fixando um valor de $m_{H_2}^0$ muito pequeno. Neste estudo, utilizou-se $m_{H_2}^0 = 1.0 \times 10^{-6}$ obtido em Lin et al. (2003).

Tabela 3.7: Parâmetros cinéticos usados para o cálculo da conversão do metano (LIN et al., 2003)

Parâmetros	Fator Pré-Exponencial	E e ΔH (kJ mol ⁻¹)
k_1	$4,2248 \times 10^{15}$	240,1
k_2	$1,955 \times 10^6$	67,13
k_2	$1,0202 \times 10^{15}$	243,9
K_{CH_4}	$8,23 \times 10^{-5}$	-38,28
K_{CO}	$6,12 \times 10^{-9}$	-70,65
K_{H_2O}	$6,65 \times 10^{-4}$	88,68
K_{H_2}	$1,77 \times 10^5$	-82,9

Tabela 3.8: Constantes de equilíbrio e de Permeância da membrana de paládio (LIN et al., 2003)

Parâmetros	Fator Pré-Exponencial	E e ΔH (kJ mol ⁻¹)
K_1	$7,846 \times 10^{12}$	220,2
K_2	$1,412 \times 10^{-2}$	-37,72
K_2	$1,11 \times 10^{11}$	182,4
β	56,41	12,54

Considerações de equilíbrio inicial e final

De acordo com as reações (1.1) a (1.3), a conversão do metano é determinada pela formação de CO₂ e CO. A soma dos rendimentos de CO₂ e CO deveria igualar a conversão do metano se não houvesse deposição de carbono na superfície do catalisador. No estado de equilíbrio, as reações (1.1) e (1.3) foram necessariamente consideradas para o cálculo da composição de equilíbrio de CO e CO₂ baseadas nas constantes de equilíbrio de ambas as reações. Então, a conversão do metano poderia ser obtida somando os rendimentos de CO e CO₂. As constantes de equilíbrio das reações (1.1) e

(1.3) podem ser respectivamente expressas da seguinte forma:

$$K_1 = \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{P_{CH_4} P_{H_2O}} \quad (3.51)$$

$$K_3 = \frac{P_{H_2}^4 P_{CO_2}}{P_{CH_4} P_{H_2O}^2} \quad (3.52)$$

na quais,

$$P_{CH_4} = \frac{1 - X_{CO} - X_{CO_2}}{D} P_r \quad (3.53)$$

$$P_{CO_2} = \frac{X_{CO_2}}{D} P_r \quad (3.54)$$

$$P_{CO} = \frac{X_{CO}}{D} P_r \quad (3.55)$$

$$P_{H_2O} = \frac{m - X_{CO} - 2X_{CO_2}}{D} P_r \quad (3.56)$$

$$P_{H_2} = \frac{3X_{CO} + 4X_{CO_2} - Y_{H_2}}{D} P_r \quad (3.57)$$

com $D = 1 + m + 2X_{CO} + 2X_{CO_2} - Y_{H_2}$.

A conversão do metano no equilíbrio foi definida como: $X_{CH_4} = X_{CO} + X_{CO_2}$.

Existem dois casos extremos que devem ser considerados:

Caso 1) No estágio “inicial”, se $P_{H_2} \leq P_p$, então $Y_{H_2} = 0$, uma vez que o hidrogênio não é removido através da membrana. Resolvendo as equações (3.51) e (3.52) simultaneamente X_{CO} e X_{CO_2} são condições de equilíbrio inicial. Assim, obtemos a conversão de equilíbrio inicial do $X_{CH_4} = X_{CO} + X_{CO_2}$, que é o mesmo valor alcançado no reator de leito fixo convencional (FBR), sem o uso de membrana de paládio.

Caso 2) No estágio “final”, P_{H_2} é aproximado para P_p devido a remoção contínua de hidrogênio, então, $P_{H_2} = P_p$. Desse modo, uma equação adicional deve ser estabelecida quando combinada com as expressões de pressão parcial do hidrogênio:

$$P_p = P_{H_2} = \frac{3X_{CO} + 4X_{CO_2} - Y_{H_2}}{D} P_r \quad (3.58)$$

Resolvendo as equações (3.51), (3.52) e (3.58) simultaneamente X_{CO} , X_{CO_2} e Y_{H_2} devem ser obtidas no estágio de equilíbrio final. Assim a conversão de equilíbrio do

3.4. Modelo Matemático Simplificado de um Reator com Membrana 40

metano no final é então calculada como $X_{CH_4} = X_{CO} + X_{CO_2}$, que é mais alta devido ao efeito da membrana.

Procedimento Experimental (LIN et al., 2003)

O tubo de membrana suportado foi preparado pela técnica de eletrólise da platina, descrito em Mardilovich et al. (1998). Um tubo de aço inox 316L tendo diâmetro de saída de 1,27 cm foi usado como suporte. A área efetiva da membrana para separação de hidrogênio é aproximadamente 60 cm^2 . A espessura da membrana de paládio é cerca de $20\text{ }\mu\text{m}$. A energia de ativação da medida da permeância da membrana é próximo de 3 kcal/mol como mostrado na Tabela 3.8.

A reação de reforma a vapor foi conduzida em reator de membrana de simples camisa. Os procedimentos de operação foram os mesmos que os descritos no trabalho anterior (LIN et al., 1998). Um catalisador de níquel, C11-9-02 da Nissan Girdler Co., foi usado na reforma a vapor do metano numa faixa de temperatura de 400-500 °C. A relação de vapor $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ foi 3. A pressão usada foi na faixa de 9-20 atm. O lado permeado do tubo da membrana foi operado abaixo da pressão atmosférica. No caso dos experimentos sem o uso do gás de arraste, considerou-se a pressão parcial do hidrogênio no lado permeado de 1 atm. Devida à alta seletividade da membrana de paládio, obteve-se hidrogênio com 100% de pureza. No caso dos teste feitos com pressões parciais do hidrogênio abaixo de 1 atm, o gás nitrogênio foi usado como gás de arraste para diluir a concentração de hidrogênio permeado através da membrana de paládio. O fluxo de nitrogênio foi na faixa de 100-500 ml/min o que resultou numa pressão parcial do hidrogênio no lado permeado de 0,2-0,7 atm.

3.5 Modelo Matemático de um Reformador a Vapor Industrial de Leito Fixo

3.5.1 Reação e Transferência de Massa no Catalisador

A equação da continuidade para os componentes dentro da partícula de catalisador, considerada esférica é:

$$\frac{1}{\xi^2} \frac{d}{d\xi} \left(D_{e,j} \xi^2 \frac{dp_{s,j}}{d\xi} \right) = 10^{-2} RT \cdot R_p^2 \cdot r'_j(P_s) \rho_s \quad j = CH_4, CO_2, CO, H_2O, H_2 \quad (3.59)$$

com

$$P_s = (p_{s,CO_2}; p_{s,CH_4}; p_{s,H_2}; p_{s,CO}; p_{s,H_2O})^T \quad (3.60)$$

sendo que T da equação 3.60 indica que o vetor é transposto.

As condições de contorno são

$$\xi = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{dp_{s,j}}{d\xi} = 0 \end{array} \right. \quad (3.61)$$

$$\xi = 1 \quad \left\{ \begin{array}{l} p_{s,j} = p_j \end{array} \right. \quad (3.62)$$

Procedendo-se à abertura da equação (3.59), tem-se

$$D_{e,j} \frac{d^2 p_{s,j}}{d\xi^2} + \frac{2}{\xi} D_{e,j} \frac{dp_{s,j}}{d\xi} = 10^{-2} RT \cdot R_p^2 \cdot r'_j(P_s) \rho_s \quad (3.63)$$

em que ξ é a posição radial na partícula [-]; $D_{e,j}$ é a difusividade efetiva para o componente j [$m^2 h^{-1}$]; $p_{s,j}$ é a pressão do componente j dentro da partícula do catalisador [bar]; R é a constante dos gases [$kJ(kgmol^{-1}K^{-1})$]; T é a temperatura do gás de pro-

cesso [K]; R_p é o raio equivalente da partícula do catalisador [m]; ρ_s é a densidade do catalisador sólido [$kg_{cat} m_{cat}^{-3}$] e r'_j é a taxa para o componente j .

Desde que o gradiente de pressão são limitados a uma fina camada próxima à superfície do catalisador, a geometria planar pode ser usada, logo a Equação 3.63 pode ser reduzida à equação:

$$D_{e,j} \frac{d^2 p_{s,j}}{d\xi^2} = 10^{-2} RT \cdot R_p^2 \cdot r'_j(P_s) \rho_s \quad (3.64)$$

As taxas para CH_4 e CO_2 :

$$r'_{CH_4} = -(r_1 + r_3) \quad (3.65)$$

$$r'_{CO_2} = -(r_2 + r_3) \quad (3.66)$$

são definidas nas equações (3.19) a (3.21).

A difusividade efetiva para o componente j , é calculada pela equação:

$$D_{e,j} = \frac{\epsilon_s}{\tau} \overline{D}_j \quad (3.67)$$

Substituindo $\epsilon_s = 0,6$ e $\tau = 3,54$ (XU; FROMENT, 1989) na equação (3.67), tem-se:

$$D_{e,j} = \frac{0,6}{3,54} \overline{D}_j \quad (3.68)$$

sendo que ϵ_s é a porosidade da partícula de catalisador [$m_{vazio}^3 m_{cat}^{-3}$]; τ é o fator de tortuosidade [-] e $\overline{D}_j$ é a difusividade média do componente j [$m^2 h^{-1}$], que é obtida da equação:

$$\overline{D}_j = \int_0^R D_j(r_i) \cdot f(r_i) dr \quad (3.69)$$

ou

$$\overline{D}_j = \sum_i D_j(r_i) \cdot S(r_i) \quad (3.70)$$

sendo que D_j é a difusividade do componente j , $[m^2h^{-1}]$, $S(r_i)$ é a fração de volume vazio dada pelos poros com raio entre r , $[-]$, $S(r_i)$ é a fração de volume vazio dada pelos poros com raio entre r_i e r_{i+1} , $[-]$:

$$S(r_i) = \frac{V_{g,i}}{\sum_i V_{g,i}} = \frac{V_{g,i}}{V_g} \quad (3.71)$$

em que $V_{g,i}$ é o volume de vazios com o poro do catalisador variando de $r_i < r < r_{i+1}$ por grama de catalisador $[ml\ g_{cat}^{-1}]$ e V_g é o volume de vazios por grama de catalisador $[ml\ g_{cat}^{-1}]$. A distribuição do tamanho do poro do catalisador é mostrada na Tabela 3.9

Tabela 3.9: Distribuição do tamanho do poro do catalisador (XU; FROMENT, 1989)

<i>Diâmetro do poro, Å</i>	<i>Δ Vol. de vazios ΔV_g, cm³/g</i>
30	0,0040
30-50	0,0250
50-80	0,0262
80-120	0,0379
120-200	0,0573
200-500	0,0388
500-1000	0,0190
1000-10000	0,0290
10000-100000	0,0136
<i>soma</i>	0.2508

Para determinarmos a difusividade global do componente j :

$$D_j(r_i) = \frac{1}{\frac{1}{D_{m,j}} + \frac{1}{D_{k,j}(r_i)}} \quad (3.72)$$

sendo que $D_{m,j}$ é a *difusividade molecular* para o componente j , $[m^2h^{-1}]$, $D_{k,j}(r_i)$ é a *difusividade de Knudsen* para o componente j , $[m^2h^{-1}]$.

A difusividade molecular (binária) para o componente j , foi calculada pela correlação de Fuller e Giddings (1965), Fuller et al. (1966, 1969):

$$D_{m,j} = D_{AB} = \frac{0,00143T^{1,75}}{PM_{AB}^{1/2} \left[(\sum \nu)_A^{1/3} + (\sum \nu)_B^{1/3} \right]} \quad (3.73)$$

uma vez que p_0 e T estão descritos na Tabela 3.15:

A difusividade de Knudsen para o componente j foi calculada pela equação:

$$D_{k,j} = \frac{4}{3}r \left(\frac{2}{\pi} \frac{RT}{M_j} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.74)$$

sendo $D_{k,j}$ a difusividade de Knudsen do componente j [m^2h^{-1}] e r é o raio do poro do catalisador [$\text{\AA}$], como foi mostrado na Tabela 3.9. M_j é a massa molar do componente j .

O fator de tortuosidade τ é o efeito concentrado e simplificado de muitas complexidades. O fator de tortuosidade varia de 1,5 a 10 ou mais. As predições do modelo levam a valores de fator de tortuosidade de $1/\epsilon_g$ conforme Wakao e Smith (1962); de 2, com o modelo de poro com caminho paralelo (WHEELER, 1951); de 3, com modelo de poro de ligação cruzada paralela (FENG; STEWARD, 1973); de 4, quando usam modelo de poro randômico (BEEKMAN; FROMENT, 1982). Deken et al. (1982) obtiveram um valor acerca de 4,7 pela técnica de cromatografia gasosa por aplicação da equação de van Deemter (DEEMTER et al., 1956) usando o diâmetro de poro médio no cálculo nas difusividades de Knudsen. Dumez e Froment (1976) encontraram o valor de 5 usando Equação(3.69) e a equação do balanço de massa considerando ambas como difusão e reação. Eles ajustaram os resultados experimentais obtidos em reator diferencial e usaram o raio macroporo como valor de r no cálculo da difusividade de Knudsen, uma vez que constatado que o microporo era pequeno suficientemente para que não ocorrer resistência difusional. Já que o fator de tortuosidade obtido por diferentes autores cobre uma larga faixa, (XU; FROMENT, 1989) preferiram medir τ para o catalisador sob consideração. Logo, utilizou-se para esta dissertação o valor calculado por Xu e Froment (1989) que é 3,54, conforme mostrado na equação 3.68.

Fez-se a determinação experimental do fator de tortuosidade em dois modos:

1) O método puramente físico que não requer o conhecimento da cinética intrínseca da reação, mas tem o inconveniente que as condições para determinação podem estar

longe das condições de reação.

2) O método que determina τ sob condições de reação através da combinação da cinética intrínseca e dos aspectos de difusão permitem a simulação do reator em que as limitações difusionais ocorrem. Através do ajuste dos resultados calculados pelos experimentos τ pôde ser determinado. Uma vez que certa desativação do catalisador foi observada sob condições de reforma a vapor, τ foi então determinado sob as condições de reação de deslocamento gás d'água.

A definição de conversão de acordo com Xu e Froment (1989) é:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.75)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.76)$$

$$X_{CO} = \frac{F_{CO}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.77)$$

$$X_{H_2O} = \frac{F_{H_2O}^0 - F_{H_2O}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.78)$$

$$X_{H_2} = \frac{F_{H_2} - F_{H_2}^0}{F_{CH_4}^0} \quad (3.79)$$

Em termos das variáveis de conversão as vazões molares para as espécies individuais e a vazão total podem ser determinados usando as seguintes relações:

$$F_{CH_4} = F_{CH_4}^0(1 - X_{CH_4}) \quad (3.80)$$

$$F_{CO_2} = F_{CO_2}^0 + F_{CH_4}^0 X_{CO_2} \quad (3.81)$$

$$F_{CO} = F_{CO}^0 + F_{CH_4}^0(X_{CH_4} - X_{CO_2}) \quad (3.82)$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 - F_{CH_4}^0(X_{CH_4} + X_{CO_2}) \quad (3.83)$$

$$F_{H_2} = F_{H_2}^0 + F_{CH_4}^0(3X_{CH_4} + X_{CO_2}) \quad (3.84)$$

$$F_{N_2} = F_{N_2}^0 \quad (3.85)$$

$$F_t = F_{H_2O}^0 + F_{N_2}^0 + F_{H_2}^0 + F_{CO_2}^0 + F_{CO}^0 + F_{CH_4}^0(1 + 2X_{CH_4}) \quad (3.86)$$

sendo $F_{CH_4}^0$, $F_{CO_2}^0$, F_{CO}^0 , $F_{H_2O}^0$, $F_{H_2}^0$, $F_{N_2}^0$ as vazões molares iniciais, $[kgmol\ h^{-1}]$, como mostra na Tabela 3.10. Usando as relações expressas através das equações (3.80) a (3.85) para vazões molares, é possível calcular as pressões parciais das espécies sim-

plesmente dividindo a vazão molar da respectiva espécie pela vazão molar total (3.86) e, em seguida, multiplicar pela pressão total:

$$p_j = \frac{F_j}{F_t} \times p_t \quad (3.87)$$

Nela, p_t é pressão total [bar]; p_j é pressão parcial para espécie [bar] e F_t é a vazão molar total [$kgmol\ h^{-1}$].

Tabela 3.10: Vazões Molares Iniciais (XU; FROMENT, 1989)

CH_4	CO_2	H_2O	H_2	N_2
5,17	0,29	17,35	0,63	0,85

3.5.2 Balanço Global do Reator

A Figura 3.1 mostra o modelo geométrico da parede do reator.

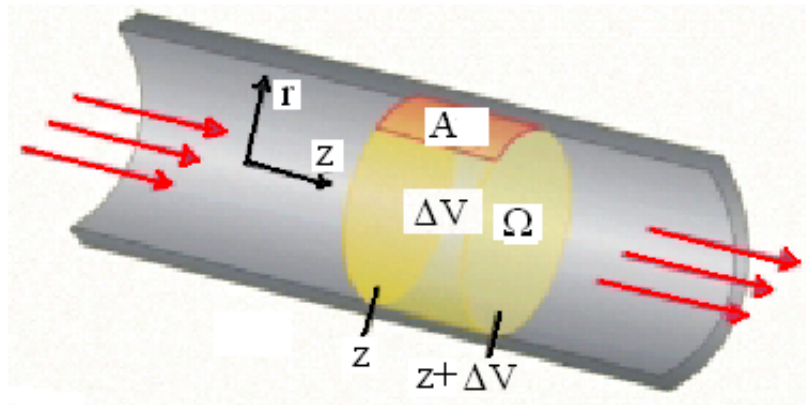


Figura 3.1: Modelo geométrico da parede do reator (NIELSEN; KAER, 1999)

Em geral, existe um gradiente de temperatura radial ao longo do reator no eixo r , mas este foi desprezado no presente modelo, havendo apenas variação na posição axial.

O balanço de massa para as espécies principais (metano e dióxido de carbono), de

acordo com Froment e Bischoff (1990), em termos de variáveis de conservação, fica:

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{\Omega \rho_B \eta_{CH_4} r_{CH_4}}{F_{CH_4}^o} \quad (3.88)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{\Omega \rho_B \eta_{CO_2} r_{CO_2}}{F_{CH_4}^o} \quad (3.89)$$

na qual Ω é a área da seção transversal [m^2]; ρ_B é a densidade do leito [$kg\ m^{-3}$]; r_{CH_4} e r_{CO_2} são as taxas de reação para o metano e gás carbônico respectivamente [$kg\ mol\ h^{-1}\ kg_{cat}^{-1}$]; η_{CH_4} é o fator de efetividade para o desaparecimento do metano [-] e η_{CO_2} é o fator de efetividade para a formação do gás carbônico [-].

O balanço de energia, de acordo com a formulação de Froment e Bischoff (1990) é:

$$\frac{dT}{dz} = \frac{1}{C_{p,g} \rho_g u_s} \left[\rho_B \left(\sum (-\Delta H_i) r_i \eta_i \right) - 4 \frac{U}{D_1} (T - T_w) \right] \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.90)$$

sendo que T é a temperatura do meio reacional [K]; ρ_g é a densidade do gás [$kg\ m^{-3}$]; $C_{p,g}$ é a capacidade de calor específica do gás [$J\ kg^{-1}\ K^{-1}$]; U é o coeficiente global de transferência de calor para o tubo [$W\ m^{-2}\ K^{-1}$]; T_w é temperatura na região anular [K]; u_s é a velocidade superficial [$m\ h^{-1}$]; ΔH_i é a entalpia da reação [$kJ\ mol^{-1}$] e D_1 é o diâmetro interno do tubo [m].

A equação (3.90) necessita da temperatura na parede, equivalente à temperatura do forno fora do tubo.

A equação de momento expressa a queda de pressão ao longo do reator:

$$-\frac{dP_t}{dz} = \frac{f \rho_g u_s^2}{d_p} \quad (3.91)$$

em que f é o fator de atrito [-], calculado pela equação de Ergun; d_p é o diâmetro da partícula equivalente [m]; u_s é a velocidade superficial [$m_f^3\ m_r^{-2}\ h^{-1}$] e ρ_g é a densidade da mistura gasosa [$kg\ m_f^{-3}$].

As condições iniciais são:

$$Em\ z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} X_{CH_4} = X_{CO_2} = 0 \\ P_t = P_0 \\ T = T_0 \end{array} \right. \quad (3.92)$$

Pela equação de Peng-Robinson calculou-se a densidade da mistura gasosa, usando a “*SUBROTINA VOLU*”:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{\alpha a}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (3.93)$$

sendo,

$$a = 0,45724 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (3.94)$$

$$b = 0,07780 \frac{RT_c}{P_c} \quad (3.95)$$

$$\alpha = \left[1 + \beta \left(1 - \sqrt{T_r} \right) \right]^2 \quad (3.96)$$

$$\beta = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad (3.97)$$

$$Z^3 - (1 - B)Z^2 + (A - 2B - 3B^2)Z - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (3.98)$$

$$A = \frac{aP}{R^2 T^2} \quad (3.99)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (3.100)$$

sendo que T_c é a temperatura crítica; P_c é pressão crítica; T_r é a temperatura reduzida, T/T_c ; ω é o fator acêntrico; Z é o coeficiente de compressibilidade; V é o volume específico [$m^3 \text{ kg}$]. Realizou-se o cálculo do volume específico usando a “*SUBROTINA MNEWT*” (VETTERING et al., 1992).

Na resolução da equação (3.91) é necessário avaliar a velocidade superficial u e o fator de atrito f . Da equação da continuidade, em termos de pressão, temperatura e extensão da reação pode ser encontrado que:

$$u_s = \frac{F_t R T}{A_t P_t} \quad (3.101)$$

Nela F_t é a vazão total dos componentes [$kgmol\ h^{-1}$]; P_t é a pressão total do balanço de momento [bar]; T é a temperatura do meio que aparece no balanço de energia [K] e A_t é a área da seção transversal do tubo [m^2].

Calculou-se o fator de atrito usando a Equação de Ergun (1952) (3.91). O diâmetro equivalente do anel do catalisador é calculado de acordo com Brauer (1957) e a porosidade do leito de acordo com Reichelt e Blaszi (1971).

$$f = \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} \times \frac{1,74 + 150(1 - \varepsilon)}{Re} \quad (3.102)$$

sendo que ε é a porosidade no leito catalítico calculada pela equação:

$$\varepsilon = 0,38 + 0,073 \left[1 + \frac{\left(\frac{D_1}{d_p} - 2 \right)^2}{\left(\frac{D_1}{d_p} \right)^2} \right] \quad (3.103)$$

e o Re é o Número de Reynolds [-] calculado pela equação:

$$Re = \frac{\rho_g d_p u_s}{\mu} \quad (3.104)$$

sendo que o ρ_g é a densidade da mistura gasosa [$kg\ m_{fluido}^{-3}$]; d_p é o diâmetro da partícula de catalisador [m]; u_s é a velocidade superficial [$m_{fluido}^3\ m_{raio}^{-2}\ h^{-1}$] e μ é a viscosidade do fluido [$kg\ m^{-1}\ h^{-1}$].

$$d_p = \left(\frac{3}{2} \frac{H}{D_{ep}} \right)^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{2D_{ip}H}{D_{ip} + D_{ep}} (2H + D_{ep} - D_{ip}) \right] D_{ep} \quad (3.105)$$

Note que a equação (3.105) é válida somente para partículas de catalisador em forma de anel. Define-se o diâmetro da partícula equivalente como o diâmetro da esfera com a mesma área superficial externa por unidade de volume na partícula de catalisador.

O coeficiente de transferência de calor U é calculado de:

$$\frac{1}{U} = \frac{d_{ti}}{2\lambda_{st}} \ln \left(\frac{d_{te}}{d_{ti}} \right) + \frac{1}{\alpha_i} \quad (3.106)$$

estabelecendo-se que U é o coeficiente de transferência de calor global [$kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}$]; d_{ti} e d_{te} são os diâmetros interno e externo do tubo do reator, respectivamente [m]; λ_{st} é a condutividade térmica do metal do tubo [$kJ\ m^{-1}\ h^{-1}\ K^{-1}$] e α_i é o coeficiente de transferência de calor convectivo no leito empacotado [$kJ\ m^{-2}\ h^{-1}\ K^{-1}$]. É importante lembrar que considerou-se o cálculo do U para o tubo de aço inox, e obtiveram-se de Froment e Bischoff (1990) e Nielsen e Kaer (1999) as equações utilizadas para o cálculo deste parâmetro.

$$\alpha_i = \frac{8\lambda_{er}\alpha_w}{8\lambda_{er} + \alpha_w d_{ti}} \quad (3.107)$$

em que calculou-se λ_{er} e α_w a partir das equações:

$$\alpha_w = \alpha_w^o + 0,033\ Re\ Pr\ \frac{\lambda_g}{d_p} \quad (3.108)$$

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^o + 0,14\ \lambda_g\ Re\ Pr \quad (3.109)$$

sendo que λ_g é a condutividade térmica do gás de processo [$kJ\ m^{-1}\ h^{-1}\ K^{-1}$]; com α_w^o calculado de Wasch e Froment (1972):

$$\alpha_w^o = \frac{10,21}{(d_{ti})^{4/3}} \lambda_{er}^o \quad (3.110)$$

Encontrou-se a contribuição estatística da condução de calor usando a equação da

relação introduzida por Kinii e Smith (1960), obtida de Froment e Bischoff (1990):

$$\lambda_{er}^o = \lambda_g \left[\varepsilon_b \left(1 + \beta d_p \frac{\alpha_{rv}}{\lambda_g} \right) + \frac{\beta(1 - \varepsilon_b)}{\frac{1}{\phi} + \alpha_{rs} \frac{d_p}{\lambda_g}} + \gamma \frac{\lambda_g}{\lambda_s} \right] \quad (3.111)$$

De acordo com Froment e Bischoff (1990), β é igual a 0,95 e γ é igual a 2/3. Os valores de λ_g e λ_s são tabelados. Os valores de ϕ , α_{rv} e α_{rs} são calculados das equações:

$$\phi = \phi_2 + (\phi_1 - \phi_2) \left[\frac{\varepsilon - 0,26}{0,476 - 0,26} \right] \quad (3.112)$$

$$\phi_1 = \exp \left(-0,0022 \ln \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g} \right)^3 + 0,0468 \ln \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g} \right)^2 - 0,4862 \ln \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g} \right) - 0,527 \right) \quad (3.113)$$

$$\phi_2 = \exp \left(-0,003 \ln \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g} \right)^3 + 0,0723 \ln \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g} \right)^2 - 0,79451 \ln \left(\frac{\lambda_s}{\lambda_g} \right) - 0,6216 \right) \quad (3.114)$$

$$\alpha_{rv} = \left[\frac{0,000227}{1 + \frac{\varepsilon}{2(1 - \varepsilon)} \left(\frac{1 - C_s}{C_s} \right)} \right] \left(\frac{T}{100} \right)^3 \quad (3.115)$$

$$\alpha_{rs} = 0,000227 \left[\frac{C_s}{2 - C_s} \right] \left(\frac{T}{100} \right)^3 \quad (3.116)$$

em que C_s é a constante de emissividade para o sólido, e este é $5,775 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-4}$.

A condutividade no catalisador pode ser calculada pela equação:

$$\lambda_s = (1 - \varepsilon) 624,4 T^{-0,6908} \quad (3.117)$$

Encontrou-se a condutividade do material do tubo do reformador utilizando-se da regressão, baseada nos dados de AISI1316 (para aço inox):

$$\lambda_{tubo} = 10,738 + 0,0242 T_w \quad (3.118)$$

As capacidades caloríficas [$J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$]):

$$\overline{C}_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + ET^4 + FT^5 \quad (3.119)$$

é válida numa faixa de T de 298K até 1500K, para o metano, que é o gás de processo. R é a constante universal dos gases e A, B, C, D, E, F são parâmetros ajustados (SMITH et al., 2000) como constam nas Tabelas 3.11 e 3.12.

A viscosidade cinemática do componente j , [$kg \text{ m}^{-1} h^{-1}$] é:

Tabela 3.11: Parâmetros para o cálculo de $\overline{C}_p$ da mistura gasosa (NIELSEN; KAER, 1999)

Comp.	A	B	C
CH ₄	42,6736172	-0,0905374407	0,000321091466
CO ₂	15,9522786	0,0975281129	-0,000112182742
CO	36,0225798	-0,0465318794	0,000108803967
H ₂ O	37,7853859	-0,0323168439	0,0000827308943
H ₂	13,9867154	0,0867323714	-0,000181899518
N ₂	21,2911083	0,0396443832	-0.0000745900679

Tabela 3.12: Parâmetros para o cálculo de $\overline{C}_p$ da mistura gasosa (NIELSEN; KAER, 1999) (*continuação*)

Comp.	D 10^7	E 10^{10}	F 10^{14}
CH ₄	-3,15106923	1,35886260	-2.20520904
CO ₂	0,767279908	-0,280198325	0,414707917
CO	-1,01512104	0,435185799	-0,707187576
H ₂ O	-0,707613718	0,2.83806347	-0,441167879
H ₂	1,77334589	-0,794413084	1.33489160
N ₂	0,760488847	-0,362401269	0,641996480

$$\mu_j = AT^a \quad j = CH_4, CO_2, CO, H_2O, H_2 \text{ e } N_2 \quad (3.120)$$

, sendo que os valores para A e a estão mostrados na Tabela 3.13.

$$\phi_{i,j} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\mu_i}{\mu_j} \right)^{1/2} + \left(\frac{M_j}{M_i} \right)^{1/4} \right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j} \right) \right]^{1/2}} \quad (3.121)$$

A viscosidade da mistura gasosa foi determinada pelo *Método de Wilke* (REID et al., 1988):

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \mu_i}{\sum_{j=1}^n y_j \phi_{ij}} \quad (3.122)$$

sendo que $\phi_{i,j}$ é a viscosidade de i na mistura j ; μ_i e μ_j são as viscosidades do componente i e j , respectivamente, M_i e M_j são as massas molares dos componentes i e j .

Tabela 3.13: Parâmetros para o cálculo de viscosidade da mistura gasosa (NIELSEN; KAER, 1999)

Componente	A 10^7	a
CH ₄	1.48301183	0.759124739
CO ₂	1.24544353	0.842120662
CO	3.88891518	0.669758824
H ₂ O	0,260850551	1.04757715
H ₂	1.65699987	0.69916331
N ₂	3.65200267	0.682026666

A condutividade térmica do componente j [$W \ m^{-1} \ K^{-1}$] é:

$$\lambda_j = BT^b \quad j = CH_4, CO_2, CO, H_2O, H_2 \text{ e } N_2 \quad (3.123)$$

, sendo que os valores para B e b estão mostrados na Tabela 3.14.

$$A_{i,j} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_i}{\lambda_j}\right)^{1/2} + \left(\frac{M_j}{M_i}\right)^{1/4}\right]^2}{\left[8 \left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)\right]^{1/2}} \quad (3.124)$$

A condutividade da mistura gasosa foi determinada *Equação de Wassiljewa* e o parâmetro A_{ij} foi obtida da *Modificação de Mason e Saxena* (REID et al., 1988):

$$\lambda_m = \sum_{i=1}^n \frac{y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad (3.125)$$

sendo que $\lambda_{i,j}$ é a condutividade de i na mistura j ; λ_i e λ_j são as condutividades do componente i e j , respectivamente, M_i e M_j são as massas molares dos componentes i e j .

Tabela 3.14: Parâmetros para o cálculo de condutividade térmica da mistura gasosa (NIELSEN; KAER, 1999)

Componente	B	b
CH ₄	0.000019366274	1.31154534
CO ₂	0.0000196904417	1.18381258
CO	0.000241229929	0.812893104
H ₂ O	0.00000813978028	1.35604702
H ₂	0.00269818536	0.733184232
N ₂	0.000319949863	0.77000392

Cálculou-se o fator de efetividade da Equação (3.126) através de um ajuste de colocação ortogonal para calcular os perfis de pressão na partícula de catalisador.

$$\eta_i = \frac{\int_0^V r_i(P_s) \rho_s \frac{dV}{V}}{r_i(P_s^s) \rho_s} \quad (3.126)$$

O catalisador industrial é em forma de anel, com camada ativa externa e a superfície interna de 2 mm. O bloco em que o cálculo do fator de efetividade foi baseado e escolhido para conter a mesma quantidade de material ativo, portanto o mesmo volume da parte ativa do anel. Este volume ativo equivalente do bloco tinha uma

Tabela 3.15: Dados para o Reformador convencional e para o Catalisador (XU; FROMENT, 1989)

<i>Descrição</i>	<i>Dados</i>
Pressão da alimentação	$P_0 = 29 \text{ bar}$
Temperatura da alimentação	$T_0 = 793,15 \text{ K}$
Alimentação na entrada:	
CH_4	$F_{CH_4}^0 = 5,17 \text{ kgmol h}^{-1}$
H_2O	$F_{H_2O}^0 = 17,35 \text{ kgmol h}^{-1}$
CO_2	$F_{CO_2}^0 = 0,29 \text{ kgmol h}^{-1}$
H_2	$F_{H_2}^0 = 0,63 \text{ kgmol h}^{-1}$
N_2O	$F_{N_2}^0 = 0,85 \text{ kgmol h}^{-1}$
Diâmetro do tubo interno	$d_{ti} = \text{kgmol h}^{-1}$
Diâmetro do tubo externo	$d_{te} = 0,1322 \text{ m}$
Comprimento total do tubo	$L_{tubo} = 12 \text{ m}$
Diâmetro externo da partícula	$D_{ep} = 0,0173 \text{ m}$
Diâmetro interna da partícula	$D_{ip} = 0,0084 \text{ m}$
Comprimento da partícula	$H = 0,10 \text{ m}$
Densidade do sólido (catalisador)	$\rho_s = 2,355 \text{ g cm}^{-3}$
Espessura da camada ativa	$\sigma = 0,002 \text{ m}$
Constante Universal dos Gases	$R = 8,314 \text{ kJ kgmol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
Área da seção transversal	$\Omega = 0,01373 \text{ m}^2$
Densidade do leito	$\rho_B = 2270 \text{ kg}_{cat} \text{ m}^{-3}$
Valores dos parâmetros para o reator com membrana	
Temperatura região anular	$T_w = 1043 \text{ K}$
Espessura da membrana de paládio	$\delta = 20 \text{ }\mu\text{m}$
Constante de transferência pela membrana	$k_m = 40 \text{ m s}^{-1}$
Diâmetro interno do reator tubular	$D_1 = 0,1016 \text{ m}$
Diâmetro externo do reator tubular	$D_2 = 0,1322 \text{ m}$

superfície externa por unidade de volume facilmente calculada para ser 1,071 vezes a parte ativa do anel, para as dimensões dadas na Tabela 3.15. Portanto, o η calculado na base de volume ativo equivalente do bloco têm sido dividido por este fator para obter o valor para catalisador industrial na forma de anel.

3.6 Modelo Proposto de Reator com Membrana

O balanço de massa para as espécies (CH_4 , CO_2 , CO , H_2O) pode ser calculado em função da conversão ou das vazões molares. Os dois métodos propostos serão apresentados posteriormente.

A Figura 3.2 apresenta o esquema do reator com membrana:

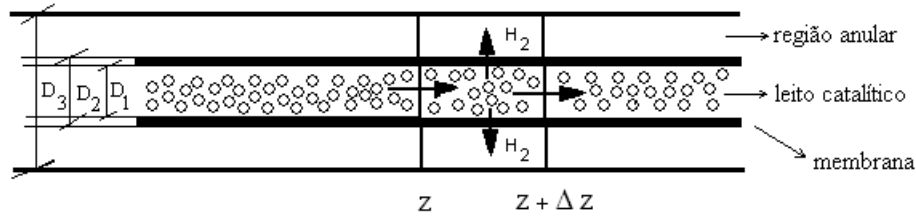


Figura 3.2: Esquema de fluxo no reator com membrana

1) Modelo em função da conversão, como mostram as Equações (3.127) a (3.129).

$$\frac{dX_{CH_4}}{dz} = \frac{\Omega \rho_B}{F_{CH_4}^o} (\eta_1 r_1 + \eta_3 r_3) \quad (3.127)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{dz} = \frac{\Omega \rho_B}{F_{CO_2}^o} (\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3) \quad (3.128)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \Omega \rho_B (3\eta_1 r_1 + \eta_2 r_2 + 4\eta_3 r_3) - \frac{dF_{H_2}^w}{dz} \quad (3.129)$$

A equação da taxa de permeação de hidrogênio através da membrana de paládio é:

$$\frac{dF_{H_2}^w}{dz} = D_1 k_m (C_{H_2} - C_{H_2}^w) \quad (3.130)$$

em que Ω é a área da seção transversal [m^2]; ρ_B é a densidade do leito [$kg\ m^{-3}$]; r_i é a taxa de reação $i = 1,2,3$ [$kgmol\ h^{-1}\ kg_{cat}^{-1}$]; η_i é fator de efetividade para a reação i [-]; D_1 é o diâmetro interno do tubo do reator [m]; k_m é o coeficiente de transferência de massa através da membrana [$m\ s^{-1}$]; C_{H_2} é a concentração de hidrogênio no lado de reação e $C_{H_2}^w$ é a concentração de hidrogênio na região anular.

Admitindo que a mistura gasosa se comporta como gás ideal, tem-se:

$$C_i = \frac{F_j}{F_t} \frac{P}{RT} \quad (3.131)$$

$$C_i = C_{t_0} \frac{F_j}{F_t} \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T} \quad (3.132)$$

$$C_{t_0} = \frac{P_0}{RT_0} \quad (3.133)$$

O balanço de energia e de momento foram descritos anteriormente (Eqs. 3.90 e 3.91). Para o balanço de energia deve-se considerar a transferência de calor entre a região anular e a de reação, como mostra a equação :

$$\frac{dT_w}{dz} = \frac{4U}{C_{p,g}^w \rho_g^w u_s^w D_1} (T - T_w) \quad (3.134)$$

As condições iniciais são:

$$Em \quad z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} X_{CH_4} = X_{CO_2} = 0 \\ P_t = P_0 = 29 \text{ bar} \\ T = T_0 = 793,15 \text{ K} \\ T_w = 1043 \text{ K} \end{array} \right. \quad (3.135)$$

Os demais parâmetros descritos nas equações de balanço de massa, energia e momento estão descritas no modelo de leito fixo industrial, conforme descrito anteriormente.

A definição de conversão, segundo Xu e Froment (1989), para os dois componente principais é:

$$X_{CH_4} = \frac{F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.136)$$

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2}}{F_{CH_4}^0} \quad (3.137)$$

ao isolar-se o termo da vazão final para cada componente, tem-se:

$$F_{CH_4} = F_{CH_4}^0 - F_{CH_4}^0 X_{CH_4} \quad (3.138)$$

$$F_{CO_2} = F_{CO_2}^0 + F_{CH_4}^0 X_{CO_2} \quad (3.139)$$

$$F_{CO} = F_{CO}^0 + F_{CH_4}^0 (X_{CH_4} - X_{CO_2}) \quad (3.140)$$

$$F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 - F_{CH_4}^0 (X_{CH_4} + X_{CO_2}) \quad (3.141)$$

$$F_{H_2} = F_{H_2}^0 + F_{CH_4}^0 (3X_{CH_4} + X_{CO_2}) - F_{H_2}^w \quad (3.142)$$

$$F_{N_2} = F_{N_2}^0 \quad (3.143)$$

$$F_t = \sum_{i=1}^6 F_i = F_{CH_4}^0 + F_{CO_2}^0 + F_{CO}^0 + F_{H_2O}^0 + F_{H_2}^0 + F_{N_2}^0 + 2F_{CH_4}^0 X_{CH_4} - F_{H_2}^w \quad (3.144)$$

$$F_t = F_{t_0} + 2F_{CH_4}^0 X_{CH_4} - F_{H_2}^w \quad (3.145)$$

sendo F_{CH_4} , F_{CO_2} , F_{CO} , F_{H_2O} , F_{H_2} , F_{N_2} as vazões molares das espécies [$kgmol\ h^{-1}$]. Usando as relações expressas através das equações (3.138) a (3.143), para vazões molares, é possível calcular as pressões parciais das espécies simplesmente dividindo a vazão molar da respectiva espécie pela vazão molar total (3.144) e em seguida multiplicar pela pressão total:

$$p_j = \frac{F_j}{F_t} \times P_t \quad (3.146)$$

em que P_t é a pressão total [bar]; p_j é pressão parcial para cada componente [bar] e F_t é a vazão molar total [$kgmol\ h^{-1}$].

Já se conhecem as vazões molares iniciais (ver Tabela 3.10).

2) Modelo em função da vazão molar, como mostra as Equações (3.147) a (3.152).

$$\frac{dF_{CH_4}}{dz} = \Omega \rho_B (-\eta_1 r_1 - \eta_3 r_3) \quad (3.147)$$

$$\frac{dF_{CO_2}}{dz} = \Omega \rho_B (\eta_2 r_2 + \eta_3 r_3) \quad (3.148)$$

$$\frac{dF_{CO}}{dz} = \Omega \rho_B (\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2) \quad (3.149)$$

$$\frac{dF_{H_2O}}{dz} = \Omega \rho_B (-\eta_1 r_1 - \eta_2 r_2 - 2\eta_3 r_3) \quad (3.150)$$

$$\frac{dF_{H_2}}{dz} = \Omega \rho_B (3\eta_1 r_1 + \eta_2 r_2 + 4\eta_3 r_3) - \frac{dF_{H_2}^w}{dz} \quad (3.151)$$

$$\frac{dF_{H_2}^w}{dz} = D_1 k_m (C_{H_2} - C_{H_2}^w) \quad (3.152)$$

Os balanços de energia, momento e o balanço de energia, na região anular, são idênticos às equações 3.90, 3.91 e 3.134, respectivamente.

As condições iniciais são:

$$Em \quad z = 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} F_{CH_4} = F_{CH_4}^0 = 5,17 \text{ kgmol/h} \\ F_{CO_2} = F_{CO_2}^0 = 0,29 \text{ kgmol/h} \\ F_{H_2O} = F_{H_2O}^0 = 17,35 \text{ kgmol/h} \\ F_{H_2} = F_{H_2}^0 = 0,63 \text{ kgmol/h} \\ F_{N_2} = F_{N_2}^0 = 0,85 \text{ kgmol/h} \\ P_t = P_0 = 29 \text{ bar} \\ T = T_0 = 793,15 \text{ K} \end{array} \right. \quad (3.153)$$

3.7 Análise de Sensibilidade em Equações Diferenciais

Muitos problemas de engenharia são descritos por sistemas de equações diferenciais ordinárias (EDO) e algébrico-diferenciais (EADs). Um sistema de EADs é caracterizado pelo seu índice diferencial, que é o número mínimo de vezes que o sistema é diferenciado analiticamente com relação a variável independente, até ser transformado por manipulações algébricas num sistema explícito de EDOs (equações diferenciais ordinárias). O valor do índice diferencial está diretamente relacionado às propriedades de convergência dos métodos numéricos de solução (MURATA, 1996).

A análise de sensibilidade de EADs pode ser usada para quantificar a magnitude da dependência das predições do modelo a determinados parâmetros e condições iniciais.

O sistema de EADs de um modelo pode ser representado pela equação geral:

$$F(x, y, y', p) = 0, \quad y(0) = y_0 \quad (3.154)$$

em que $y \in \mathbb{R}^{n_y}$ e $p \in \mathbb{R}^{n_p}$. Aqui, n_y e n_p são a dimensão e o número de parâmetros do sistema de EADs original, respectivamente. A análise de sensibilidade consiste em encontrar a derivada do sistema em relação a cada parâmetro de interesse:

$$\frac{\partial F}{\partial y} s_i + \frac{\partial F}{\partial y'} s'_i + \frac{\partial F}{\partial p_i} = 0, \quad i = 1, \dots, n_p, \quad (3.155)$$

Nela:

$$s_i = \frac{dy}{dp_i} \quad (3.156)$$

é o coeficiente de sensibilidade absoluta. Isto produz $n_s = n_p \cdot n_y$ equações de sensibilidade adicionais, que juntamente com o sistema original, rende:

$$F = \begin{bmatrix} F(x, y, y', p) \\ \frac{\partial F}{\partial y} s_1 + \frac{\partial F}{\partial y'} s'_1 + \frac{\partial F}{\partial p_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial F}{\partial y} s_{n_p} + \frac{\partial F}{\partial y'} s'_{n_p} + \frac{\partial F}{\partial p_{n_p}} \end{bmatrix} = 0, \quad Y(0) = \begin{bmatrix} y_0 \\ \frac{\partial y_0}{\partial p_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial y_0}{\partial p_{n_p}} \end{bmatrix} \quad (3.157)$$

As equações de sensibilidade podem ser resolvidas analiticamente se a equação do modelo tem solução analítica conhecida. Infelizmente, isto raramente acontece e alguns métodos numéricos são utilizados para aproximar as equações de sensibilidade. Dentre eles estão o método diferencial direto (ATHERTON et al., 1975), o método função de Green (HWANG et al., 1978), o método da aproximação polinomial (HWANG, 1983) e o método de diferenciação automática (HWANG et al., 1997). O método utilizado foi o método padrão (INFO(I)=0, exceto I=16,19,21 e 22 - ver Apêndice A), da subrotina DASPK 3.0.

3.8 Conclusões

Neste capítulo, três tipos de modelo para um reformador a vapor de metano, como também um modelo termodinâmico das reações de reforma e a cinética de reforma foram apresentados. O primeiro modelo matemático simples, porém representativo, considerou somente equações de balanços de massa, sendo que este é válido para as condições de escala de laboratório, assim o reator pôde ser tomado como isotérmico. A partir do primeiro modelo pôde-se evoluir para o modelo mais complexo, de um reformador a vapor industrial de leito fixo. Nele levou-se em consideração equações de balanços de massa, energia e momento, sendo o reator neste modelo recheado com catalisador poroso, em que se avaliou também a difusão intra-partícula. E o último é o modelo proposto de um reator com membrana, protótipo de reformador a vapor industrial de leito fixo, de leito recheado com catalisador de $\text{Ni/MgAl}_2\text{O}_3$, que avalia a permeação do hidrogênio pela membrana seletiva a hidrogênio, bem como o fator de efetividade, balanço de energia e de momento.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

4.1 Análise Termodinâmica

A composição no equilíbrio químico (fração molar) de cada componente é mostrada nas Tabelas 4.1, 4.3 e 4.5 para as pressões 9, 20 e 29 bar, respectivamente, para uma composição inicial de 2 moles de metano, para 6 moles de água, para as pressões de 9 e 20 bar. Para a pressão de 29 bar utilizou-se as composições: 5,17 kgmol de CH₄, 0,29 kgmol de CO₂, 17,35 kgmol de H₂O, 0,63 kgmol de H₂ e 0,85 kgmol de N₂ (inerte). A resolução das equações foram realizadas em ScilabTM (Apêndice C).

As expressões da taxa para as reações de trabalho consistem em três reações representativas, descritas anteriormente pelas equações 3.19 a 3.22.

Tabela 4.1: Fração molar de equilíbrio por componente, p = 9 bar, T = 773,15 K

	CH ₄	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂
Scilab TM	0,18337	0,04202	0,00240	0,59692	0,17529
Chemkin [®]	0,18327	0,04208	0,00240	0,59670	0,17555
Erro(%)	0,05456	0,14259	0,00000	0,03687	0,14811

Tabela 4.2: Taxa da reação nas condições de $p = 9$ bar, $T = 773,15$ K, nas condições de equilíbrio

r_1	r_2	r_3
$4,05865 \times 10^{-25}$	$-5,61461 \times 10^{-25}$	$1,84472 \times 10^{-25}$

Tabela 4.3: Fração molar por componente, $p = 20$ bar, $T = 773,15$ K

	CH_4	CO_2	CO	H_2O	H_2
Scilab TM	0,20010	0,03196	0,00131	0,63488	0,13175
Chemkin [®]	0,19972	0,03221	0,00131	0,63398	0,13278
Erro(%)	0,19027	0,77616	0,00000	0,14196	0,77572

Tabela 4.4: Taxa da Reação nas condições de $p = 20$ bar, $T = 773,15$ K, nas condições de equilíbrio

r_1	r_2	r_3
$3,22270 \times 10^{-25}$	$3,24424 \times 10^{-25}$	$2,07552 \times 10^{-25}$

Tabela 4.5: Fração molar por componente, $p = 29$ bar, $T = 793,15$ K, com alimentação de 5,168 kgmol de CH_4 , 0,289 kgmol de CO_2 , 17,354 kgmol de H_2O , 0,630 kgmol de H_2 e 0,848 kgmol de N_2 (inerte)

	CH_4	CO_2	CO	H_2O	H_2	N_2
Scilab TM	0,17758	0,03447	0,00153	0,63136	0,12187	0,03319
Chemkin [®]	0,17647	0,03519	0,00157	0,62873	0,12491	0,03314
Erro(%)	0,62900	2,04604	2,54777	0,418304	2,433752	0,150875

Tabela 4.6: Taxa da Reação nas condições de $p = 29$ bar, $T = 793,15$ K, nas condições de equilíbrio

r_1	r_2	r_3
$1,25574 \times 10^{-24}$	$4,03729 \times 10^{-24}$	$8,82495 \times 10^{-25}$

A fim de validar os resultados da composição no equilíbrio necessita-se de dados experimentais, nem sempre são facilmente obtidos, nem estão disponíveis na literatura. Neste trabalho, adotou-se o procedimento de validação usando as equações das taxas cinéticas disponíveis para o sistema estudado (Equações 3.19 a 3.22), conforme descrito. No equilíbrio, a taxa de formação de produto iguala-se à taxa de formação de reagente. Assim, utilizou-se os valores estimados através da termodinâmica para calcular cada taxa de reação, em que devem ser nulas, para a composição do equilíbrio. Verificou-se pelo resultado das taxas de reação que as composições calculadas atendem ao requisito de equilíbrio químico, já que seus valores foram da ordem de 10^{-25} . Ademais, os resultados obtidos pela implementação em ScilabTM a partir do equacionamento termodinâmico apresentaram erros menores que 3% em relação aos obtidos pelo software Chemkin[®] (software proprietário específico para estimativa de composição de equilíbrio químico). Pelos resultados apresentados, vê-se que um aumento na pressão favorece o sentido da formação dos reagentes, o que é esperado pelo princípio de *Le Chatelier*.

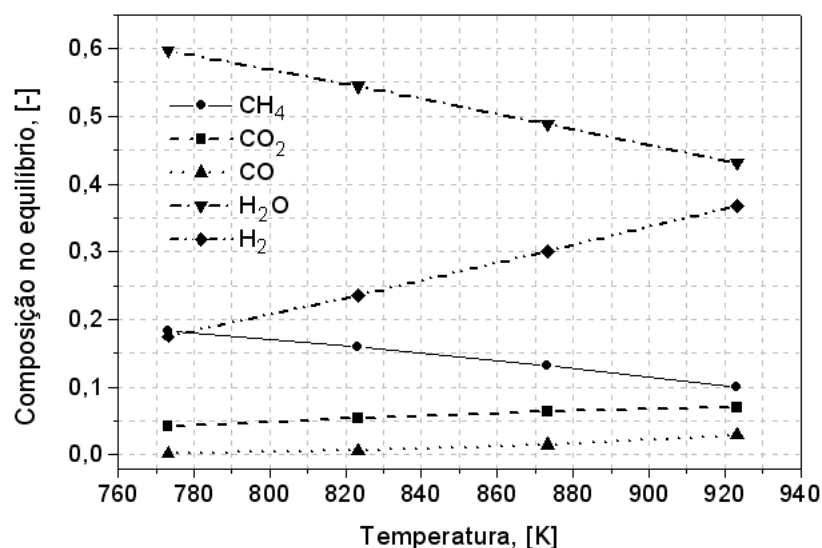


Figura 4.1: Perfis de conversão dos componentes no equilíbrio para Modelo Matemático Simplificado do Reator com Membrana

Na Figura 4.1 mostra-se os perfis de composição dos componentes na condição de equilíbrio em função da faixa de temperatura de 773,15 a 973,15 K, para o modelo matemático simplificado do reator com membrana à pressão de 9 bar.

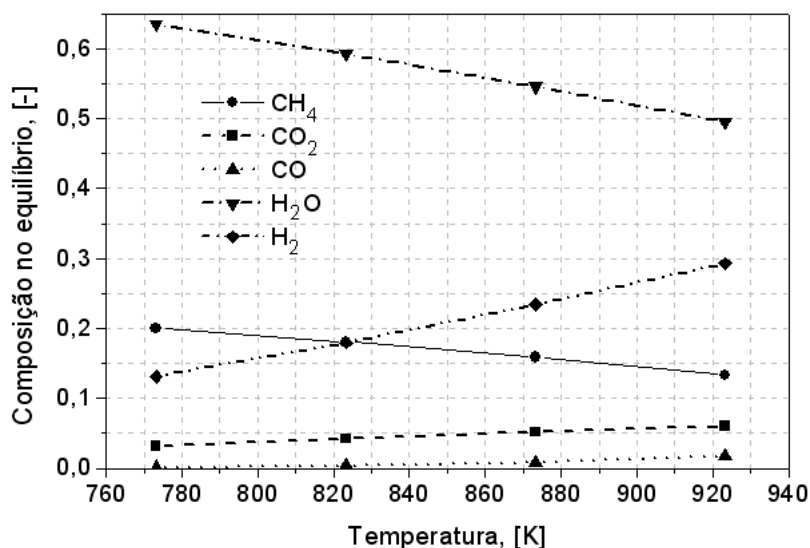


Figura 4.2: Perfis de conversão dos componentes no equilíbrio para Modelo Matemático Simplificado do Reator com Membrana

Na Figura 4.2 mostra-se os perfis de conversão dos componentes na condição de equilíbrio em função da faixa de temperatura de 773,15 a 973,15 K, para o modelo matemático simplificado do reator com membrana à pressão de 20 bar.

Na Figura 4.3 mostra-se os perfis de conversão dos componentes na condição de equilíbrio em função da faixa de temperatura de 793,15 a 993,15 K, para o modelo matemático do reator industrial de leito fixo à pressão de 29 bar.

4.2 Modelo Matemático Simplificado do Reator com Membrana

Os resultados de simulação para este Modelo foram realizados no *software livre ScilabTM*, utilizando o integrador DDASSL, como mostrado no Apêndice D.

Os resultados que seguem neste item 4.2, reproduzem os apresentados por Lin et al. (2003) e que foram utilizados, como base, nesta dissertação para então evoluir para o modelo proposto com membrana.

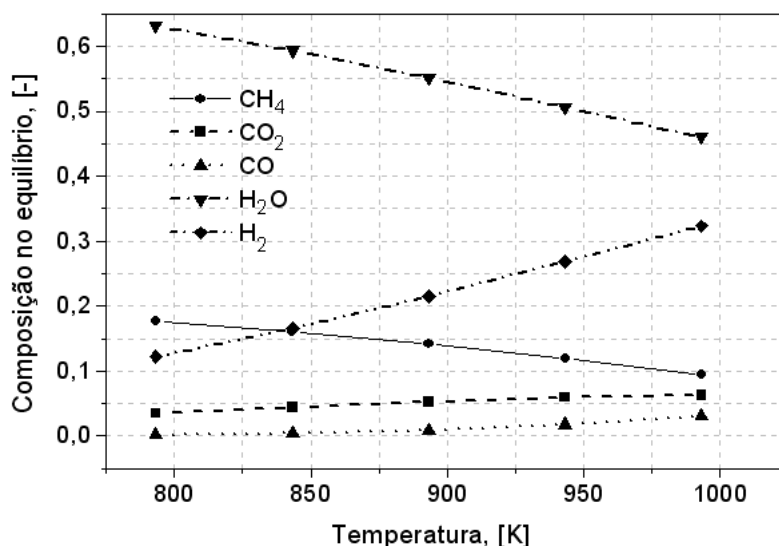


Figura 4.3: Perfis de conversão dos componentes no equilíbrio para Modelo Matemático de um Reformador Industrial de Leito Fixo

4.2.1 Efeito do WHSV e do (L/S) na conversão do metano

Dois parâmetros de trabalho importantes foram analisados que é o WHSV e o (L/S), os mesmos possuem efeitos significativos na conversão do metano na reação de reforma a vapor. O WHSV do metano é definido como sendo a velocidade espacial do metano em relação à massa de catalisador. A relação carga-superfície é definida como a relação da vazão de metano na entrada do reator, relativa à área superficial do tubo da membrana de paládio.

O efeito do parâmetro WHSV na conversão do metano é mostrado na Figura 4.4. Os resultados de simulação para o modelo matemático indicaram que a conversão do metano diminui com o aumento de WHSV. Na pressão de 9 atm e pressão parcial de hidrogênio no lado permeado de 1 atm, a conversão é menor que a conversão de equilíbrio inicial (19%), quando WHSV é maior que 100 h^{-1} . A conversão não pode ser melhorada, com o aumento da área da membrana, devido à mais baixa produção de hidrogênio e sua remoção do sistema de reação. Quando o WHSV é menor que 3 h^{-1} , a conversão alcança o estado de equilíbrio e não pode ser melhorada pela redução de WHSV. Em síntese, para WHSV alto (ou baixo tempo de contato de reação), o sistema de reações não pode alcançar o equilíbrio termodinâmico de

forma que a conversão é menor que a de equilíbrio termodinâmico. Para WHSV baixo (ou alto tempo de contato de reação), o sistema de reações está em equilíbrio; assim, o aumento da conversão depende da quantidade de hidrogênio removido do meio reativo. A quantidade do hidrogênio removido é fortemente influenciada pela diferença de pressão através da membrana. Como pode ser visto na Figura 4.4, a conversão não alcança o valor máximo (100%) para uma grande área de membrana (baixa relação carga-superfície) e para baixo WHSV, devido à remoção inadequada de hidrogênio, já que a diferença de pressão não é suficiente para que o mesmo atravesse a membrana.

A relação carga-superfície também mostra forte efeito no aumento da conversão do metano. A diminuição da relação carga-superfície aumenta significativamente a conversão (Figura 4.5). Em WHSV menor que 3 h^{-1} , a conversão aproxima da conversão de equilíbrio final (58%) com a relação carga-superfície abaixo de $0,2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Por outro lado a conversão permanecerá na conversão de equilíbrio inicial em 19% com relação carga-superfície acima $50 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Esta conversão inicial é equivalente à conversão de equilíbrio obtida no reator de leito fixo convencional sem o uso de membrana de paládio. Os resultados calculados mostraram boa concordância com os dados experimentais (ver Tabela 4.7) para a razão carga-superfície de 1 e $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e WHSV menor que 1 h^{-1} .

Tabela 4.7: Rendimento de CO observados para os resultados experimentais a 500°C e diferentes valores de WHSV e L/S (LIN et al., 2003).

Pressão de reação, [atm]	WHSV, $[\text{h}^{-1}]$	(L/S), $[\text{m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}]$	Conversão de X_{CH_4}	Rendimento de CO
20	3	3	0,2542	0,0037
	1	1	0,5825	0,0213
	0,3	0,3	0,8583	0,0059
9	0,6	2	0,3450	0,0144
	0,3	1	0,4025	0,0164

4.2.2 Efeito da pressão na reação

Aumentando a pressão da reação e assim a diferença de pressão através da membrana, aumenta-se significativamente o fluxo de permeação de hidrogênio pela membrana de paládio (LIN et al., 1998). Então, a conversão do metano aumenta à medida que a reação de reforma a vapor for operada a altas pressões de reação. Conforme

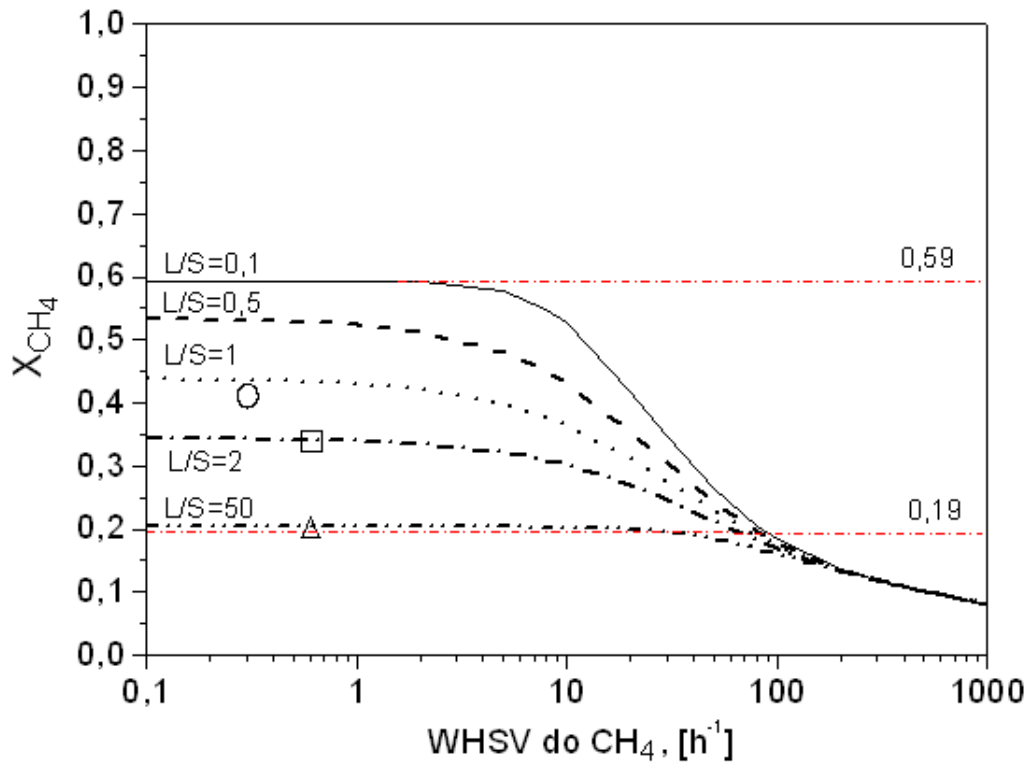


Figura 4.4: Efeito do WHSV na conversão do metano a 500 °C, pressão da reação de 9 atm ($P_r=9$ atm) e diferentes razões carga-superfície. A pressão parcial do hidrogênio no lado permeado a 1 atm ($P_p=1$ atm). Dados experimentais obtidos a uma razão carga-superfície= $1 \text{ m}^3 h^{-1} m^{-2}$ ($\circ$), $2 \text{ m}^3 h^{-1} m^{-2}$ ($\square$) e reator convencional de leito fixo (Δ).

o equilíbrio termodinâmico, a conversão de equilíbrio inicial, quando conduzida em reator de leito fixo convencional sem o tubo de membrana de paládio, diminui com o aumento da pressão da reação. Como foi mostrado na Figura 4.6, a conversão de equilíbrio final aumentou de 58 até 86% assim que a pressão da reação foi aumentada de 9 para 20 atm. Os dados experimentais de Lin et al. (2003), também mostraram que conversões maiores que 80% poderiam ser alcançadas em reator com membrana de paládio a temperaturas de 500 °C. Convencionalmente, este aumento na conversão é, comumente obtido a temperaturas maiores que 800 °C.

Quando a relação carga-superfície é maior que $10 \text{ m}^3 h^{-1} m^{-2}$ a conversão se aproxima-se do equilíbrio termodinâmico devido à remoção de hidrogênio inadequada do sistema de reações. A conversão obtida na pressão de reação de 20 atm foi menor que a de 9

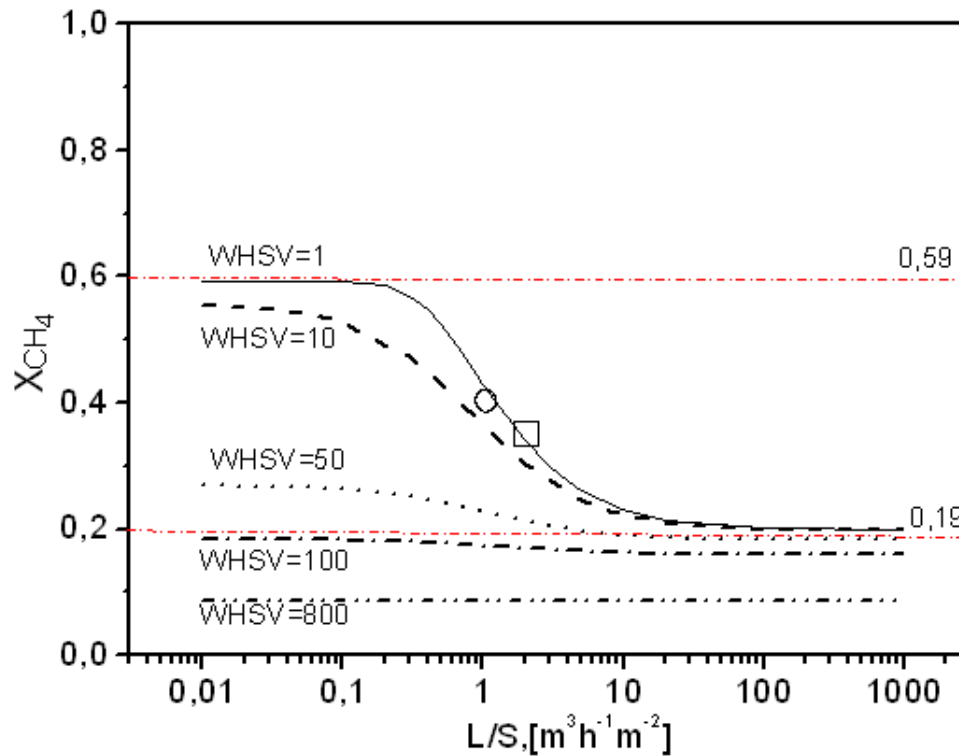


Figura 4.5: Efeito da razão carga-superfície (L/S) na conversão do metano a 500 °C, 9 atm ($P_r=9$ atm) e diferentes $WHSV$. A pressão parcial do hidrogênio no lado permeado a 1 atm ($P_p=1$ atm). Dados experimentais obtidos em $WHSV=0,3\text{ h}^{-1}$ (○) e $0,6\text{ h}^{-1}$ (□).

atm. Neste caso, o reator de membrana aproxima do tradicional, de modo que o efeito de pressão é similar ao obtido no sistema tradicional, isto é, a conversão do metano é menor.

4.2.3 Fluxo de permeação de hidrogênio e rendimento de recuperação

O rendimento de recuperação do hidrogênio é significativamente afetado pela relação área-superfície, como pode-se observar experimentalmente no trabalho de Lin e Rei (2000). Dos resultados da simulação, o rendimento de recuperação diminuiu com o aumento da relação carga-superfície devido ao fluxo de metano na entrada. Como

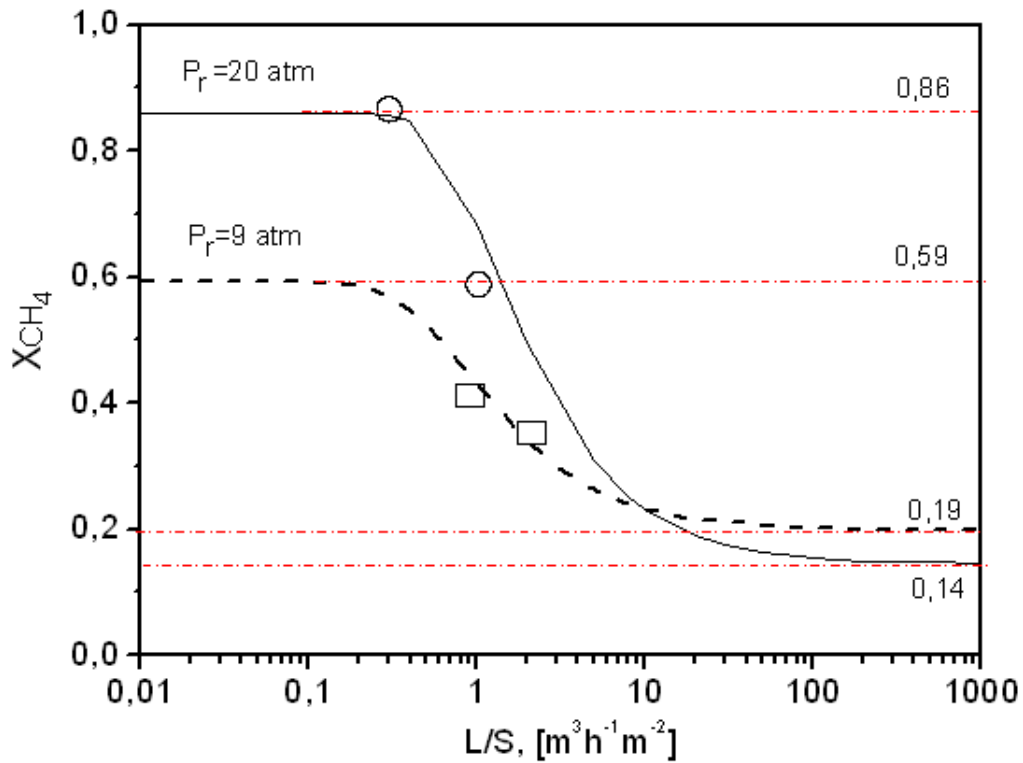


Figura 4.6: Conversão do metano influenciada pela pressão da reação a 500 °C. A pressão parcial do hidrogênio no lado permeado a 1 atm. As curvas simuladas foram calculadas em $WHSV = 1 h^{-1}$. Os dados experimentais obtidos e $WHSV \leq 1 h^{-1}$, pressão de reação de 20 atm($\bigcirc$) e 9 atm($\square$)

mostrado na Figura 4.7, o rendimento de recuperação alcança o nível de saturação com relação de carga-superfície menor que $0,2 m^3 h^{-1} m^{-2}$. Por outro lado, o rendimento de recuperação aproxima de zero quando a relação carga-superfície é maior que $50 m^3 h^{-1} m^{-2}$. Aumentando-se a pressão da reação aumentará o rendimento de recuperação de hidrogênio. Com relação carga-superfície abaixo de $0,2 m^3 h^{-1} m^{-2}$, o rendimento de recuperação pode ser aumentado de aproximadamente 50 a 80% quando a pressão da reação é aumentada de 9 para 20 atm. Quando a relação carga-superfície for maior que $50 m^3 h^{-1} m^{-2}$, o efeito da pressão da reação será pouco significativo por causa da falta de superfície de membrana e conseqüentemente, pela baixa de conversão de metano. A dependência do rendimento de recuperação na relação carga-superfície é similar à conversão do metano como mostra Figura 4.6.

O fluxo de permeação mostrou diferentes dependências na relação carga-superfície. Na Figura 4.8, o aumento do fluxo de permeação é observado com aumento da relação

carga-superfície. O nível de saturação é alcançado quando a relação carga-superfície, é maior que $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$. Obteve-se um maior fluxo de permeação para um valor maior de pressão de reação. A relação de carga-superfície acima de $20 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$, permite que o fluxo de permeação pode ser aumentado de aproximadamente 2 para $5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ com o aumento da pressão de 9 para 20 atm. O fluxo de permeação mostrou uma dependência contrária da razão carga-superfície em relação ao rendimento da recuperação. Um balanço existe na razão da carga-superfície em torno de $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ como compararmos os resultados das Figuras 4.7 e 4.8. Obtém-se um rendimento de recuperação de 70% e um fluxo de permeação de $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ na pressão de reação de 20 atm.

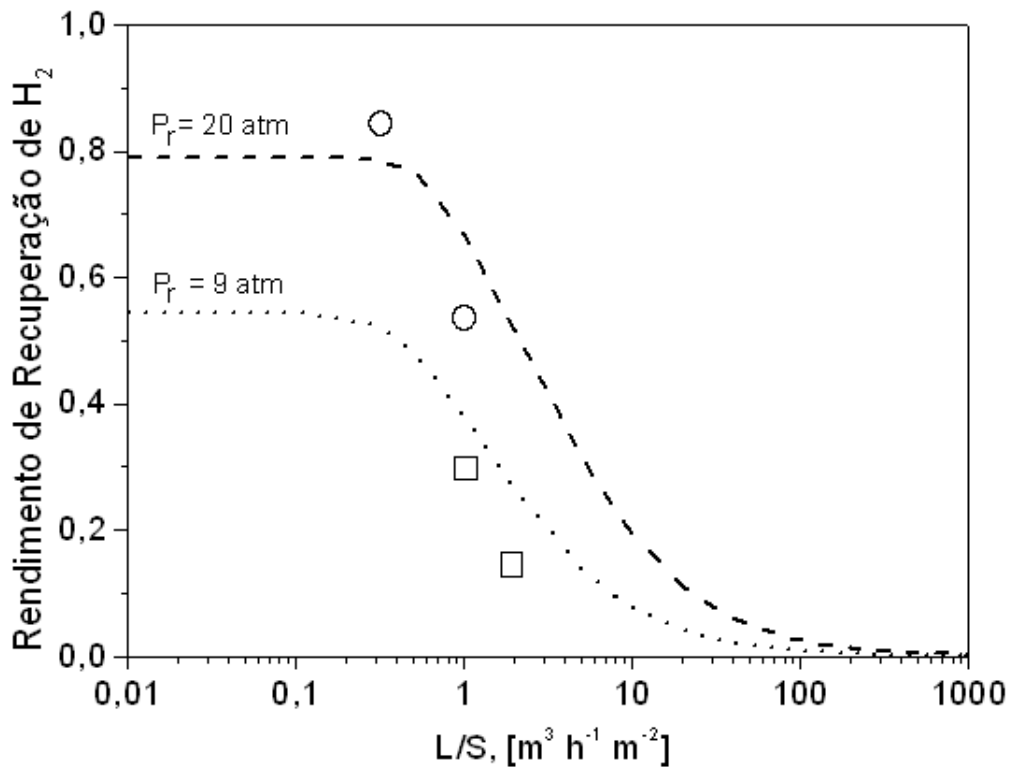


Figura 4.7: Rendimento de recuperação de hidrogênio influenciado pela pressão da reação a 500°C . As condições de operação foram as mesmas da Figura 4.6.

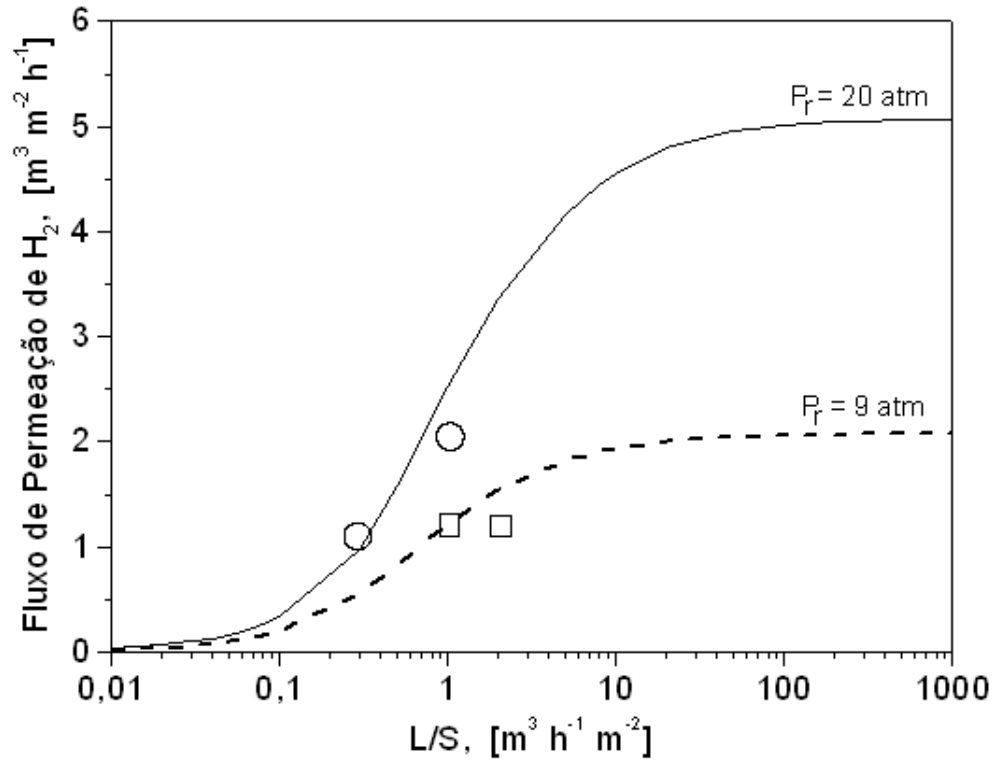


Figura 4.8: Fluxo de permeação do hidrogênio influenciado pela pressão da reação a 500 °C. As condições de operação foram as mesmas da Figura 4.6.

4.2.4 Efeito da pressão parcial do hidrogênio no lado do permeado

De acordo com a Lei de Sievert, a redução da pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado irá aumentar o fluxo de hidrogênio. Portanto, pode-se obter altas conversões de metano. Como se mostrou na Figura 4.9, a conversão aumenta com a diminuição da pressão parcial do hidrogênio no lado permeado. Quando a pressão parcial é reduzida a 0,4 atm, a conversão calculada pode alcançar à última conversão de equilíbrio (98%). Entretanto, os dados experimentais mostraram grandes discrepância dos resultados da simulação. O maior desvio entre os dados experimentais e a simulação foram encontrados quando a pressão parcial do hidrogênio no permeado ficou menor, pois existe uma correlação inversamente linear entre os desvios e a pressão parcial do hidrogênio. Reduzindo a pressão parcial no lado permeado, a discrepância aumenta. A mesma tendência ocorre em várias condições de operação de WHSV e razão carga-superfície. Shu et al. (1995) observaram efeitos similares na discrepância

entre os resultados experimentais e os preditos. Por conseguinte, a explicação exata dessa discrepância ainda necessita de investigações posteriores nos aspectos teóricos e experimentais.

Na prática, hidrogênio puro é necessário para o propósito industrial ou para utilização em um sistema de célula de combustível. O uso de gás de arraste pode limitar a aplicação na prática, em função do elevado custo de purificação do hidrogênio produzido, apesar deste conduzir a altas conversões de metano.

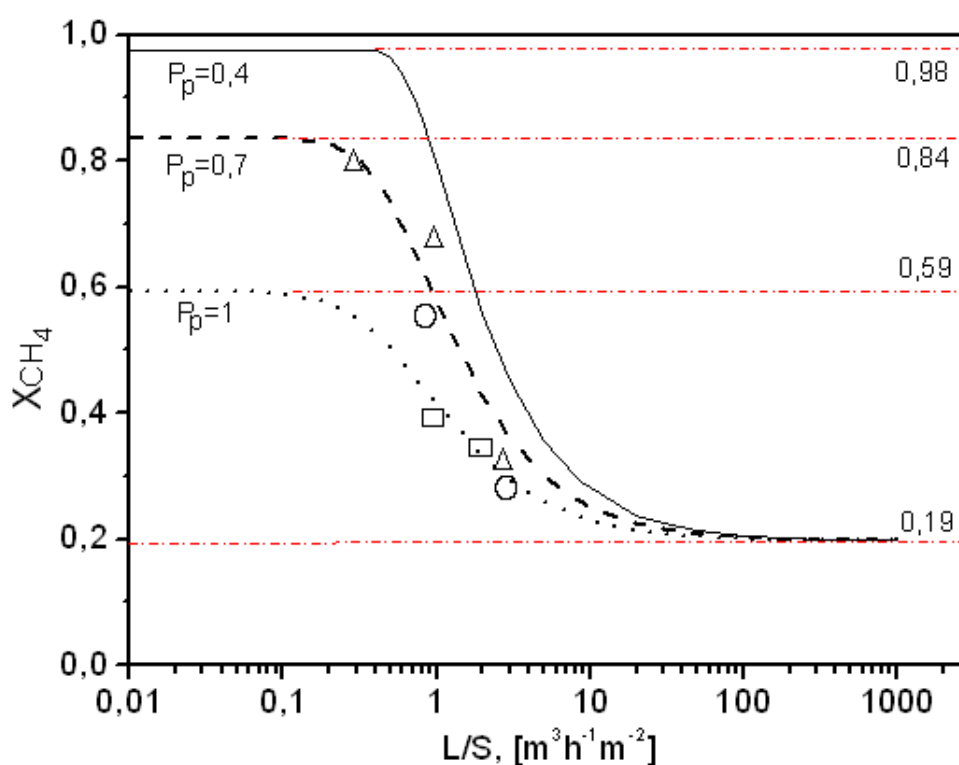


Figura 4.9: Influência da pressão parcial do H_2 na conversão do metano a 500 °C e ($P_r = 9$ atm). Dados experimentais obtidos a $WHSV \leq 3 h^{-1}$, pressão parcial do hidrogênio no lado permeado = 1 atm($\square$), 0,7 atm($\circ$) e 0,4 atm(Δ).

4.2.5 Efeito da temperatura de reação

Os resultados experimentais mostraram que a conversão do metano aumenta aproximadamente quatro vezes a conversão de equilíbrio numa faixa de temperatura de 400 a 500 °C (Figura 4.10), quando a membrana de paládio é usada para remover incipi-

entemente o hidrogênio produzido. Quando a temperatura for menor que 400 °C, a conversão pode ser aumentada de 8% (conversão de equilíbrio inicial) para 34% com razão carga-superfície de $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-2}$ e pressão parcial do hidrogênio no permeado de 0,3 atm. A conversão foi posteriormente aumentada de 19% (conversão de equilíbrio inicial) a valores acima de 65% a 500 °C. Isso tem demonstrado com sucesso a obtenção de altas conversões a baixas temperaturas pelo uso de reator com membrana de paládio. A discrepância dos resultados simulados em relação aos experimentais decorreu da redução da pressão parcial de hidrogênio no lado do permeado (região anular) de 1 atm para 0,3 atm. A maior discrepância encontrada foi observada quando se aumenta a temperatura de 400 para 500 °C.

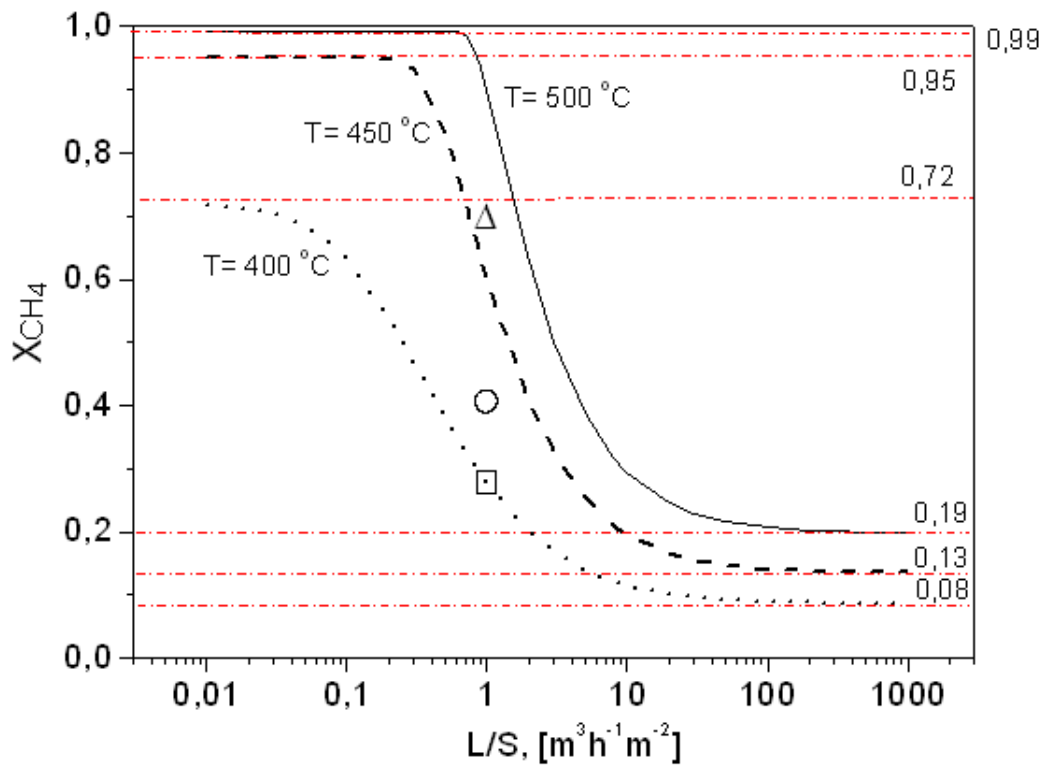


Figura 4.10: Conversão do metano influenciado pela temperatura da reação 9 atm ($P_r = 9 \text{ atm}$). A pressão parcial do hidrogênio no lado permeado de 0,3 atm ($P_p = 0,3$). Dados experimentais obtidos a 500°C(Δ), 450°C($\circ$) e 400°C($\square$).

4.2.6 Redução do rendimento do CO no Reator com Membrana de Paládio (PMR)

Do mesmo modo que o deslocamento do equilíbrio, o perfil dos produtos da reforma a vapor do metano pode ser também mudado pelo uso do reator com membrana de paládio. Como foi mostrado na Tabela 4.7, o rendimento de monóxido de carbono é sempre medido abaixo de 2% nas pressões de reação de 20 ou 9 atm. Apesar das conversões de 85%, somente traços de monóxido de carbono ($\sim 0,6\%$) foram encontrados. Traços de monóxido de carbono foram produzidos por causa da remoção do hidrogênio através da membrana. Por outro lado, o dióxido de carbono foi produzido como o produto contendo a maioria do carbono. A composição na saída no lado do retentado do reator com membrana calculada, desconsiderando a água é mostrada na Tabela 4.9. Encontrou-se boa concordância na comparação dos resultados experimentais e calculados. Estes resultados, portanto, indicaram que o produto intermediário, CO, foi quase completamente consumido no reator com membrana com a reforma de vapor de metano.

Tabela 4.8: Comparação dos resultados experimentais e calculados para a reforma a vapor do metano a 500 °C e 9 atm (LIN et al., 2003).

	<i>Conversão WHSV, de metano</i>	<i>Rendimento de recuperação H_2</i>	<i>Fluxo de H_2 [$m^3 m^{-2} h^{-1}$]</i>
experimental	0,4025	0,295	1,18
calculado	0,4300	0,3058	1,20

Tabela 4.9: Comparação dos resultados experimentais e calculados para a composição no retentado, desconsiderando a água para reforma a vapor do metano a 500 °C e 9 atm (LIN et al., 2003).

	CH_4	CO_2	CO	H_2
experimental	0,3828	0,3658	0,2411	0,0102
calculado	0,3853	0,3240	0,2784	0,0123

Em FBR convencional, a distribuição do produto pode ser determinada pelo uso das constantes de equilíbrio termodinâmica das duas reações independentes 1.1 e 1.3. O rendimento de CO no reator convencional (FBR) é muito maior que o reator com

membrana (FMR) (LIN et al., 2003). Lin et al. (2003) compararam o rendimento de CO e CO₂ obtido num reator com membrana de paládio e o reator convencional (FBR) na mesma conversão de metano. De acordo com os resultados dos cálculos termodinâmicos, quando a conversão é superior a 70% o rendimento de CO é maior que o CO₂ em FBR convencional. Portanto, um reator de deslocamento secundário é necessário para melhorar a produção de hidrogênio. No reator com membrana o rendimento de CO é muito baixo (< 2%) quando a conversão de metano é maior que 80%. Neste mesmo nível de conversão um rendimento muito maior de CO (> 50%) existe em um FBR convencional, o que significa que a produção de CO é diminuída pelo uso de reator com membrana de paládio. Esta característica única irá levar o reator com membrana de paládio a um reformador mais eficiente para gerar hidrogênio puro para aplicações em membrana de polímeros ou sistemas de células de combustível de eletrólitos alcalinos.

4.3 Análise de Sensibilidade usando DASPK3.0

Na análise anterior, foi discutida a influência dos parâmetros WHSV e L/S sobre a conversão no final do reator. Entretanto, em muitos casos é importante saber a influência de um parâmetro ao longo do domínio de integração. Quando se deseja otimizar um processo ou sistema, chega-se a uma função objetivo que, junto com às restrições pertinentes, fornecem as condições ótimas de operação do processo. Neste caso, é útil saber como cada parâmetro do modelo afeta a solução ótima, pois os parâmetros que influenciam mais acentuadamente a condição ótima devem ser medidos e monitorados com mais cuidado pois impactam mais fortemente sobre o sistema. A análise de sensibilidade de um processo descrito por equações diferenciais (ordinárias ou algébrico-diferenciais) ao longo do domínio de integração envolve a aplicação de derivadas e, no caso de o sistema não possuir solução analítica e cálculos numéricos a fim de quantificar os coeficientes de sensibilidade.

As equações diferenciais do modelo do reator com membrana, juntamente com suas equações constitutivas e os coeficientes de sensibilidade foram resolvidas utilizando o código DASPK 3.0 (LI; PETZOLD, 1999). O DASPK 3.0 é um código desenvolvido em FORTRAN que, além de resolver sistema de EADs com índice zero, um ou dois, também executa o cálculo de coeficientes de sensibilidade absoluta de parâmetros e condições iniciais. O código e alguns exemplos podem ser obtidos no site dos desenvol-

vedores ¹. O código oferece vários métodos para resolver sistemas de EADs e calcular os coeficientes de sensibilidade, dependendo da complexidade do problema. Análises e comparações entre alguns métodos são apresentados por Li et al. (2000). Neste trabalho, utilizaram-se os métodos "default" do pacote.

Os valores iniciais de Y e Y' devem ser dados como entrada. Estes valores devem ser consistentes, ou seja, devem satisfazer a condição $F(x, Y, Y', p) = 0$ em $x = 0$, incluindo as equações de sensibilidade. O estabelecimento de condições iniciais consistentes é crucial para que se dê início ao processo de integração do sistema de EADs. Caso essas condições não sejam conhecidas, ou não sejam consistentes, o código DASPK 3.0 oferece opções de calculá-las. Assim, como eram conhecidos apenas os valores de Y em $x = 0$, solicitou-se ao código que calculasse Y' . Desse modo, os coeficientes de sensibilidade absolutos da conversão de CH_4 com relação à perturbação de 10% nos parâmetros τ_r e τ_m foram determinados, conforme mostrado na Figura 4.11. Nesta figura vê-se que τ_m (e consequentemente o parâmetro L/S) afeta muito mais acentuadamente a conversão do CH_4 do que τ_r (ou WHSV). Além disso, percebe-se que τ_r possui um efeito mais pronunciado no início do reator e que variações em τ_m são mais significativas na região central, em direção ao final do reator.

Uma possível aplicação da análise anterior é no controle automático do reator para reforma a vapor. Ao se definir uma estratégia de controle, a escolha conveniente da(s) variável(eis) manipulada(s) é fundamental, a fim de manter a(s) variável(eis) controlada(s) no valor desejado (*set point*), a despeito das perturbações medidas ou não que afetam o sistema. Como os dois parâmetros investigados são inversamente proporcionais à vazão de metano que entra no sistema, percebe-se que perturbações na vazão de metano inicial possuem impacto imediato na conversão de metano, o que é esperado qualitativamente. A grande vantagem da análise de sensibilidade é quantificar o efeito de um parâmetro em relação a outro (ou outros).

¹www.engineering.ucsb.edu/~cse/software

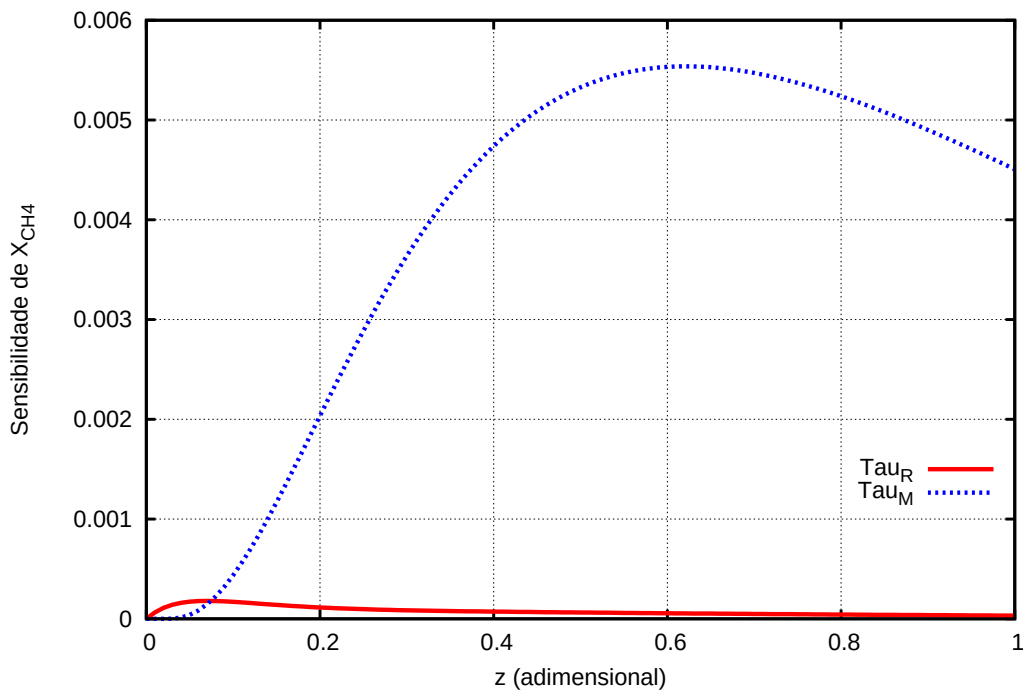


Figura 4.11: Influência dos parâmetros τ_m (linha verde pontilhada) e τ_r (linha vermelha contínua) na conversão do CH_4 . Condições operacionais: $T = 683,15$ K; $m_{H_2}^o = 0,47$.

4.4 Modelo Matemático de um Reformador Industrial de Leito Fixo

A partir do protótipo de modelo anterior pôde-se evoluir para o modelo de Xu e Froment (1989), mais complexo, no qual leva-se em consideração os balanços massa, energia e momento ao longo do reator. Os resultados de simulação para este modelo foram realizados em FORTRAN, como mostrado no Apêndice E. O integrador DDASSL foi utilizado para resolver as equações diferenciais ordinárias do modelo. Para o cálculo das pressões parciais no catalisador foi realizado pelo método de colocação ortogonal.

As Figuras (4.12), (4.13) e (4.14) mostram os perfis de conversão do CH_4 e CO_2 , pressão e temperatura para o processo de reforma a vapor do metano ao longo do comprimento do reator (direção axial) de acordo com o modelo matemático de um reformador industrial de leito fixo (XU; FROMENT, 1989), com catalisador de $Ni/MgAl_2O_3$. As condições operacionais e os parâmetros utilizados na resolução do modelo matemático do reator de leito fixo encontram-se na Tabela 3.15.

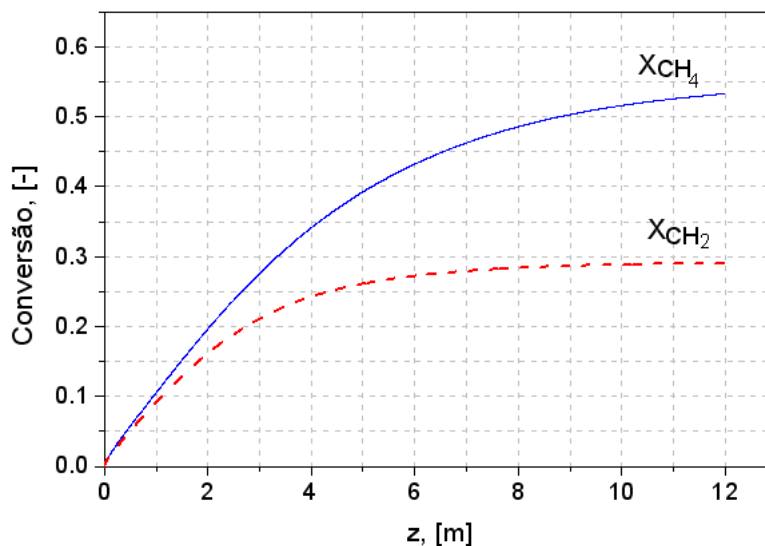


Figura 4.12: Perfil de conversão do metano e dióxido de carbono no reator industrial de leito fixo

Um vez que para o processo de reforma a vapor de metano, os gradientes de pressão parcial e temperatura intra-partícula de catalisador são limitados a uma camada muito fina próxima à superfície, uma hipótese simplificadora bastante razoável é adotar a geometria plana para a simulação da partícula catalítica (XU; FROMENT, 1989; ROSTRUP-NIELSEN, 1984; DEKEN et al., 1982; KAZA et al., 1980).

Observa-se que, como indica a literatura (XU; FROMENT, 1989), os valores obtidos para o fator de efetividade são muito pequenos (ver Tabela 4.10), indicando que a resistência à transferência de massa intra-partícula de catalisador é muito importante. Nesta tabela estão apresentados os valores de efetividade para as posições $z=0$ e $z=4$ m. Verifica-se que o valor obtido para o fator de efetividade é negativo para a reação 2 que pode ser devido ao fato de haver uma inversão no sentido desta reação nas proximidades da superfície da partícula catalítica. Uma análise interessante a respeito da ocorrência de fatores de efetividade negativos para esse sistema é feita por (SOLIMAN; EL-NASHAIE, 1990)

Na Figura 4.12 pode-se observar a evolução da conversão para o CH_4 e CO_2 ao longo do comprimento do reator, que se mostrou em concordância com os resultados de Xu e Froment (1989). A baixa conversão pode ser explicada em função das limitações do equilíbrio termodinâmico.

Tabela 4.10: Fatores de efetividade das reações

Reações	Fatores de Efetividade	
	$z = 0$	$z = 4 \text{ m}$
η_1	0,00836	0,00541
η_2	-0,09642	-0,19859
η_3	0,00607	0,02100

O perfil de queda de pressão ao longo do reator pode ser observado na Figura 4.13. No reator convencional, a diminuição da pressão resulta no aumento da conversão do metano.

A Figura 4.14 apresenta o perfil de temperatura ao longo do reator. A temperatura do forno, da unidade de reforma foi considerada constante neste trabalho.

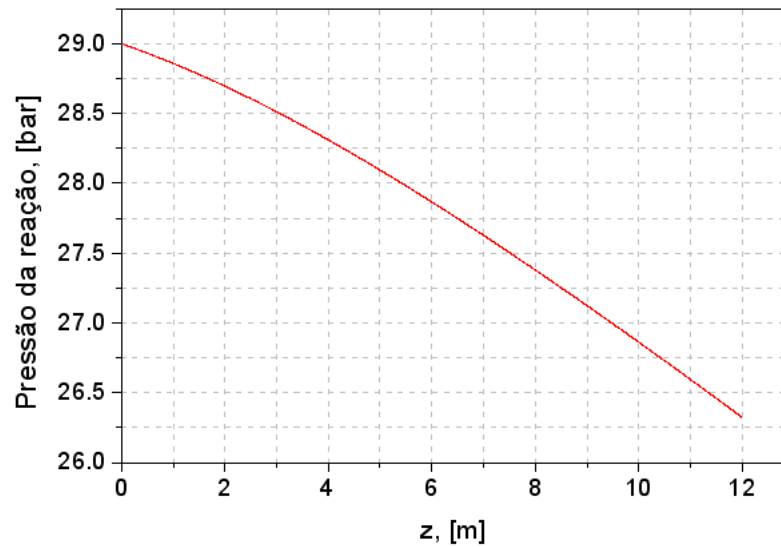


Figura 4.13: Perfil de pressão total de reação

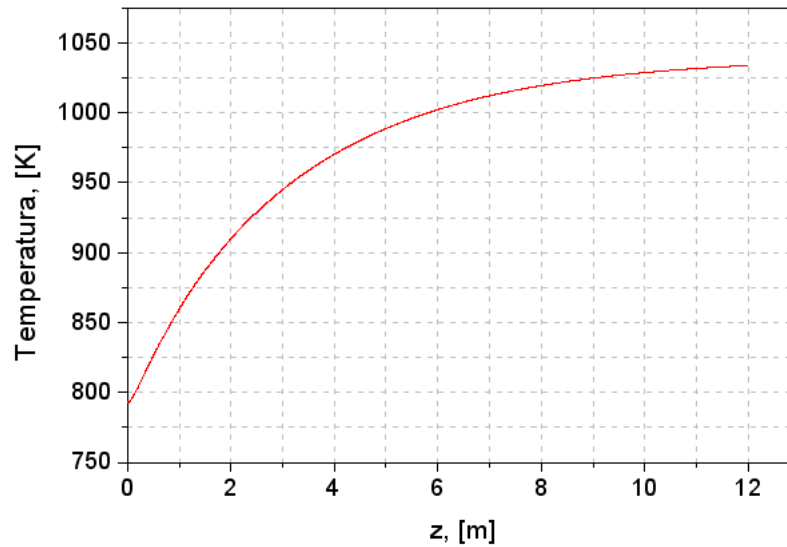


Figura 4.14: Perfil de temperatura

4.5 Modelo Proposto de um Reator com Membrana

O modelo proposto de um reator com membrana foi resolvido em FORTRAN (Apêndice F) utilizando o integrador DDASSL.

Deseja-se verificar pelo modelo proposto o efeito da temperatura na conversão do metano afim de maximizar esta com menor gasto energético. Primeiramente analisou-se com a conversão do metano se comportaria frente a várias temperatura, como mostra a Figura 4.15. Tomou-se inicialmente uma diferença de temperatura entre a região de reação e a anular de 50 K até o valor de 1043 K, que é o valor de T no forno do reator convencional. Os resultados das simulações para a vazão de H_2 na região de reação pode ser verificado na Figura (4.16) e da vazão de permeado na Figura (4.17).

Observou-se também nas Figuras (4.16) e (4.17) que para variações na temperatura de 943 a 993 K consegue-se aumentar a conversão de 50% para 70%. Adotou-se uma diferença entre a temperatura de reação e a do espaço anular de no máximo 200 K como um comparativo com o reator convencional. Investigou-se como as diferenças de temperatura da reação e no ânulo influenciava a produção de hidrogênio.

As Figuras 4.18 e 4.19 apresentaram os perfis de vazão do metano e do dióxido de carbono em reator convencional de leito fixo e em um reator de leito fixo com membrana

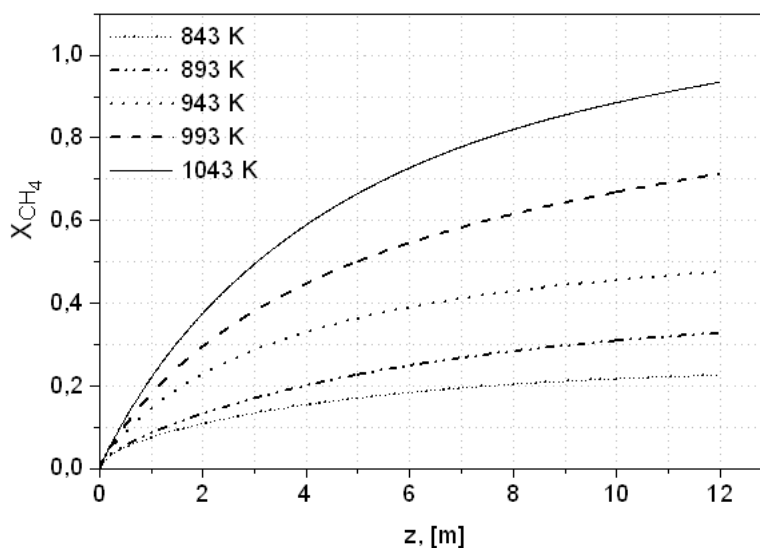


Figura 4.15: Perfil de conversão do metano ao longo do comprimento do reator com membrana, para diferentes temperaturas.

permeável ao hidrogênio. Vários autores mostram vantagens do Reator de Leito Fixo com Membrana, comparadas às de leito fixo convencional, isto devido principalmente a seletividade da membrana ao hidrogênio. Como o metano é um reagente observa-se que a presença da membrana proporcionou um aumento na vazão do mesmo pois com a retirada de hidrogênio (produto) da região de reação (parte central do tubo) houve um deslocamento do equilíbrio no sentido dos produtos, obedecendo o princípio de “*Le Chatelier*”, o que leva a maior conversão do metano.

Observa-se uma diminuição mais acentuada do perfil de vazão do metano no reator com membrana em função da diminuição da força motriz para permeação do hidrogênio através da mesma e do maior consumo do metano alimentado. Para um comprimento de 4 m de reator a vazão é de 2,9 kgmol/h para o reator com membrana a uma temperatura no anulo de 993 K, enquanto que para o convencional é de 3,5 kgmol/h à 1043 K. Com isso verifica-se uma maior conversão do metano, devido a remoção do hidrogênio através da membrana para a região anular, até mesmo a uma temperatura inferior.

Na Figura 4.19 observa-se que no reator com membrana é necessário um menor comprimento de reator para se ter uma vazão de CO_2 de modo que se produza mais produto. Na posição de $z=4$ m no reator, o CO_2 possui uma menor vazão para o

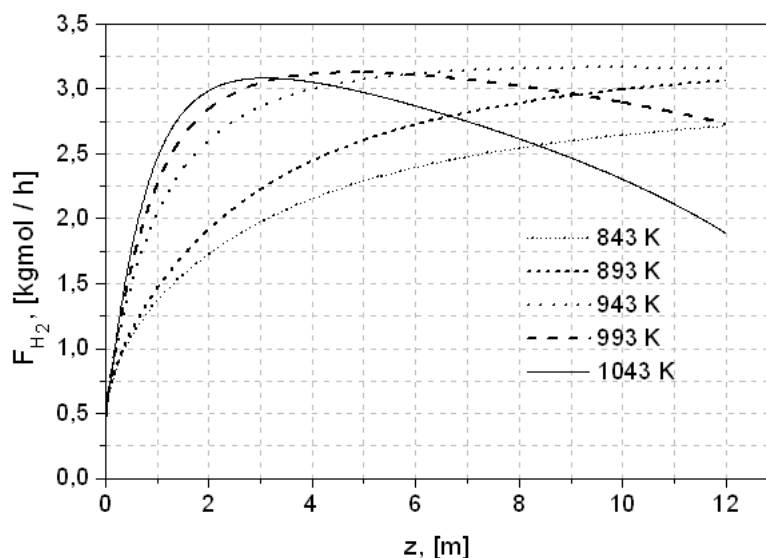


Figura 4.16: Perfil da vazão molar de hidrogênio no região de reação ao longo da posição z no reator com membrana.

reator com membrana que o convencional, devido a uma maior conversão do metano; tal efeito é mais pronunciado pela presença da membrana.

A Figura 4.20 mostra o comportamento para a produção de hidrogênio no reator convencional e no com membrana. Uma produção de aproximadamente 10,5 kgmol/h foi obtida no reator convencional, já no reator de membrana verifica-se 2,7 kgmol/h de hidrogênio que restou na região de reação mais 12,2 kgmol/h permeado através da membrana, como mostra Tabela 4.17, resultado em um total produzido de 14,9 kgmol/h de hidrogênio no reator com membrana.

A Figura 4.21 tem-se os perfis de temperatura na região de reação e no ânulo. Sabe-se que a reação de reforma a vapor é endotérmica com isso é observado uma troca de calor entre as duas regiões que é diminuída em um comprimento de reator de 4 m. Os perfis de pressão da reação e na região anular são mostrados na Figura 4.22. Observa-se um pequena queda de pressão no ânulo devido não ocorrer reação nesta região e sim somente a pressão do gás de arraste.

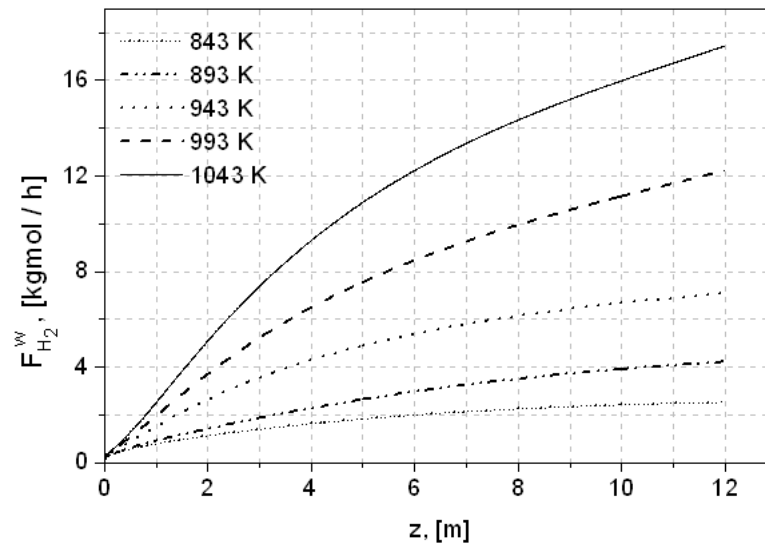


Figura 4.17: Perfil de pressão da reação ao longo do comprimento do reator com membrana.

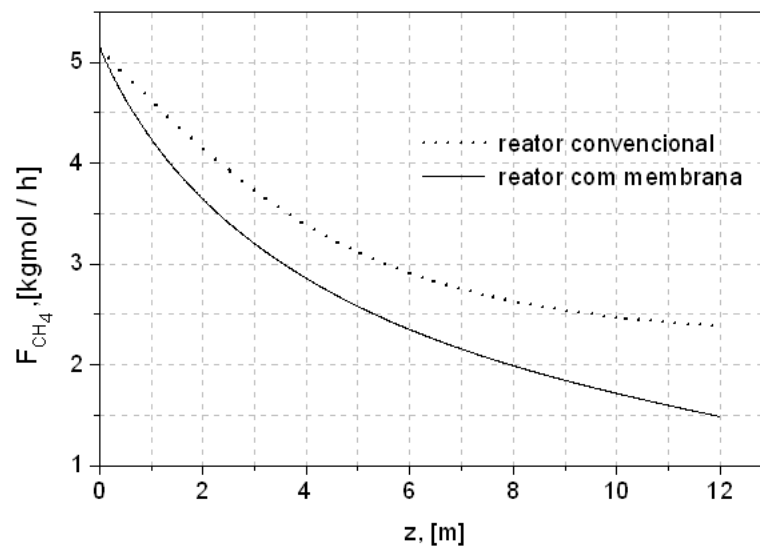


Figura 4.18: Perfil de vazão molar do metano em um reator convencional e com membrana ao longo da posição z com $T_w^0 = 993,15$ K.

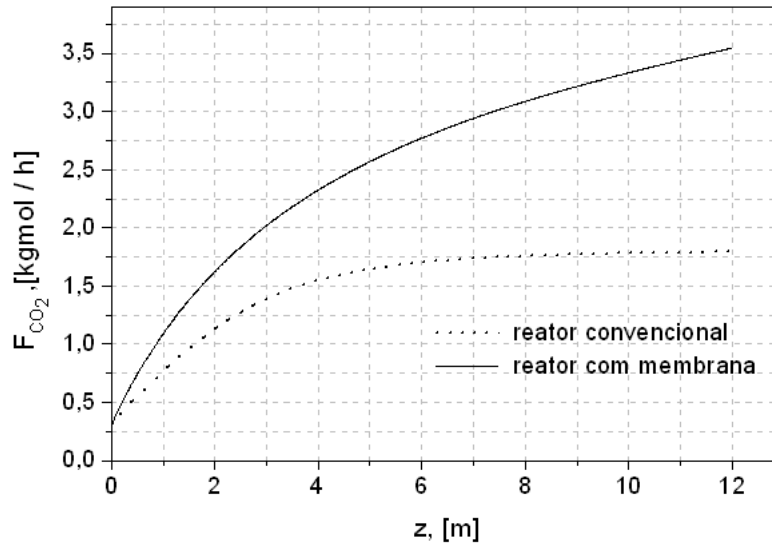


Figura 4.19: Perfil de vazão molar do dióxido de carbono em um reator convencional e com membrana ao longo da posição z com $T_w^0 = 993,15$ K.

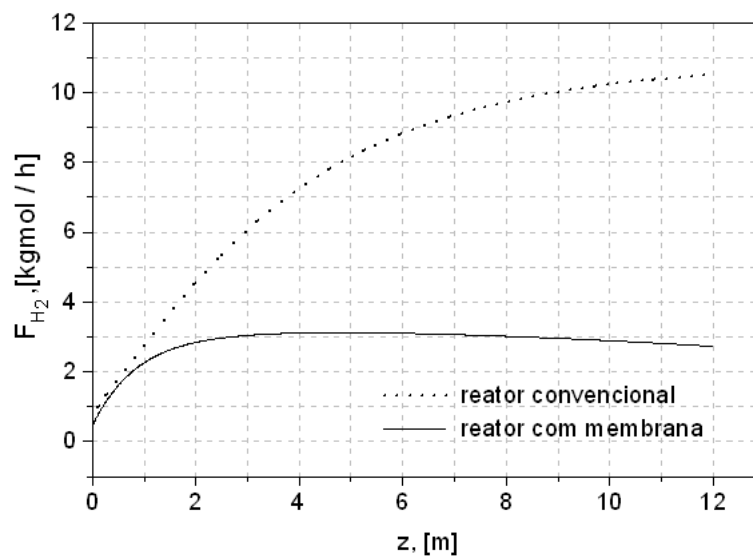


Figura 4.20: Perfil de vazão molar do hidrogênio, na região de reação, em um reator convencional e com membrana ao longo da posição z com $T_w^0 = 993,15$ K.

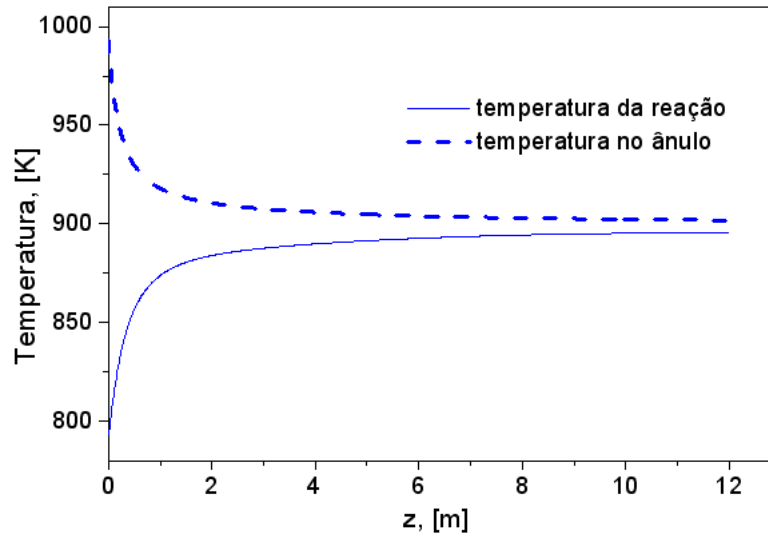


Figura 4.21: Perfis de temperatura da reação e na região anular em um reator com membrana ao longo da posição z com $T_0 = 793,15$ K e $T_w^0 = 993,15$ K.

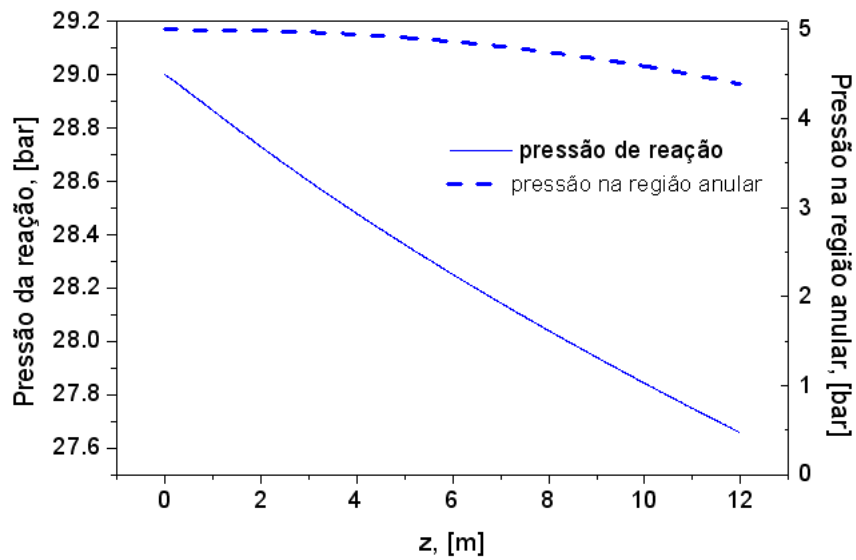


Figura 4.22: Perfis de pressão na região de reação em um reator com membrana ao longo da posição z com $P_0 = 29$ bar e $P_w^0 = 0$.

4.6 Conclusões

Os resultados da composição no equilíbrio foram simulados em ScilabTM e apresentaram erros inferiores a 3%, cujos resultados foram validados por outro software Chemkin[®] especializado em cálculo de composição de equilíbrio e também a partir das equações da taxa cinética. Apresentou-se os perfis de composição dos componentes em função da temperatura. A partir do modelo considerando somente o balanço de massa com que se analisou a influência da velocidade espacial (WHSV), a relação carga de metano-superfície de membrana (L/S), pressão parcial do hidrogênio, pressão e temperatura da reação em relação à conversão do metano, pode-se concluir que a conversão de metano é fortemente afetada pelos parâmetros de velocidade espacial e pela razão carga-área superficial. Com L/S em torno de $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, WHSV menor que 3 h^{-1} , temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e 20 atm, consegue-se uma conversão de metano de 86% e uma recuperação de 70% para o hidrogênio, com um fluxo de permeado de $2,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Para valores de WHSV abaixo de 3 h^{-1} , a conversão alcança o estado de equilíbrio e não pode ser aumentada pelo aumento de WHSV. As simulações também mostraram que o produto intermediário indesejado, CO, foi significativamente reduzido, em detrimento da remoção de hidrogênio através da membrana. A análise de sensibilidade usando o pacote DASPK3.0 permitiu quantificar a sensibilidade da conversão de CH_4 em relação a WHSV e L/S ao longo do reator, sendo que o parâmetro τ_m (ou L/S) possui um efeito muito mais acentuado, o que deve afetar, dentre outras coisas, as estratégias de controle e otimização vinculadas a este processo. Verificou-se como a conversão comporta ao longo do reator para os componentes principais (CH_4 e CO_2) da reação de reforma a vapor no reformador industrial. Obteve-se resultados concordantes com os de Xu e Froment (1989). No modelo proposto buscou-se avaliar a menor temperatura para se obter altas conversões de metano com o menor gasto energético em um reformador com membrana. O balanço na partícula de catalisador foi importante para avaliar o efeito difusivo intra-partícula. Também avaliou-se se a faixa de temperatura estudada na produção de hidrogênio, na região de reação e anular. E por fim mostrou-se o comportamento da reator com membrana em relação ao convencional, o que indicou de acordo com a literatura maior produção de hidrogênio no reator com membrana.

CAPÍTULO 5

Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

A partir da revisão da literatura verificou-se que os parâmetros temperatura, pressão, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$, comprimento do reator, gás de arraste na região anular, espessura da membrana, própria presença da membrana etc. influem fortemente na conversão do metano, conseqüentemente na produção de hidrogênio.

A análise termodinâmica mostrou que um aumento na pressão desfavorece a produção de hidrogênio, o que já era esperado pelo princípio de *Le Chatelier*, pelo fato de as reações de reforma a vapor serem reversíveis e se processaram com aumento no número de moles. Entretanto, a presença da membrana que permite a saída do hidrogênio, desloca o equilíbrio no sentido dos produtos.

O comportamento da reforma a vapor do metano em um reator de membrana de paládio foi simulado usando um modelo matemático baseado nas equações de balanço de massa e nas taxas cinéticas das equações reforma a vapor e de deslocamento gás d'água. As simulações mostraram que o produto intermediário indesejado, CO, foi significativamente reduzido, como decorrência da remoção de hidrogênio através da membrana. Altas produções de hidrogênio podem ser alcançadas em uma única

etapa em um reator com membrana de paládio ao invés de duas etapas de conversão, que é o processo industrial e usa um leito fixo convencional. A conversão de metano é fortemente afetada pelos parâmetros velocidade espacial (WHSV) e pela razão carga-superfície (L/S). Com L/S em torno de $1 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$, WHSV menor que 3 h^{-1} , temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e 20 atm, consegue-se uma conversão de metano de 86% e uma recuperação de 70% para o hidrogênio, com um fluxo de permeado de $2,5 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$. Para valores de WHSV abaixo de 3 h^{-1} , a conversão alcança o estado de equilíbrio e não pode ser aumentada pelo aumento de WHSV.

O comportamento da reação da reforma do vapor de metano em um reator de membrana de paládio foi bem simulado pelo modelo matemático baseado nas taxas cinéticas envolvendo reforma a vapor e reação de deslocamento. Os resultados das simulações mostraram que a produção do produto intermediário CO foi significativamente reduzida, em função da remoção incipiente do hidrogênio através da membrana. Quando a conversão do metano é mantida a um nível de 80%, um baixo rendimento de CO ($< 2\%$) é encontrado no reator de membrana. Em contraste, o rendimento de CO em um FBR convencional é maior que 50%. Diminuindo o rendimento de CO e assim, aumentando o rendimento de CO_2 irá resultar no aumento da produção de hidrogênio. Portanto, altas produções de H_2 podem ser alcançadas em uma operação de um único passo pelo uso do reator de membrana, ao invés dos dois passos feitos em um processo convencional. Altos rendimento de recuperação de hidrogênio puro são assim obtidos sem a necessidade de instalações de purificação extras.

A conversão do metano é determinada pela razão carga superfície e WHSV do metano. A razão da carga-superfície baixa ou WHSV, aumenta a conversão do metano. Quando WHSV é menor que 3 h^{-1} , a conversão alcança seu status de equilíbrio e não pode ser aumentada pela redução do WHSV. Neste caso, a conversão aproxima-se da conversão de equilíbrio final, quando a razão carga-superfície é menor que $0,2 \text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$. O aumento da pressão de reação resulta em um aumento da conversão; uma conversão de 86% pode ser encontrada a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ com a reação conduzida à pressão de 20 atm. O rendimento da recuperação de hidrogênio diminui com o aumento da razão carga-superfície. Em contraste o fluxo de permeação aumenta. Isso parece ser balanceado a uma razão carga-superfície próxima de $1 \text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$. A pressão de reação de 20 atm, um rendimento de recuperação de 70% e fluxo de permeação de $2,5 \text{ m}^3\text{h}^{-1}\text{m}^{-2}$ pode ser obtido.

Com as características de uma produção muito baixa de CO, alto rendimento de H_2 e purificação interna de hidrogênio, o reator com membrana de paládio é potenci-

almente considerado como um processador de combustível mais eficiente para prover hidrogênio puro, de metano, ou outro hidrocarboneto para as membranas poliméricas de sistema de células eletrolíticas alcalinas.

O análise de sensibilidade usando o pacote DASPK3.0 permitiu quantificar a sensibilidade da conversão de CH_4 em relação a WHSV e L/S ao longo do reator, sendo que o parâmetro τ_m (ou L/S) possui um efeito muito mais acentuado, o que deve afetar, dentre outras coisas, as estratégias de controle e otimização para este processo.

Obteve-se resultados concordantes com os de Xu e Froment (1989) para reformador industrial de leito fixo o que possibilitou o avanço para o modelo proposto de reator com membrana.

No modelo proposto buscou-se avaliar a menor temperatura para se obter altas conversões de metano com o menor gasto energético em um reformador com membrana. Também avaliou-se se a faixa de temperatura estudada para produção de hidrogênio, na região de reação e anular, em que conseguiu altas conversões de metano para uma faixa de temperatura de 200 K entre estas regiões.

Avaliou-se valores de temperatura na qual obtivesse maior conversão de metano com isso maior produção de hidrogênio. Na temperatura de 993 K no ânulo obteve-se aproximadamente 70% de conversão em um reator com membrana comparado a 55% obtida a 1043 K para o reator convencional.

Alcançou-se altas produções de hidrogênio no reator com membrana, aproximadamente 15 kgmol/h, para uma temperatura inferior no ânulo, comparado a 10 kgmol/h em um reator convencional. Os efeitos difusivos mostraram-se significativos na resolução dos modelos. E por fim, o comportamento da reator com membrana em relação ao convencional, de acordo com a literatura, mostrou-se maior produção de hidrogênio utilizando temperatura mais amenas.

5.2 Sugestões para Trabalhos Posteriores

- Não considerar mistura ideal ou gás ideal onde estas simplificações foram efetuadas.
- Utilizar modelos bidimensionais considerando a presença da membrana permeável a hidrogênio, e uma maior análise dos efeitos difusionais.
- Investigar estratégias de otimização e controle para o processo de reforma a vapor.
- Aprimorar o estudo de sensibilidade paramétrica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADRIIS, A.; ELNASHAIE, S. S. E. H.; HUGHES, R. Fluidized bed membrane steam reforming of methane. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 69, p. 1061–1070, 1991.
- ADRIIS, A. M.; LIM, C.; GRACE, J. R. The fluidized bed membrane reactor (FBMR) system: A pilot scale experimental study. *Chemical Engineering Science*, v. 49, p. 5833–5843, 1994b.
- ADRIIS, A. M.; LIM, C. J.; GRACE, J. R. The fluidized bed membrane reactor for steam methane reforming: model verification and parametric study. *Chemical Engineering Science*, v. 52, p. 1609–1622, 1997.
- ASHOKKUMAR, M. An overview on semiconductor particulate systems for photoproduction of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, p. 427–438, 1998.
- ASSAF, E. M.; JESUS, C. D. F. J.; ASSAF, J. M. Mathematical modeling of methane steam reforming in a methane reactor: an isothermic model. 1998.
- ASSIS, A. J. *Identificação e controle de processos não lineares utilizando redes neurais artificiais*. Tese (Doutorado) — Universidade Estadual de Campinas/Campinas, 2001.
- ATHERTON, R. W.; SCHAIKNER, R. B.; DUCOT, E. R. Statistical sensitivity analysis of models for chemical-kinetics. *AIChE Journal*, v. 21, p. 441–448, 1975.
- AVCI, A. K.; TRIM, D. L.; ÖNSAN, Z. I. Quantitative investigation of catalytic natural gas conversion for hydrogen fuel cell applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 90, p. 77–87, 2002.

- AVCI, A. K.; TRIMM, D. L.; ÖNSAN, Z. I. Heterogeneous reactor modeling for simulation of catalytic oxidation and steam reforming of methane. *Chemical Engineering Science*, v. 56, p. 641–649, 2001.
- BALTHSAR, W. Hydrogen production and technology: Today, tomorrow and beyond. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 9, p. 649–668, 1984.
- BARBIR, F.; GOMEZ, T. Efficiency and economics of proton exchange membrane (PEM) fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 21, p. 891–901, 1996.
- BARTHEL, H. et al. Phoebus-julich: an autonomous energy supply system comprising photovoltaics, electrolytic hydrogen, fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, p. 295–301, 1998.
- BASILE, A.; PATURZO, L.; VAZZANA, A. Membrane reactor for the production of hydrogen and higher hydrocarbons from methane over Ru/Al₂O₃ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, v. 4045, p. 1–9, 2002.
- BEEKMAN, J.; FROMENT, G. F. Deactivation of catalysts by coke formation in the presence of internal diffusional limitation. *Engineering Chemical Fund.*, v. 11, p. 242, 1982.
- BINDJOULI, A. B. et al. Numerical simulation of catalytic inert membrane reactor. *Computers Chemical Engineering*, v. 18, p. S337–S341, 1994.
- BITTER, J.; SESHAN, K.; LAERCHER, J. *Journal Catalysis*, v. 183, p. 336, 1999.
- BRAUER, H. Druckverlust in füllkörpersäulen bei einphasenströmung. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 29, n. 12, p. 785–790, 1957.
- BREYER, W. *Shell and Siemens to develop emission-free fuel-cell power plant*. [S.l.]: Pressebilder-Datenbank (Press-release) Reference no. KWU 199907.055e, Press Office-Power Generation (KWU), Siemens, Erlangen, 1999.
- BURNS, L. D.; MCCORMICK, J. B.; BORRONI-BIRD, C. E. Um futuro limpo. *Scientific American Brazil*, v. 2, n. 6, p. 1–9, 2002.
- CHEN, Y. et al. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 217, p. 23, 2001.
- CHEN, Y.; LIAW, B.; LAI, W. *Appl. Catal. A: Gen.*, v. 230, p. 73, 2002.
- CHEN, Z. et al. Simulation for steam reforming of natural gas with oxygen input in a novel membrane reformer. *Fuel Processing Technology*, v. 83, p. 235–252, 2003.
- DEEMTER, J. V.; ZUIDERWEG, F.; KLINKENBERG, I. Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography. *Chemical Engineering Science*, v. 5, p. 271, 1956.

- DEKEN, J. C. D.; DEVOS, E. F.; FROMENT, G. F. Steam reforming of natural gas: Intrinsic kinetics, diffusional influences, and reactor design. *Chemical Reaction Engineering*, v. 196, p. 181–197, 1982.
- DIJKEMA, G. P. J. e. a. The chemical industry, a novel market niche for fuel cell? *Fuel Cell Seminar*, p. 477–480, 1996.
- DUMÉZ, F. J.; FROMENT, G. F. Dehydrogenation of 1-butene into butadiene. kinetics, catalyst coking, and reactor design. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, v. 15, n. 2, p. 291, 1976.
- DYER, P. N.; CHEN, C. M. Engineering development of ceramic membrane reactor system for converting natural gas to H_2 and syngas for liquid transportation fuel. *Proceedings of the hydrogen program review*, DOE, 1999.
- DYER, P. N.; CHEN, C. M. Engineering development of ceramic membrane reactor system for converting natural gas to H_2 and syngas for liquid transportation fuel. *Proceedings of the hydrogen program review*, DOE, 2000.
- ELNASHAIE, S. S. E. H.; ADRIS, A. Fluidized bed steam reformer for methane. *Proceedings of the fourth international fluidization conference, Banff, Canada*, 1989.
- ELNASHAIE, S. S. E. H. et al. Digital simulation of industrial steam reformers for natural gas using heterogeneous models. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 70, p. 786, 1992.
- ELNASHAIE, S. S. E. H.; ELSHISHINI, S. S. Modeling, simulation and optimization of industrial catalytic fixed bed reactors. *Gordon and Breach, Amsterdam, The Netherlands*, 1993.
- ERGUN, S. Fluid flow through packed columns. *Chem. Eng. Prog.*, v. 48, n. 2, p. 89, 1952.
- FALCONER, J. et al. Membrane separation technology principles and applications. *Elsevier, Amsterdam*, 1995.
- FENG, C.; STEWARD, W. Practical models for isothermal diffusion and flow of gases in porous solids. *Industry Engineering Chemical Fundamentals*, v. 12, n. 2, p. 74–83, 1973.
- FERREIRA, R. M. Q. et al. Modeling of the methane steam reforming reactor with large-pore catalyst. *Chemical Engineering Science*, v. 47, p. 2909, 1992.
- FOUHY, K.; ONDREY, G. Hydrogen: Don't count it out. *Chemical Engineering*, p. 46–48, 1996.
- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. *Chemical Reactor Analysis and Design*. [S.l.]: John Wiley, New York, 1990.

- FROMENT, G. F.; XU, J. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, v. 35, n. 1, p. 88–96, 1989.
- FULLER, E. N.; ENSLEY, K.; GIDDINGS, J. C. *J. Phys. Chem.*, v. 25, p. 3679, 1969.
- FULLER, E. N.; GIDDINGS, J. C. *J. Gas Chromatograf.*, v. 3, p. 222, 1965.
- FULLER, E. N.; SCHETTLER, P. D.; GIDDINGS, J. C. *Ind. Eng. Chem.*, v. 58, n. 5, p. 18, 1966.
- GALUSZKA, J.; PANDEY, R.; AHMED, S. A simulation study of the steam reforming of methane in a dense tubular membrane reactor. *Catalysis Today*, v. 46, p. 83, 1998.
- GRACE, J. et al. Fluidized bed reaction system for steam/hydrocarbon gas reforming to produce hydrogen. *US Patent*, n. 5,326,550, 1994a.
- GRACE, J. R.; LI, X.; LIM, C. J. Equilibrium modeling of catalytic steam reforming of methane in membrane reactors with oxygen addition. *Catalysis Today*, v. 64, p. 141–149, 2001.
- GRYAZNOV, V. M.; VEDERNIKOV, V. I.; GUL'YANOVA, S. G. *Kinet. Katal.*, v. 27, p. 142, 1986.
- HAYAKAWA, T. et al. Partial oxidation of methane to synthesis gas over some titanates based perovskite oxides. *Catalysis Letters*, v. 22, p. 307–317, 1993.
- HWANG, D.; BYUN, D. W.; ODMAN, M. T. An automatic differentiation technique for sensitivity analysis of numerical advection schemes in air quality models. *Atmospheric Environment*, v. 31, p. 879–888, 1997.
- HWANG, J. T. Sensitivity analysis in chemical kinetics by the method of polynomial approximations. *International Journal of Chemical Kinetics*, v. 15, p. 959–987, 1983.
- HWANG, J. T. et al. The green's function method of sensitivity analysis in chemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, v. 69, p. 5180–5191, 1978.
- IRUSTA, S.; CORNAGLIA, L.; LOMBARDO, E. J. *Catal.*, v. 210, p. 7, 2002.
- ITOH, N.; SHINDO, Y. A membrane reactor using microporous glass for shifting equilibrium of cyclohexane dehydrogenation. *J. of Chem. Engineering of Japan*, v. 21, n. 4, p. 399–404, 1988.
- JI, P.; KOOI, V. D.; ARONS, J. S. Simulation and thermodynamic analysis of an integrated process with H₂ membrane CPO reactor for pure H₂ production. *Chemical Engineering Science*, v. 58, p. 3901–3911, 2003.

- KAZA, K. R.; VILLADSEN, J.; JACKSON, R. Intraparticle diffusion effects in the methanation reaction. *Chemical Engineering Science*, v. 35, p. 17–24, 1980.
- KIKUCHI, E. Palladium/ceramic membranes for selective hydrogen permeation and their application to membrane reactor. *Catalysis Today*, v. 25, p. 333–337, 1995.
- KIKUCHI, E. Membrane reactor application to hydrogen production. *Catalysis Today*, v. 56, p. 97–101, 2000.
- KIKUCHI, E.; CHEN, Y. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 107, p. 547, 1997.
- KINII, D.; LEVENSPIEL, O. Fluidization engineering (2nd.ed.) stoneham, ma: Batterworth-heinemann. 1991.
- KINII, D.; SMITH, J. M. Heat transfer characteristics of porous rocks. *AIChE Journal*, v. 6, n. 1, p. 71–78, 1960.
- KVAMSDAL, H. M. et al. Dynamic simulation and optimization of a catalytic steam reformer. *Chemical Engineering Science*, v. 54, p. 2697, 1999.
- LEE, S. *Methane and its Derivatives*. [S.l.]: New York, 1997. Marcel Dekker.
- LI, L.; BORRY, R. W.; IGLESIA, E. Design and optimization of catalysts and membrane reactors for the non-oxidative conversion of methane. *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 4595–4604, 2002.
- LI, S.; PETZOLD, L. R. *Design of new DASPCK for sensitivity analysis*. Santa Barbara, 1999.
- LI, S.; PETZOLD, L. R.; ZHU, W. Sensitivity analysis of differential-algebraic equations: a comparison of methods on a special problem. *Appl. Numer. Math.*, v. 32, p. 161–174, 2000.
- LIN, Y.-M.; LEE, G.-L.; REI, M.-H. An integrated purification and production of hydrogen with a palladium membrane-catalytic reactor. *Catalysis Today*, v. 44, p. 343–349, 1998.
- LIN, Y.-M. et al. Effect of incipient removal of hydrogen through palladium membrane on the conversion of methane steam reforming. experimental and modeling. *Catalysis Today*, v. 82, p. 127–139, 2003.
- LIN, Y.-M.; REI, M.-H. Process development for generating high purity hydrogen by using supported palladium membrane reactor as steam reformer. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 25, p. 211–219, 2000.
- MAKEL, D. Low cost microchannel reformer for hydrogen production from natural gas. *California Energy Commission (CEG), Energy Innovations Small Grant (EISG) Program*, 1999.
- MARDILOVICH, P. P. et al. *AIChE Journal*, v. 44, p. 310, 1998.

- MUNERA, J. et al. CO₂ reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, v. 6477, p. 1–13, 2003.
- MURATA, V. V. *Caracterização simbólica de equações algébrico-diferenciais por um sistema de álgebra computacional com aplicações na engenharia química*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1996.
- NAGAOKA, K. et al. *Journal Catalysis*, v. 197, p. 34, 2001.
- NAM, S. et al. *Korean J. Chem. Eng.*, v. 17, n. 3, p. 288, 2000.
- NIELSEN, M. P.; KAER, S. K. *Modeling a pem fuel cell natural gas reformer*. 9220 Aalborg East - Denmark: Institute of Energy Technology, 1999.
- NIELSEN-ROSTRUP, J. R. Catalytic steam reforming. *Catalysis Science and Technology*, v. 4, p. 11, 1984.
- OERTEL, M. et al. *Chem. Eng. Technol.*, v. 10, p. 248, 1987.
- OKLAY, J.; HON, K.; HUGHES, R. *Applied Catalysis A: General*, v. 170, p. 13, 1998.
- OSTROWSKI, T. et al. Comparative study of the catalytic partial oxidation of methane to synthesis gas in fixed-bed and fluidized-bed membrane reactors part i: A modeling approach. *Catalysis Today*, v. 40, p. 181–190, 1998.
- PAIVA, A. L.; MALCATA, F. X. Integration of reaction and separation with lipases: an overview. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, v. 3, p. 99–109, 1997.
- PEDERNERA, M. N. et al. Use of heterogeneous two-dimensional model to improve the primary steam reformer performance. *Chemical Engineering Journal*, v. 4143, p. 1–12, 2003.
- PETERSEN, K.; NIELSEN, C.; JORGENSEN, S. *Catalysis Today*, v. 46, p. 193, 1998.
- PRABHU, A. K. et al. Modeling of the methane reforming reaction in hydrogen selective membrane reactors. *Journal of Membrane Science*, v. 177, p. 83–95, 2000.
- PROKOPIEV, S. I. et al. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 17, p. 275, 1992.
- RAJESH, J. K. et al. Multiobjective optimization of steam reforming performance using genetic algorithm. *Industry Engineering Chemical Res.*, v. 39, p. 706, 2000.
- REICHELTL, W.; BLASZ, E. Strömungstechnische untersuchugen an mit rasching-ringen gefüllten füllkörperrohren und säulen. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 43, n. 17, p. 949–956, 1971.
- REID, R. C.; PRAUSNITZ, J. M.; POLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1988.

- REO, C.; BERNSTEIN, L.; LUND, C. *Chemical Engineering Science*, v. 52, n. 18, p. 3075, 1997.
- ROSEN, M. A.; SCOTT, D. Comparative efficiency assessments for a range of hydrogen production processes. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 23, p. 653–659, 1998.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. *Catalytic steam reforming*. [S.l.]: Springer, New York, 1984. 1 p.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R. Production of synthesis gas. *Catalysis Today*, v. 18, p. 305, 1993.
- ROSTRUP-NIELSEN, J. R.; CHRISTIANSEN, L. J.; HANSEN, J. H. B. Activity of steam reforming catalysts: role and assessment. *Applied Catalysis*, v. 43, p. 287, 1988.
- ROY, S. et al. Economics and simulation of fluidized bed membrane reforming. *Int. J. Hydrogen Energy*, v. 23, n. 9, p. 745–752, 1998.
- ROY, S. et al. Fluidized-bed steam methane reforming with oxygen input. *Chemical Engineering Science*, v. 45, p. 2095–2102, 1999.
- SAMMELS, A. F. et al. Catalytic membrane reactors for spontaneous synthesis gas production. *Catalysis Today*, v. 56, p. 325, 2000.
- SANTANA, P. L. d.; PAGANO, R. L. Modelo fenomenológico para um reator de membrana aplicado à reação de deslocamento do gás d'água. In: *Anais do XXXI Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados*. Uberlândia-MG: [s.n.], 2004.
- SHU, J. et al. *Canadian Journal Chemical Engineering*, v. 69, p. 1036, 1991.
- SHU, J.; GRANDJEAN, B. P. A.; KALIAGUINE, S. Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors. *Applied Catalysis A: General*, v. 119, p. 305–325, 1994.
- SHU, J.; GRANDJEAN, B. P. A.; KALIAGUINE, S. Asymmetric Pd-Ag/stainless steel catalytic membranes for methane steam reforming. *Catalysis Today*, v. 25, p. 327–332, 1995.
- SIMONSSON, D. Electrochemistry for a cleaner environment. *Chemical Society Review*, v. 26, p. 181–189, 1997.
- SIRKAR, K. K.; SHANBHAG, P. V.; KOVVALI, A. S. Membrane in a reactor: A functional perspective. *Industry Engineering Chemical Res.*, v. 38, p. 3715–3737, 1999.
- SMITH, J. M.; NESS, H. C. V.; ABBOT, M. M. *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química*. 5. ed. [S.l.]: LTC, 2000.

- SOLIMAN, M. A.; EL-NASHAIE, S. S. E. H. Shorter communications. *Chemical Engineering Science*, v. 45, n. 7, p. 1925–1928, 1990.
- STANKIEWICZ, A. I.; MOULIJN, J. A. Process intensification: Transforming chemical engineering. *Chemical Engineering Progress*, p. 22–34, 2000.
- SUN, Y. M.; KHANG, A. J. Catalytic membrane reactor: Its performance in comparison with other types of reactors. *Ind., Eng., Res.*, v. 29, p. 232–238, 1990.
- THERON, J. N. et al. Internal and external transport effects during the oxidative reforming of methane on a commercial steam reforming catalyst. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 107, p. 455–460, 1997.
- UEMIYA, S. et al. *Appl. Catal.*, v. 67, p. 223, 1991.
- VETTERING, W. T. et al. *Numerical Recipes in FORTRAN*. [S.l.]: Cambridge University Press, New York, EUA, 1992.
- VOLLMAR, H.; DRENCKHAHN. European fuel cell news. 1998.
- WAKAO, N.; SMITH, J. Diffusion in catalyst pellets. *Chemical Engineering Science*, v. 17, p. 825, 1962.
- WALSH, M. P. The importance of fuel cells to address the global warming problem. *Journal of Power Sources*, v. 29, p. 13–28, 1990.
- WASCH, A. P. D.; FROMENT, G. F. Heat transfer in packed beds. *Chemical Engineering Science*, v. 27, p. 567–576, 1972.
- WHEELER, A. Reaction rates and selectivity in catalyst pores. *Adv. Cat.*, v. 3, p. 248, 1951.
- WIELAND, S.; MELIN, T.; LAMM, A. Membrane reactors for hydrogen production. *Chemical Engineering Science*, v. 57, p. 1571–1576, 2002.
- XU, J.; FROMENT, G. F. Methane steam reforming: II. diffusional limitations and reactor simulation. *AIChE Journal*, v. 35, n. 1, p. 97–103, 1989.

Apêndices

Apêndice A

Descrição do Vetor INFO do DASPK 3.0

O uso do vetor INFO (dimensão igual a 30) dá ao código detalhes de como o problema deve ser resolvido. O uso mais simples do DASPK 3.0 corresponde a atribuir 0 (zero) a todos os valores de INFO. Os principais parâmetros do código estão listados a seguir:

INFO(5) - Os métodos numéricos usados em DASPK 3.0 fazem uso de uma matriz de derivadas parciais do sistema de EADs (matriz jacobiana). Se for dada uma rotina (JAC) para avaliar essa matriz analiticamente atribua $\text{INFO}(5) = 0$, caso contrário, a mesma será aproximada por diferenças numéricas ($\text{INFO}(5) = 1, 2$, ou 3). Lembrando que essa matriz é apenas com respeito as variáveis de estado, excluindo as de sensibilidade.

INFO(11) - O DASPK 3.0 requer que os valores iniciais de Y e Y' sejam consistentes, ou seja, que $F(x, Y, Y', p) = 0$ em $x = 0$, incluindo as equações de sensibilidade. Se as condições iniciais são conhecidas precisamente atribua $\text{INFO}(11) = 0$, do contrário, em alguns casos, o DASPK 3.0 pode calculá-lo ($\text{INFO}(11) = 1, 2, 3, 4$ ou 5).

INFO(12) - Na solução do sistema de EADs, o DASPK 3.0 usa uma combinação do método BDF (Backward Differentiation Formula) e uma escolha de dois métodos de solução de sistema linear: interação de Newton com o método direto (INFO (12) = 0) ou interação de Newton com o método de Krylov (INFO (12) = 1).

INFO(19) - Armazena o número de parâmetros e/ou condições iniciais que serão analisados.

INFO(20) - A avaliação das equações de sensibilidade pode ser feita de quatro maneiras: por diferenças finitas ao centro (INFO(20) = 0), por diferenças finitas a frente (INFO(20) = 1), analiticamente (INFO(20) = 2) ou por diferenciação automática usando o código ADIFOR (INFO(20) = 3 ou 4).

INFO(21) - O valor padrão do fator de perturbação usado na aproximação por diferenças finitas para as equações da sensibilidade é 10^{-3} . Para mudar este valor atribua INFO(21) = 1 e RWORK(16) igual ao valor desejado.

INFO(22) - Número de parâmetros analisados que aparece na subrotina RES.

INFO(25) - Existem três métodos para resolver o sistema não linear originado do método BDF:

- Método simultâneo corretor (INFO (25) = 0): As EADs e as equações de sensibilidade são resolvidas simultaneamente;
- Método escalonado corretor (INFO (25) = 1): Em cada passo, primeiro são resolvidas as EADs, depois as equações de sensibilidade são resolvidas a cada interação de Newton;
- Método escalonado direto (INFO (25) = 2): Em cada passo, primeiro são resolvidas as EADs, depois o sistema linear das equações de sensibilidade são resolvidas diretamente por uma interação. Neste método, o jacobiano será avaliado e fatorado em cada passo.

Apêndice B

Rotinas em FORTRAN da Análise de Sensibilidade do Modelo Matemático Simplificado de Reator com Membrana

```
PROGRAM MAIN
  IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
  EXTERNAL RESH,JAC
  ! no. de equações equações do modelo
  PARAMETER (NY = 6)
  ! no. de parâmetros para analisar a sensibilidade
  PARAMETER (NP = 2)
  PARAMETER (NEQ = NY*(NP+1))
  PARAMETER (LRW = 500)
  PARAMETER (LIW = 50)
  DIMENSION Y(NEQ),RWORK(LRW),IWORK(LIW),YPRIME(NEQ),DELTA(NEQ)
  DIMENSION INFO(30),SENP(NP)

  ! Parâmetros do modelo
  COMMON/PARAMETROS/PP,PR,TEMP,AM,AR,AMOH2

  ! arquivos para gravar os dados das variáveis integradas
  OPEN(unit=1,file='sol_reator.dat',status='unknown')
  ! arquivos para a sensibilidade dos parâmetros
  ! (um para cada parâmetro)
  OPEN(unit=2,file='sens_reator1.dat',status='unknown')
  OPEN(unit=3,file='sens_reator2.dat',status='unknown')

  DO i = 1,30
    INFO(i) = 0
  END DO
```

```
! tolerâncias para a integração
RTOL = 1.D-10
ATOL = 1.D-15

!numero total de parametros sensiveis
INFO(19) = NP
!fator de perturbação
INFO(21) = 1
! perturbação em 10% nos parâmetros
RWORK(16) = 1.0D-1
!numero de parametros sensiveis em RES
INFO(22) = NP

!VALORES DOS PARAMENTROS DO MODELO
PP = 1.0
PR = 9.0
TEMP = 683.15
AM = 3.0
AR = 8.314
AMOH2 = 0.47

! valores dos parâmetros da anl. de sensib.
senpar(1)=53.3 !TAUR
senpar(2)=1.0 !TAUM

!Condicoes iniciais das eqs. dif.
x=0.
y(1)=0.0
y(2)=0.0
y(3)=0.0
y(4)=0.0
y(5)=0.0
y(6)=0.0

! cálculo da derivada na condição inicial
```

```

BETA = 56.41*dexp((-12.54D3)/(AR*TEMP))
AKC1 = 4.2248D15*dexp((-240.1D3)/(AR*TEMP))
AKC2 = 1.955D6*dexp((-67.13D3)/(AR*TEMP))
AKC3 = 1.0202D15*dexp((-243.9D3)/(AR*TEMP))
!WRITE(1,*) BETA, AKC1,AKC2,AKC3

AKCH4=6.65D-4*dexp((38.28D3)/(AR*TEMP))
AKCO=8.23D-5*dexp((70.65D3)/(AR*TEMP))
AKH20=1.77D5*dexp((-88.68D3)/(AR*TEMP))
AKH2=6.12D-9*dexp((82.9D3)/(AR*TEMP))
AK1=7.846D12*dexp((-220.2D3)/(AR*TEMP))
AK2=1.412D-2*dexp((37.72D3)/(AR*TEMP))
AK3=1.11D11*dexp((-182.4D3)/(AR*TEMP))
!WRITE(1,*) AKCH4,AKCO,AKH20,AKH2,AK1,AK2,AK3

SIGMA=PR/(1.+AM+AMOH2+Y(6)-Y(1)-Y(4)+Y(3)+Y(2))
PCH4=(1.-Y(1))*SIGMA
PCO2=Y(2)*SIGMA
PCO=Y(3)*SIGMA
PH20=(AM-Y(4))*SIGMA
PH2=(AMOH2+Y(6))*SIGMA
!WRITE(1,*) SIGMA,PCH4,PCO2,PCO,PH20,PH2

DEN=1.+(AKCO*PCO)+(AKH2*PH2)+(AKCH4*PCH4)+((AKH20*PH20)/PH2)
!write(1,*) DEN

r1=(AKC1/PH2**2.5)*((PCH4*PH20-(PH2**3*PCO/AK1))/DEN**2);
r2=(AKC2/PH2)*((PCO*PH20-(PH2*PCO2/AK2))/DEN**2);
r3=(AKC3/PH2**3.5)*((PCH4*PH20**2-(PH2**4*PCO2/AK3))/DEN**2);
!write(1,*) r1,r2,r3

yprime(1) = senpar(1)*(r1+r3)
yprime(2) = senpar(1)*(r2+r3)
yprime(3) = senpar(1)*(r1-r2)
yprime(4) = senpar(1)*(r1+r2+2.*r3)
yprime(5) = senpar(2)*BETA*(dsqrt(PH2)-dsqrt(PP))

```

```

yprime(5) = 0.0
yprime(6) = senpar(1)*(3.*r1+r2+4.*r3)-yprime(5)
!WRITE(1,*) YPRIME(1),YPRIME(2),YPRIME(3),YPRIME(4),YPRIME(5),YPRIME(6)
!write(1,*) yprime(6)

! indexador inicia um índice após o no. de equações do modelo
! serve para inializar o sistema estendido para anl. de sensib.
DO i=7,NEQ
    Y(i) = 0.
    YPRIME(i) = 0.
END DO

! escreve no arquivo as condições iniciais
! no. de colunas: é o no. de variáveis indep. e depend.
! no. de linhas: (1+no. de parametros sensiveis)
WRITE(1,140)x,y(1),y(2),y(3),y(4),y(5),y(6)
WRITE(2,140)x,y(7),y(8),y(9),y(10),y(11),y(12)
WRITE(3,140)x,y(13),y(14),y(15),y(16),y(17),y(18)

! define o intervalo de impressão dos dados nos arquivos
! e o tempo final de integração
TOUT = 1.0D-2
DTOUT = 1.0D-2
NOUT = 100

! chamada ao integrador - NÃO MUDE NADA!!!
DO 170 IOUT=1,NOUT
    CALL DDASPK (RESH, NEQ, X, Y, YPRIME, TOUT, INFO, RTOL,
#           ATOL, IDID, RWORK, LRW, IWORK, LIW, RPAR, IPAR,
#           JAC, PSOL, SENPAR)

! Escreve nos arquivos as soluções
!WRITE(1,*) RWORK(3)
WRITE(1,140)x,y(1),y(2),y(3),y(4),y(5),y(6)
WRITE(2,140)x,y(7),y(8),y(9),y(10),y(11),y(12)
WRITE(3,140)x,y(13),y(14),y(15),y(16),y(17),y(18)

```

```

140      FORMAT(1X,E15.5,6(E16.5)) 170      TOUT = TOUT + DTOUT

      RETURN
      END

      ! subrotina com o modelo a ser integrado
      SUBROUTINE RESH(X,Y,YPRIME,CJ,DELTA,IRES,RPAR,IPAR,SENPARG)
      IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
      DIMENSION Y(*),YPRIME(*),DELTA(*),SENPARG(*)
      COMMON/PARAMETROS/PP,PR,TEMP,AM,AR,AMOH2
      !write(1,*) pp,pr,temp,am,ar,amoh2

      BETA = 56.41*dexp((-12.54D3)/(AR*TEMP))
      AKC1 = 4.2248D15*dexp((-240.1D3)/(AR*TEMP))
      AKC2 = 1.955D6*dexp((-67.13D3)/(AR*TEMP))
      AKC3 = 1.0202D15*dexp((-243.9D3)/(AR*TEMP))

      AKCH4=6.65D-4*dexp((38.28D3)/(AR*TEMP))
      AKC0=8.23D-5*dexp((70.65D3)/(AR*TEMP))
      AKH20=1.77D5*dexp((-88.68D3)/(AR*TEMP))
      AKH2=6.12D-9*dexp((82.9D3)/(AR*TEMP))
      AK1=7.846D12*dexp((-220.2D3)/(AR*TEMP))
      AK2=1.412D-2*dexp((37.72D3)/(AR*TEMP))
      AK3=1.11D11*dexp((-182.4D3)/(AR*TEMP))

      SIGMA=PR/(1.+AM+AMOH2+Y(6)-Y(1)-Y(4)+Y(3)+Y(2))
      PCH4=(1.-Y(1))*SIGMA
      PCO2=Y(2)*SIGMA
      PCO=Y(3)*SIGMA
      PH20=(AM-Y(4))*SIGMA
      PH2=(AMOH2+Y(6))*SIGMA

      DEN=1.+(AKC0*PCO)+(AKH2*PH2)+(AKCH4*PCH4)+((AKH20*PH20)/PH2)

      r1=(AKC1/PH2**2.5)*((PCH4*PH20-(PH2**3*PCO/AK1))/DEN**2);

```

```

r2=(AKC2/PH2)*((PC0*PH20-(PH2*PC02/AK2))/DEN**2);
r3=(AKC3/PH2**3.5)*((PCH4*PH20**2-(PH2**4*PC02/AK3))/DEN**2);

```

```

aux1 = senpar(2)*BETA*(dsqrt(PH2)-dsqrt(PP))

```

```

! delta = f'(x) - f(x)
delta(1) = yprime(1) - senpar(1)*(r1+r3)
delta(2) = yprime(2) - senpar(1)*(r2+r3)
delta(3) = yprime(3) - senpar(1)*(r1-r2)
delta(4) = yprime(4) - senpar(1)*(r1+r2+2.*r3)
if(ph2.lt.pp)then
  delta(5) = yprime(5)
  delta(6) = yprime(6) - senpar(1)*(3.*r1+r2+4.*r3)
else
delta(5) = yprime(5) - aux1
delta(6) = yprime(6) - senpar(1)*(3.*r1+r2+4.*r3)+aux1
endif
!WRITE(1,*) Y(1),Y(2),Y(3),Y(4),Y(5),Y(6)
RETURN
END

```

```

! altere a dimensão do vetor PD(*,*) para se ajustar
! ao número de parâmetros
SUBROUTINE JAC(X,Y,YPRIME,PD,CJ,RPAR,IPAR,SENP, IJAC)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION(A-H,O-Z)
DIMENSION Y(*),YPRIME(*),PD(2,2),SENP(*)
RETURN
END

```

C

C

Apêndice C

Rotinas em ScilabTM para o Cálculo da Composição de equilíbrio utilizando o Método da Minimização da Energia de Gibbs

```
mode(-1);
clc();
clear();

//Cálculo da Composição no Equilíbrio por meio da
Minimização da Energia Livre de Gibbs
//Dados retirados de Introdução à Termodinâmica da
Engenharia Química (Smith & Van Ness)

//Entrada de Dados

txt = ['P(bar)'; 'T(K)'];
dados = x_mdialog('Valores de pressão e temperatura
(Tmín:298.15 K), (Tmáx:1500 K)', txt, [' 20 ' ; ' 773.15']);
P = evstr(dados(1));
T = evstr(dados(2));

txt = ['Metano'; 'Água'; 'Monóxido de Carbono'; 'Dióxido
de Carbono'; 'Hidrogênio'];
dados1 = x_mdialog('Número de moles iniciais', txt, [' 2 ' ;
' 6 ' ; ' 0 ' ; ' 0 ' ; ' 0']);
n(1) = evstr(dados1(1));
n(2) = evstr(dados1(2));
n(3) = evstr(dados1(3));
n(4) = evstr(dados1(4));
```

```
n(5) = evstr(dados1(5));

//Definição das funções

//Coeficiente de fugacidade

function [c] = coeficientefugacidade(Pr,Tr,w)

c = exp((Pr/Tr)*((0.083-0.422/(Tr^1.6))+w*(0.139-0.172/
(Tr^4.2))))

endfunction

//Metano

Pc(1) = 45.99;// bar
Tc(1) = 190.6;// K
w(1) = 0.012;
Pr(1) = P/Pc(1);// pressão reduzida
Tr(1) = T/Tc(1);// temperatura reduzida

//Água

Pc(2) = 220.55;// bar
Tc(2) = 647.1;// K
w = 0.345;
Pr(2) = P/Pc(2);// pressão reduzida
Tr(2) = T/Tc(2);// temperatura reduzida

//Monóxido de Carbono

Pc(3) = 13.13;// bar
Tc(3) = 33.19;// K
w(3) = -0.216;
Pr(3) = P/Pc(3);// pressão reduzida
Tr(3) = T/Tc(3);// temperatura reduzida
```

```
//Dióxido de Carbono
```

```
Pc(4) = 73.83;// bar
```

```
Tc(4) = 304.2;// K
```

```
w(4) = 0.224;
```

```
Pr(4) = P/Pc(4);// pressão reduzida
```

```
Tr(4)= T/Tc(4);// temperatura reduzida
```

```
//Hidrogênio
```

```
Pc(5) = 34.99;// bar
```

```
Tc(5) = 132.9;// K
```

```
w(5) = 0.048;
```

```
Pr(5) = P/Pc(5);// pressão reduzida
```

```
Tr(5) = T/Tc(5);// temperatura reduzida
```

```
//Cálculo da Energia livre de Gibbs de Formação
```

```
To = 298.15 //K
```

```
R = 8.31451 //J/mol*K
```

```
//Metano
```

```
deltaHo1 = -74520 //J/mol
```

```
deltaGo1 = -50460 //J/mol
```

```
Cp1 = -6.567*(T-To) + ((7.466e-3)/2)*(T^2-To^2) - ((2.164e-6)/3)*(T^3-To^3)-  
(0.701e5)*(T^(-1)-To^(-1));
```

```
Cp11 = -6.567*(log(T/To)) + (7.466e-3)*(T-To) - ((2.164e-6)/2)*(T^2-To^2) -  
(0.701e5/2)*(T^(-2)-To^(-2));
```

```
deltaG1 = (deltaHo1) - (T/To)*(deltaHo1-deltaGo1) + R*(Cp1) - R*T*(Cp11)
```

```
function [g1] = energialivregibbs1(deltaG1)
```

```
g1 = deltaG1
```

```
endfunction

G(1) = energialivregibbs1(deltaG1);

//Água

deltaHo2 = -241818 //J/mol
deltaGo2 = -228572 //J/mol

Cp2 = -1.5985*(T-To) + ((0.775e-3)/2)*(T^2-To^2) -
(0.1515e5)*(T^(-1)-To^(-1));
Cp22 = -1.5985*(log(T/To)) + (0.775e-3)*(T-To) -
((0.1515e5)/2)*(T^(-2)-To^(-2));
deltaG2 = (deltaHo2) - (T/To)*(deltaHo2-deltaGo2) +
R*(Cp2) - R*T*(Cp22)

function [g2] = energialivregibbs2(deltaG2)

g2 = deltaG2

endfunction

G(2) = energialivregibbs2(deltaG2);

//Monóxido de Carbono

deltaHo3 = -110525 //J/mol
deltaGo3 = -137169 //J/mol

Cp3 = -0.2145*(T-To) - ((0.467e-3)/2)*(T^2-To^2) -
(0.9495e5)*(T^(-1)-To^(-1));
Cp33 = -0.2145*(log(T/To)) - (0.467e-3)*(T-To) -
((0.9495e5)/2)*(T^(-2)-To^(-2));
deltaG3 = (deltaHo3) - (T/To)*(deltaHo3 - deltaGo3) +
```

$$R*(Cp3) - R*T*(Cp33)$$

```
function [g3] = energialivregibbs3(deltaG3)
```

```
g3 = deltaG3
```

```
endfunction
```

```
G(3) = energialivregibbs3(deltaG3);
```

```
//Dióxido de Carbono
```

```
deltaHo4 = -393509 //J/mol
```

```
deltaGo4 = -394359 //J/mol
```

```
Cp4 = 0.047*(T-To) - ((0.232e-3)/2)*(T^2-To^2) +  
(0.063e5)*(T^(-1)-To^(-1));
```

```
Cp44 = 0.047*(log(T/To)) - (0.232e-3)*(T-To) +  
((0.063e5)/2)*(T^(-2)-To^(-2));
```

```
deltaG4 = (deltaHo4) - (T/To)*(deltaHo4-deltaGo4) +  
R*(Cp4) - R*T*(Cp44)
```

```
function [g4] = energialivregibbs4(deltaG4)
```

```
g4 = deltaG4
```

```
endfunction
```

```
G(4) = energialivregibbs4(deltaG4);
```

```
//Equação Arrhenius
```

```
//Reação 1
```

```
function [a1] = velocidadereacao1(T)
```

```
a1 = 8.336e17*exp(-28879.0/T)

endfunction

//Reação 2

function [a2] = velocidadereacao2(T)

a2 = 12.19*exp(-8074.3/T)

endfunction

//Reação 3

function [a3] = velocidadereacao3(T)

a3 = 2.012e17*exp(-29336.0/T)

endfunction

//Equação de van't Hoff

//Metano

function [v1] = adsorcaoCH4(T)

v1 = (6.65e-9)*exp(4604.28/T)

endfunction

//Água

function [v2] = adsorcaoH2O(T)

v2 = (1.77e5)*exp(10666.35/T)
```

```
endfunction

//Monóxido de Carbono

function [v3] = adsorcaoC0(T)

    v3 = (8.23e-10)*exp(8497.71/T)

endfunction

//Hidrogênio

function [v5] = adsorcaoH2(T)

    v5 = (6.12e-14)*exp(9971.13/T)

endfunction

//Constantes de Equilíbrio

//Reação 1

function [c1] = constante1(T)

    c1 = (10266.76e6)*exp((26830.0/T) + 30.11)

endfunction

//Reação 2

function [c2] = constante2(T)

    c2 = exp((4400.0/T) - 4.063)

endfunction
```

```
//Composição no Equilíbrio
```

```
function [c] = composicao(y)
```

```
Ac = n(1) + n(3) + n(4)
```

```
Ao = n(2) + n(3) + 2*n(4)
```

```
Ah = 4*n(1) + 2*n(2) + 2*n(5)
```

```
c(1) = G(1) + R*T*log(y(1)*fi(1)*P) + y(6) + 4*y(7)
```

```
c(2) = G(2) + R*T*log(y(2)*fi(2)*P) + 2*y(7) + y(8)
```

```
c(3) = G(3) + R*T*log(y(3)*fi(3)*P) + y(6) + y(8)
```

```
c(4) = G(4) + R*T*log(y(4)*fi(4)*P) + y(6) + 2*y(8)
```

```
c(5) = R*T*log(y(5)*fi(5)*P) + 2*y(7)
```

```
c(6) = y(1) + y(3) + y(4) - (Ac/y(9))
```

```
c(7) = 4*y(1) + 2*y(2) + 2*y(5) - (Ah/y(9))
```

```
c(8) = y(2) + y(3) + 2*y(4) - (Ao/y(9))
```

```
c(9) = y(1) + y(2) + y(3) + y(4) + y(5) - 1
```

```
c = real(c);
```

```
endfunction
```

```
//Programa Principal
```

```
//Estimativa de Cálculo

fi(1) = coeficientefugacidade(Pr(1),Tr(1),w(1))
//coeficiente de fugacidade do metano

fi(2) = coeficientefugacidade(Pr(2),Tr(2),w(2))
//coeficiente de fugacidade da água

fi(3) = coeficientefugacidade(Pr(3),Tr(3),w(3))
//coeficiente de fugacidade do monóxido de carbono

fi(4) = coeficientefugacidade(Pr(4),Tr(4),w(4))
//coeficiente de fugacidade do dióxido de carbono

fi(5) = coeficientefugacidade(Pr(5),Tr(5),w(5))
//coeficiente de fugacidade do hidrogênio

[y,v,info] = fsolve([0.01;0.01;0.01;0.01;0.96;R*T;R*T;R*T;1],composicao)

y = y(1:5);

Y = y/sum(y)

//Saída de Dados

//Metano

printf('\n Fração molar de metano no equilíbrio:
 %e \n',Y(1));

//Água

printf('\n Fração molar de água no equilíbrio:
 %e \n',Y(2));
```

```
//Monóxido de Carbono
```

```
printf('\n Fração molar de monóxido de carbono no  
equilíbrio: %e \n',Y(3));
```

```
//Dióxido de Carbono
```

```
printf('\n Fração molar de dióxido de carbono no  
equilíbrio: %e \n',Y(4));
```

```
//Hidrogênio
```

```
printf('\n Fração molar de hidrogênio no equilíbrio:  
%e \n',Y(5));
```

```
k(1) = velocidaderacao1(T);//mol*Pa0.5/kg.s
```

```
k(2) = velocidaderacao2(T);//mol*Pa(-1)/kg.s
```

```
k(3) = velocidaderacao3(T);//mol*Pa0.5/kg.s
```

```
Kad(1) = adsorcaoCH4(T);// Pa(-1)
```

```
Kad(2) = adsorcaoH2O(T);// adimensional
```

```
Kad(3) = adsorcaoCO(T);// Pa(-1)
```

```
Kad(5) = adsorcaoH2(T);//Pa(-1)
```

```
Keq(1) = constante1(T);//Pa2
```

```
Keq(2) = constante2(T);//adimensional
```

```
Keq(3) = Keq(1)*Keq(2);//Pa2
```

$$p(1) = y(1)*P*(10e5);$$

$$p(2) = y(2)*P*(10e5);$$

$$p(3) = y(3)*P*(10e5);$$

$$p(4) = y(4)*P*(10e5);$$

$$p(5) = y(5)*P*(10e5);$$

$$DEN = 1 + Kad(3)*p(3) + Kad(5)*p(5) + Kad(1)*p(1) + \\ (Kad(2)*p(2))/p(5)$$

$$r(1) = ((k(1)/(p(5)^{(2.5)}))* (p(1)*p(2)-(p(5)^{(3)}*p(3))/ \\ Keq(1)))/(DEN)^2 \text{ //mol/kg.s}$$

$$r(2) = ((k(2)/p(5))* (p(3)*p(2) - (p(5)*p(4)/Keq(2))))/ \\ (DEN)^2 \text{ //mol/kg.s}$$

$$r(3) = ((k(3)/(p(5)^{(3.5)}))* (p(1)*p(2)^{(2)}-(p(5)^4*p(4)/ \\ Keq(3))))/(DEN)^2 \text{ //mol/kg*s}$$

Apêndice D

Rotinas em ScilabTM para o Resolução do Modelo Matemático Simplificado de Reator com Membrana

```
mode(-1);
clear;
function graf(ind,esp,tam)
xset("window",ind)
xset("thickness",esp)
xset("font size",tam)
xbasc();
endfunction
//
lines(0); global  'TAUR','TAUM','PP','PR','T'
//
function [f,ires]=teste(z,y,yd)
XCH4=y(1); //CONVERSÃO DO METANO
XCO2=y(2);
//CONVERSÃO DO DIÓXIDO DE CARBONO
XCO=y(3); //CONVERSÃO DO
MONÓXIDO DE CARBONO
XH2O=y(4); //CONVERSÃO DA ÁGUA
YH2=y(5);
//PERMEAÇÃO DO HIDROGÊNIO
XH2=y(6); //CONVERSÃO DO HIDROGÊNIO
M=3.; //[-]
R=8.314; //[J/mol.K]
MOH2=1.d-6;
BETA1=56.41*exp((-12.54*10^3)/(R*T)); //[m^3/m^2.h.atm^0.5]
//
KC1=4.2248*10^15*exp((-240.1*10^3)/(R*T)); //kc1: Constante da Taxa
```

```

de reação, [kmol.atm0.5/kg.h]
KC2=1.955*106*exp((-67.13*103)/(R*T)); // [kmol/kg.h.atm]
KC3=1.0202*1015*exp((-243.9*103)/(R*T)); // [kmol.atm0.5/kg.h]
//
KCH4=6.65*10(-4)*exp((38.28*103)/(R*T)); //KCH4: Constante de
adsorção para o CH4, [atm-1]
KCO=8.23*10(-5)*exp((70.65*103)/(R*T)); // [atm-1]
KH20=1.77*105*exp((-88.68*103)/(R*T)); // [-]
KH2=6.12*10(-9)*exp((82.9*103)/(R*T)); // [atm-1]
//
K1=7.846*1012*exp((-220.2*103)/(R*T)); //K1: Constante de
equilíbrio da reação 1, [atm2]
K2=1.412*10(-2)*exp((37.72*103)/(R*T)); // [-]
K3=1.11*10(11)*exp((-182.4*103)/(R*T)); // [atm2]
//
SIGMA=PR/(1+M+MOH2+XH2-XCH4-XH20+XCO+XC02);
PCH4=(1-XCH4)*SIGMA;
PC02=XC02*SIGMA;
PCO=XCO*SIGMA;
PH20=(M-XH20)*SIGMA;
PH2=(MOH2+XH2)*SIGMA;
//
DEN=1+(KC0*PCO)+(KH2*PH2)+(KCH4*PCH4)+((KH20*PH20)/PH2);
//
r1=(KC1/PH22.5)*((PCH4*PH20-(PH23*PCO/K1))/DEN2);
r2=(KC2/PH2)*((PCO*PH20-(PH2*PC02/K2))/DEN2);
r3=(KC3/PH23.5)*((PCH4*PH202-(PH24*PC02/K3))/DEN2);
//
f(1)=TAUR*(r1+r3)-yd(1); f(2)=TAUR*(r2+r3)-yd(2);
f(3)=TAUR*(r1-r2)-yd(3); f(4)=TAUR*(r1+r2+2*r3)-yd(4);
f(5)=TAUM*BETA1*(PH2(0.5)-PP(0.5))-yd(5);
f(6)=TAUR*(3*r1+r2+4*r3)-yd(5)-yd(6); ires=0;
endfunction
//
// Programa Principal
//

```

// ESTIMATIVA INICIAL PARA AS CONVERSÕES DOS ELEMENTOS:

CH₄, CO₂, CO, H₂O, H₂ E PERMEACÃO DE HIDROGÊNIO: YH₂.

//

XCH₄=0.;

XCO₂=0.;

XCO=0.;

XH₂O=0.;

YH₂=0.;

XH₂=0.;

//

TAUM=1.; // [m³/h.m²]

TAUR=53.3;

PP=1.0; // [atm]

PR=9.; // [atm]

T=773.15; // [K]

//

M=3.; // [-]

R=8.314; // [J/mol.K]

MOH₂=1e-6;

BETA1=56.41*exp((-12.54*10³)/(R*T));

// [m³/m².h.atm^{0.5}]

//

KC1=4.2248*10¹⁵*exp((-240.1*10³)/(R*T));

KC2=1.955*10⁶*exp((-67.13*10³)/(R*T));

KC3=1.0202*10¹⁵*exp((-243.9*10³)/(R*T));

//

KCH₄=6.65*10⁽⁻⁴⁾*exp((38.28*10³)/(R*T));

KCO=8.23*10⁽⁻⁵⁾*exp((70.65*10³)/(R*T));

KH₂O=1.77*10⁵*exp((-88.68*10³)/(R*T));

KH₂=6.12*10⁽⁻⁹⁾*exp((82.9*10³)/(R*T));

//

K1=7.846*10¹²*exp((-220.2*10³)/(R*T));

K2=1.412*10⁽⁻²⁾*exp((37.72*10³)/(R*T));

K3=1.11*10⁽¹¹⁾*exp((-182.4*10³)/(R*T));

//

SIGMA=PR/(1.+M+MOH₂+XH₂-XCH₄-XH₂O+XCO+XCO₂);

```

PCH4=(1.-XCH4)*SIGMA;
PCO2=XC02*SIGMA;
PCO=XC0*SIGMA;
PH2O=(M-XH2O)*SIGMA;
PH2=(MOH2+XH2)*SIGMA;
//
DEN=1+(KC0*PCO)+(KH2*PH2)+(KCH4*PCH4)+((KH2O*PH2O)/PH2);
//
r1=(KC1/PH2^2.5)*((PCH4*PH2O-(PH2^3*PCO/K1))/DEN^2);
r2=(KC2/PH2)*((PCO*PH2O-(PH2*PCO2/K2))/DEN^2);
r3=(KC3/PH2^3.5)*((PCH4*PH2O^2-(PH2^4*PCO2/K3))/DEN^2);
//
yd(1)=TAUR*(r1+r3); yd(2)=TAUR*(r2+r3); yd(3)=TAUR*(r1-r2);
yd(4)=TAUR*(r1+r2+2*r3); yd(5)=TAUM*BETA1*(PH2^(0.5)-PP^(0.5));
yd(6)=TAUR*(3*r1+r2+4*r3)-yd(5); TAUR*(3*r1+r2+4*r3) yd(5) ires=0;
//
yo=[0.;0.;0.;0.;0.;0.]; yd0=[yd(1);yd(2);yd(3);yd(4);yd(5);yd(6)];
zo=0.0;z=0.0:0.001:1.0;
//
y=dassl([yo,yd0],0.,z,teste);
//
graf(0,2,12)
plot2d(z,y(2,:),1);
xlabel('Conversão de metano')
graf(1,2,12)
plot2d(z,y(3,:),2);
xlabel('Conversão de Co2')
graf(2,2,12)
plot2d(z,y(4,:),3);
xlabel('Conversão de CO')
graf(3,2,12)
plot2d(z,y(5,:),4);
xlabel('Conversão de H2O')
graf(4,2,12)
plot2d(z,y(6,:),5);
xlabel('Conversão de RY')

```

```
graf(5,2,12)
plot2d(z,y(7,:),12);
xtitle('Conversão de
hidrogenio')
```

Rotinas em FORTRAN Considerando Reator sem Membrana para $\eta \neq 1$

```

C*****
C  PROGRAMA : SIMULAÇÃO DO COMPORTAMENTO DA CONVERSÃO, PRESSÃO C
E TEMPERTURA AO LONGO DO COMPRIMENTO DO REATOR C
C*****
C C C      HIPOTHESES: C                      - RESISTENCIAS EXTERNAS
DESPREZIVEIS. C C      OPCOES: C                      - DIFUSIVIDADES
EFETIVAS : CONSTANTES/VARIAVEIS. C
C*****
C C                      - NOMENCLATURA UTILIZADA NO PROGRAMA - C C
-Componentes: C C      Indice 1 : Metano (CH4) C      Indice 2 :
Dioxido de carbono (CO2) C      Indice 3 : Monoxido de carbono
(CO) C      Indice 4 : Agua (H2O) C      Indice 5 : Hidrogenio
(H2) C C      -Parametros fisico-quimicos: C C      AKA(I) : Fator
pre-exponencial da constante de adsorcao C      do
componente I; C      I = CH4,CO,H2: [1/bar]. C I = H2O. C
AKV(K) : Fator pre-exponencial da constante de velocidade C da
reacao K; C      K = I,III ; [kmol * bar**(1/2) / (kg cat
* h )]. C      K = II ; [kmol / (kg cat * h * bar )]. C
DIAM : Diametro das particulas na distribuicao dos tamanhos dos
C      poros; [A]. C DV(I): Variacao de volume de vazios
para os poros com raio C entre r e r+dr. C E(K) : Energia de
ativacao da reacao K ; [kJ / mol]. C      HA(I) : Entalpia de
adsorcao do componente I ; [kJ /mol] . C      PORO : Porosidade da
particula catalitica. C PS(I,J): Pressao parcial do componente I
no ponto de coloca- C cao J no interior da particula catalitica ;
[bar]. C      RR : Constante Universal dos gases ;

```

[kJ/(kmol*K)]. C ROS : Densidade do solido catalitico ; [kg
 cat/m**3 cat]. C RP : Raio equivalente da particula
 catalitica ; [m]. C T : Temperatura da mistura reacional
 ; [K]. C TORT : Fator de tortuosidade da particula
 catalitica. C VKA(I) : Constante de adsorcao do componente I ;
 C I = CH4,CO,H2 ; [1/bar]. C I = H2O. C
 VKE(K) : Constante de equilibrio da reacao K ; C K =
 I,III ; [bar**2]. C K = II. C VKV(K) : Constante
 de velocidade da reacao K ; C K = I,III ; [kmol * bar**(1/2) / (
 kg cat * h)]. C K = II ; [kmol / (kg cat * h *
 bar)]. C VM(I) : Peso molecular do componente I; [Kg
 /Kgmol]. C C - Parametros do modelo e dos metodos numericos: C
 C AUM : Incremento dado a pressao parcial dos componentes-
 C chaves para o calculo, por diferenca finita, dos C
 coeficientes da matriz jacobiana. C ERRO : Precisao desejada
 do metodo de NEWTON-RAPHSON. C ICONT : Se ICONT=0 ALFA e BETA
 assumem os valores sugeridos. C Caso contrario ALFA e
 BETA assumem os valores fornecidos C no arquivo de
 dados. C IDIAM : Se IDIAM=0 utiliza-se um diametro de poro
 medio lido do C arquivo de dados para o calculo da
 difusividade de C KNUDSEN. Se IDIAM=1 utiliza-se um
 diametro de poro medio C calculado a partir da
 distribuicao dos tamanhos de poros. C Se IDIAM=2
 utiliza-se a distribuicao dos tamanhos de C poros. C
 IDVAR : Se IDVAR=0 utiliza-se De constante. Caso contrario, C
 utiliza-se De variavel. C NA : Fator geometrico para o
 metodo de colocacao orto- C gonal :0,plano
 ;1,cilindro ;2,esfera . C NC : Numero de componentes. C
 NIDP : Numero de intervalos na distribuicao de poros. C NINT
 : Numero maximo de iteracoes desejado do metodo de N.R. C NPC
 : Numero de pontos internos de colocacao do metodo de C colocacao
 ortogonal. C NR : Numero de reacoes consideradas. C C -
 Declaracao das variaveis C C RES : Subrotina onde contem todos
 os programas C JAC : Matriz jacobina C Y(10) :
 Variaveis das equacoes C YPRIME(10) : Derivada Yd C INFO(15)
 : eh um vetor (dassl) C RWORK(180) : C IWORK(40) : C

```

RAIZ(26) : Raizes do polinomio de colocacao C      W(26)      :
Peso de radau C      REC(6,26)      : Taxa do componente C      RER(3,26)
: Taxa de reacao C      DE(6,26)      : Difusividade efetiva C
A(26,26) : Matriz A do polinomio de colocacao C      V(6) :
Volume especifico C      RPAR(1)      : Parametros reais (dassl)
C      IPAR(1)      : Parametros inteiros (dassl) C      rtol(1) :
Tolerancias C      atol(1)      : Tolerancias C      FI(10,10)      : C
FII(10,10) : C      PMI(10)      : Peso molecular C      PM(10) : Peso
molecular C      ALAMBDA(10)      : Condutividade termica C      PP(6) :
Pressao parcial C      YC(6)      : Composicao dos componetes
considerando C o nitrogenio C      RHOGC(6)      : Densidade do gas
por componente C      TC(6)      : Temperatura critica C      PC(6) :
Pressao critica C      VC(6)      : Volume critico C      ZC(6) :
Coeficiente de compressibilidade C      WW(6)      : C      C
C*****
C C C      MODELO MATEMÁTICO: SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
ORDINÁRIAS E EQUAÇÃO ALGÉBRICA. C C      MÉTODO NUMÉRICO : DDASSL:
DERIVADA NO TEMPO C C      DECLARACAO DAS VARIÁVEIS C
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z) !DECLARACAO DAS VARIABEIS(DUPLA PRECISAO).
      IMPLICIT INTEGER*4 (I-N)
C      CHARACTER*12 ENTRAI,SAI,ARQPP,ARQVR,ARQVC,ARQEQ,ARQDE,ARQPT
C      CHARACTER *12 OUTPUT
      EXTERNAL RES, JAC
      DIMENSION Y(10),YPRIME(10),INFO(15),RWORK(210),IWORK(40)
      DIMENSION PS(6,26),RAIZ(26),W(26),REC(6,26),RER(3,26),VKE(3)
      DIMENSION EFR(3),EFC(6),DE(6,26),A(26,26),VKV(6),VKA(6),V(6)
      DIMENSION RPAR(1),IPAR(1),rtol(1),atol(1),FI(10,10),FII(10,10)
      DIMENSION PMI(10),PM(10),ALAMBDA(10),PP(6),YC(6),RHOGC(6)
      DIMENSION TC(6),PC(6),VC(6),ZC(6),WW(6)
C
      COMMON/PAR1/NEQ,TFINAL
      COMMON TOUT
      COMMON/ TAUR/AMH20,TAUM,PP,PR,T
      COMMON/PARA/OMEGA,R
      COMMON/PAR/TO,TWI
      COMMON/PAR3/PO,RHOS,RHOB

```

```

COMMON/PAR4/DELTAH1
COMMON/PAR5/DELTAH2,DELTAH3,DP,DTI,DTE,G,EPSILON,EPSILONB,BETAL
COMMON/PAR6/GAMA,CS,F0CH4,F0CO2,F0H2O,F0H2,FON2
COMMON/PAR7/NCOMP,PM
COMMON/CTES1/AKA(6),AKV(3),E(3),HA(6)
COMMON/CTES2/VM(6)
COMMON/CTES4/NC,NPC
COMMON/CTES5/ROS
COMMON/CTES6/VAT(6)
COMMON/CTES7/NIDP,IDIAM
COMMON/CTES8/RP
COMMON/COLOC/ALFA,BETA,ICONT
COMMON/CATAL/PORO,TORT
COMMON/DISTP/DIAM(16),DV(16),RM
COMMON/DIF/IDVAR
COMMON/TTS/TS(6)
COMMON/EFETI/EFETI,DEFETI
COMMON/CRIT/TC,PC,VC,ZC,WW
COMMON/TESTE/NR,NA,ERRO,AUM,NINT,PS
COMMON/TT/HIMP
COMMON/TR/RAIZ,EFR,EFC,RER,REC,DE
COMMON/DH1/ deltaA1,deltaB1,deltaC1,deltaD1
COMMON/DH2/ deltaA2,deltaB2,deltaC2,deltaD2
COMMON/DH3/ deltaA3,deltaB3,deltaC3,deltaD3
COMMON/TEF/TOP
COMMON/RR/R1,R2,R3

```

```

C      Leitura dos dados de entrada.
C
C      WRITE(*,*)' NOME DO
ARQUIVO DE DADOS '
C      READ(*,10)ENTRA
C      10 FORMAT(A)
C
c
WRITE(*,*)'DECLARE NOME DE ARQUIVO DE RESULTADOS'

```

```
c      READ(*,1)
OUTPUT
c   10   FORMAT(A)
C
      OPEN(10,FILE='XUX.DAT',STATUS='OLD')
      OPEN(15,FILE='COMPF1',STATUS='UNKNOWN')
      OPEN(18,FILE='TAXA',STATUS='UNKNOWN')
      open(17,file='presparc',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE FATORES DE EFETIVIDADE '
C
READ(*,10)SAI
      OPEN(UNIT=20,FILE='EFETFX1',STATUS='UNKNOWN')
C
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE PRESSAO PARCIAL '
C
READ(*,10) ARQPP
      OPEN(UNIT=30,FILE='ARQPPFX1',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE PRESSAO TOTAL '
C
READ(*,10) ARQPT
      OPEN(UNIT=40,FILE='ARQPTFX1',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE VELOCIDADE DAS REACOES '
C      READ(*,10) ARQVR
      OPEN(UNIT=50,FILE='ARQVRFX1',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE VELOCIDADE DOS
COMPONENTES '
C      READ(*,10) ARQVC
      OPEN(UNIT=60,FILE='ARQVCFX1',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE BALANCO DE MASSA '
C
READ(*,10) ARQEQ
      OPEN(UNIT=70,FILE='ARQEQFX1',STATUS='UNKNOWN')
c      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE DIFUSIVIDADES '
c
READ(*,10) ARQDE
      OPEN(UNIT=80,FILE='ARQDEF1',STATUS='UNKNOWN')
```

```
C
C   LEITURA DAS CONDIÇÕES INICIAIS
C
      NCOMP=6
      NEQ =7
C
C   LEITURA DOS PARÂMETROS PARA INTEGRAÇÃO
C
c      READ(10,*)
TINIC,HIMP,TFINAL
c      READ(10,*) (INFO(I),I=1,15)
      tinic=0.D0
      Himp=1.d-3
C
      Tfinal=12.D0
      do i=1,15
      info(i)=0
      enddo
C
C   OPÇÃO :   INFO(2) = 0 -> ATOL E RTOL ESCALARES;
C
      INFO(2) = 1 -> VETORES.
C
      READ(2,*)(ATOL(I),I=1,NEQ),(RTOL(I),I=1,NEQ)
C
c      READ(10,*)
      ATOL(1),RTOL(1)
      ATOL(1)=1.d-8
      RTOL(1)=1.d-8
C
C
      READ(10,*)OMEGA,R,TO,TWI
      READ(10,*)PO,RHOS,RHOB,DELTAH1
      READ(10,*)DELTAH2,DELTAH3,DPE,DPI,AH,DTI,DTE,G,BETAL
      READ(10,*)GAMA,CS,FOCH4,F0CO2,F0H2O,F0H2,FON2
      READ(10,*)(PM(I),I=1,NCOMP)
```

C

C 1. Leitura dos parametros do modelo e dos metodos
numericos.

C

```

      READ(10,*)NC,NR
      READ(10,*)NPC,NA
      READ(10,*)ALFA,BETA
      READ(10,*)ERRO,NINT,AUM
      READ(10,*)IDIAM,ICONT,IDVAR

```

C

C 2. Leitura das constantes cineticas (Xu e Froment).

C

```

      READ(10,*) (AKV(K),E(K),K=1,NR)
      READ(10,*) (AKA(I),HA(I),I=1,NC)

```

C

C 3. Leitura dos dados fisicos.

C

```

      READ(10,*) (PS(I,NPC+1),I=1,NC)
      DO 86 I=1,NC+1
      READ(10,*)TC(I),PC(I),VC(I),ZC(I),WW(I)
86 CONTINUE
      READ(10,*) (VAT(I),I=1,NC)
      READ(10,*) (VM(I),I=1,NC+1)
      READ(10,*) PORO,TORT,(TS(I),I=1,NC)
      READ(10,*) EFETI,DEFETI
      READ(10,*)ROS,RP
      IF(IDIAM.EQ.0) THEN
        READ(10,*) NIDP,RM
      ELSE
        READ(10,*) NIDP
        READ(10,*) (DIAM(I),I=1,NIDP+1)
        READ(10,*) (DV(I),I=1,NIDP)
      END IF
      READ(10,*) deltaA1,deltaB1,deltaC1,deltaD1
      READ(10,*) deltaA2,deltaB2,deltaC2,deltaD2

```

```

      READ(10,*) deltaA3,deltaB3,deltaC3,deltaD3
      READ(10,*) TOP
C
C*****
C  CONDIÇÕES INICIAIS PARA A RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
C
      Y(1)=F0CH4
      Y(2)=F0CO2
      Y(3)=0.D0
      Y(4)=F0H2O
      Y(5)=F0H2
      Y(6)=793.15D0
      Y(7)=29.D0
C
      LRW = 40 + 9*NEQ + NEQ**2
      LIW = 20 + NEQ
C
C  INICIALIZA CÁLCULOS
C
C=====
c  DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
C=====
      FCH4=Y(1)
      FCO2=Y(2)
      FCO=Y(3)
      FH2O=Y(4)
      FH2=Y(5)
      T=Y(6)
      PT=Y(7)
C
      FOT=(F0CH4+F0CO2+F0H2O+F0H2+F0N2)
C
      FT=FCH4+FCO2+FCO+FH2O+FH2+F0N2
      FN2=1.5D0
C
      YC(1)=FCH4/FOT

```

```

YC(2)=FCO2/FOT
YC(3)=FCO/FOT
YC(4)=FH2O/FOT
YC(5)=FH2/FOT
YC(6)=FON2/FOT
C
yttotal=YC(1)+YC(2)+YC(3)+YC(4)+YC(5)+YC(6)
C

C      4. Chute inicial do perfil de pressao parcial dos
C componentes no interior da particula catalitica.

      DO 13 I=1,NCOMP
        PP(I)=YC(I)*PT
13      CONTINUE

            DO 12 II=1,NComp
              PS(II,NPC+1)=pP(II)
12          CONTINUE

C
      DO 25 II=1,NComp
        DO 15 J=1,NPC
          PS(II,J)=PS(II,NPC+1)
15          CONTINUE
25          CONTINUE

C

C
C      CÁLCULO DA EFETIVIDADE
CALL NEWRAP(PS,T,NR,NA,ERRO,NINT,AUM,REC,RAIZ,W,RER,DE,A,VKE)
C
CALL EFET(EFR,EFC,NR,W,REC,RER,NA)
C
write(20,*)TINIC

```

```

      CALL IMPRIM(NR,RAIZ,PS,EFR,EFC,RER,REC,NINT,DE)
C
      TOUT=HIMP
C
C=====
C   CALCULO DAS CAPACIDADES CALORÍFICAS
C=====
      CPCH4=42.6736172-0.0905374407*T+0.000321091466*T**2-3.15106923E-07
& *T**3+1.35886260E-10*T**4-2.20520904E-14*T**5
      CPC02=15.9522786+0.0975281129*T-0.000112182742*T**2+7.67279908E-08
& *T**3-2.80198325E-11*T**4+4.14707917E-15*T**5
      CPC0=36.0225798-0.0465318794*T+0.000108803967*T**2-1.01512104E-07
& *T**3+4.35185799E-11*T**4-7.07187576E-15*T**5
      CPH20=37.7853859-0.0323168439*T+0.000082730894*T**2-7.07613718E-08
& *T**3+2.83806347E-11*T**4-4.41167879E-15*T**5
      CPH2=13.9867154+0.0867323714*T-0.000181899518*T**2+1.77334589E-07
& *T**3-7.94413084E-11*T**4+1.33489160E-14*T**5
      CPN2=21.2911083+0.0396443832*T-0.0000745900679*T**2+7.60488847E-08
& *T**3-3.62401269E-11*T**4+6.41996480E-15*T**5
      CP_MIST=CPCH4*YC(1)/PM(1)+CPC02*YC(2)/PM(2)+CPC0*YC(3)/PM(3)
& + CPH20*YC(4)/PM(4)+CPH2*YC(5)/PM(5)+ CPN2*YC(6)/PM(6)
C
C=====
C   CALCULO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA
C=====
C
      PMI(1)=1.48301183E-07*T**(0.759124739)
      PMI(2)=1.24544353E-07*T**(0.842120662)
      PMI(3)=3.88891518E-07*T**(0.669758824)
      PMI(4)=2.60850551E-08*T**(1.04757715)
      PMI(5)=1.65699987E-07*T**(0.69916331)
      PMI(6)=3.65200267E-07*T**(0.682026666)
      DO I=1,NCOMP
        DO J=1,NCOMP
          FI(I,J)=((1+((PMI(I)/PMI(J))**(1/2)*(PM(J)/PM(I))**(1/4))))**2)

```

```

&      / (8** (1/2) * (1+PM(I)/PM(J))** (0.5D0))
      END DO
END DO
aa=(YC(1)*PMI(1)/(YC(1)*fi(1,1)+YC(2)*fi(1,2)+YC(3)*fi(1,3)
& +YC(4)*fi(1,4)+YC(5)*fi(1,5)+YC(6)*fi(1,6)))
ab=(YC(2)*Pmi(2)/(YC(1)*fi(2,1)+YC(2)*fi(2,2)+YC(3)*fi(2,3)
& +YC(4)*fi(2,4)+YC(5)*fi(2,5)+YC(6)*fi(2,6)))
ac=(YC(3)*PMI(3)/(YC(1)*fi(3,1)+YC(2)*fi(3,2)+YC(3)*fi(3,3)
& +YC(4)*fi(3,4)+YC(5)*fi(3,5)+YC(6)*fi(3,6)))
ad=(YC(4)*PMI(4)/(YC(1)*fi(4,1)+YC(2)*fi(4,2)+YC(3)*fi(4,3)
& +YC(4)*fi(4,4)+YC(5)*fi(4,5)+YC(6)*fi(4,6)))
ae=(YC(5)*PMI(5)/(YC(1)*fi(5,1)+YC(2)*fi(5,2)+YC(3)*fi(5,3)
& +YC(4)*fi(5,4)+YC(5)*fi(5,5)+YC(6)*fi(5,6)))
af=(YC(6)*PMI(6)/(YC(1)*fi(6,1)+YC(2)*fi(6,2)+YC(3)*fi(6,3)
& +YC(4)*fi(6,4)+YC(5)*fi(6,5)+YC(6)*fi(6,6)))
VISC_MIST=(aa+ab+ac+ad+ae+af)
C
C=====
C      CALCULO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA
C=====
ALAMBDA(1)=0.000019366274*T**(1.31154534)
ALAMBDA(2)=0.0000196904417*T**(1.18381258)
ALAMBDA(3)=0.000241229929*T**(0.812893104)
ALAMBDA(4)=0.00000813978028*T**(1.35604702)
ALAMBDA(5)=0.00269818536*T**(0.733184232)
ALAMBDA(6)=0.000319949863*T**(0.77000392)
DO I=1,NCOMP
      DO J=1,NCOMP
        FII(I,J)=((1+((ALAMBDA(I)/ALAMBDA(J))**(1/2)
&      *(PM(J)/PM(I))**(1/4))**2)/(8** (1/2) * (1+PM(I)/PM(J))**0.5D0)
      END DO
    END DO
C
ALA=(YC(1)*ALAMBDA(1)/(YC(1)*FII(1,1)+YC(2)*FII(1,2)
& +YC(3)*FII(1,3)+YC(4)*FII(1,4)+YC(5)*FII(1,5)+YC(6)*FII(1,6)))
ALE=(YC(2)*ALAMBDA(2)/(YC(1)*FII(2,1)+YC(2)*FII(2,2)

```

```

& +YC(3)*FII(2,3)+YC(4)*FII(2,4)+YC(5)*FII(2,5)+YC(6)*FII(2,6)))
  ALI=(YC(3)*ALAMBDA(3)/(YC(1)*FII(3,1)+YC(2)*FII(3,2)
& +YC(3)*FII(3,3)+YC(4)*FII(3,4)+YC(5)*FII(3,5)+YC(6)*FII(3,6)))
  ALO=(YC(4)*ALAMBDA(4)/(YC(1)*FII(4,1)+YC(2)*FII(4,2)
& +YC(3)*FII(4,3)+YC(4)*FII(4,4)+YC(5)*FII(4,5)+YC(6)*FII(4,6)))
  ALU=(YC(5)*ALAMBDA(5)/(YC(1)*FII(5,1)+YC(2)*FII(5,2)
& +YC(3)*FII(5,3)+YC(4)*FII(5,4)+YC(5)*FII(5,5)+YC(6)*FII(5,6)))
  ALN=(YC(6)*ALAMBDA(6)/(YC(1)*FII(6,1)+YC(2)*FII(6,2)
& +YC(3)*FII(6,3)+YC(4)*FII(6,4)+YC(5)*FII(6,5)+YC(6)*FII(6,6)))
  ALAMBDAAG=ALA+ALE+ALI+ALO+ALU+ALN
C
C=====
C   CALCULO DA DENSIDADE DA MISTURA
C=====
      CALL VOLU(PT,V,T,YC,PP)
      SOMA=0.D0
      DO 90 J=1,NCOMP
        RHOGC(J)=1/V(J)
        SOMA=SOMA+RHOGC(J)*YC(J)
      90 CONTINUE
      RHOG=SOMA
C
C=====
C   CALCULO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL
C=====
C
      DP=((1.5*AH/DPE)**(1/3))*(1-(2*DPI*AH*(2*AH+DPE-DPI)
& /(DPI+DPE)))*DPE
      RG=0.08206D0
      A1=(3.1415D0/4)*(DTI**2)
      US=(FT*RG*T/(A1*PT))/3600.d0
C
C=====
c   CÁLCULO DO FATOR DE ATRITO
C=====
      RE=((RHOG*DP*US)/VISC_MIST)

```

```

PR=(CP_MIST*VISC_MIST)/ALAMBDAG
EPSILON=0.38+0.073*(1+(((DTI/DP)-2)**2)/(DTI/DP)**2)
FF=(1-EPSILON)/((EPSILON)**3)*(1.75+(150.DO*(1-EPSILON))/RE)
FF1=6.8D0*((1-EPSILON)**1.2)*(RE**(-0.2D0))/EPSILON**3
C
C   FF=(1-EPSILON)/(EPSILON)*((1.74+150.DO*(1-EPSILON))/RE)
c
C=====
c   CALCULO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR,
[kJ/(m^2 h K)]
C=====
c
EPSILONb=EPSILON
ALPHARS=0.000227D0*(CS/(2-CS))*(T/100)**3
ALPHARV=(0.000227D0/(1+(EPSILON/(2*(1-EPSILON)))*((1-CS)/CS)))
& *(T/100)**3.DO
ALAMBDAT=10.738D0+0.0242D0*TWI
ALAMBDASB=624.4D0*(T**(-0.6908D0))
ALAMBDAS=(1-EPSILONb)*ALAMBDASB
ALAMBDAST=10.738+0.0242*TWI
FI1=DEXP(-0.0022D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(3)
& +0.0468D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(2)
& +0.4862D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)-0.527D0)
FI2=DEXP(-0.003D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(3)
& +0.0723D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(2)
& +0.79451D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)-0.6216D0)
FIA=(FI2+((FI1-FI2)*((EPSILON-0.26D0)/(0.476D0-0.26D0))))
ALAMBDAOER=ALAMBDAG*(EPSILONb*(1+BETAL*DP*(ALPHARV/ALAMBDAG))
& +(BETAL*(1.DO-EPSILONb))/((1.DO/((1.DO/FIA)+(ALPHARV
& *(DP/ALAMBDAG))))+(GAMA*(ALAMBDAG/ALAMBDAS))))
ALPHAOW=((10.21D0)/((DTI)**(4/3)))*ALAMBDAOER
ALAMBDAER=ALAMBDAOER+(0.14D0*ALAMBDAG*RE*PR)
ALPHAW=ALPHAOW+(0.033D0*RE*PR*(ALAMBDAG/DP))
ALPHA=((8.DO*ALAMBDAER*ALPHAW)/((8.DO*ALAMBDAER)+(ALPHAW*DTI)))
U=(1.DO/((DTI/(2*ALAMBDAST))*DLOG(DTE/DTI)+(1./ALPHA)))/3.6D0
C

```

```

C      Calculo de deltaH
C
      TAL=T/TOP
C
      deltah1T=DELTAH1+R*(DELTA A1*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB1/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC1/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD1/TOP)*((TAL-1)/TAL))
      deltah2T=DELTAH2+R*(DELTA A2*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB2/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC2/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD2/TOP)*((TAL-1)/TAL))
      deltah3T=DELTAH3+R*(DELTA A3*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB3/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC3/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD3/TOP)*((TAL-1)/TAL))
C=====
C      PARAMETROS CINÉTICOS DAS REAÇÕES I,II,III C
C=====
C
C      Calculo das constantes de velocidade
C
      DO 10 I=1,NR
          VKV(I)=AKV(I)*DEXP(-E(I)/(R*T)*1000.DO)
10 CONTINUE
C
C      Calculo das constantes de equilibrio
C
      VKE(1)=7.846D12*DEXP((-220.2*1000.DO)/(R*T))
      VKE(2)=1.412D-2*DEXP((37.72*1000.DO)/(R*T))
      VKE(3)=1.11D11*DEXP((-182.4*1000.DO)/(R*T))
C
C      Calculo das constantes de adsorcao
C
      DO 30 J=1,NC
          VKA(J)=AKA(J)*DEXP(-HA(J)/(R*T)*1000.DO)
30 CONTINUE
C=====
c      EQUAÇÕES DA TAXA

```

```

C=====
      DEN=1+(VKA(3)*PP(3))+(VKA(5)*PP(5))+(VKA(1)*PP(1))
&  +(VKA(4)*PP(4)/PP(5))
      R1=(VKV(1)/PP(5)**2.5)*((PP(1)*PP(4)-(PP(5)**3*PP(3)/VKE(1)))
&  /DEN**2)
      R2=(VKV(2)/PP(5))*((PP(3)*PP(4)-(PP(5)*PP(2)/VKE(2)))/DEN**2)
      R3=(VKV(3)/PP(5)**3.5)*((PP(1)*PP(4)**2-(PP(5)**4*PP(2)
&  /VKE(3)))/DEN**2)
C
C=====
C  EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
C=====
C
C  CÁLCULO DAS DERIVADAS
C
      yprime(1)=OMEGA*RHOB*(-EFR(1)*R1-EFR(3)*R3)
      yprime(2)=OMEGA*RHOB*(EFR(2)*R2+EFR(3)*R3)
      yprime(3)=OMEGA*RHOB*(EFR(1)*R1-EFR(2)*R2)
      yprime(4)=OMEGA*RHOB*(-EFR(1)*R1-EFR(2)*R2-2*EFR(3)*R3)
      yprime(5)=OMEGA*RHOB*(3*EFR(1)*R1+EFR(2)*R2+4*EFR(3)*R3)
      yprime(6)=(1.DO/(CP_MIST*RHOG*US))*((RHOB*(-DELTAH1T)
& *R1/3600.*EFR(1))+(RHOB*(-DELTAH2T)*R2/3600.*EFR(2))+
& (RHOB*(-DELTAH3T)*R3/3600.*EFR(3))-4*(U/DTI)*(T-TWI))
      yprime(7)=(-FF*RHOG*1.d-5*US**2/(DP))
C
C  INÍCIO DO LOOP PARA CALCULAR EM VÁRIOS TEMPOS
C
      CALL OUTP(Tinic,Y)
      ICONT = 0
C
      DO WHILE (TOUT.LE.(TFINAL))
111      CALL DDASSL (RES, NEQ, TINIC, Y, YPRIME, TOUT, INFO,
RTOL,
&ATOL, IDID, RWORK, LRW, IWORK, LIW, RPAR, IPAR, JAC)
      IF(IDID.EQ.-1) THEN
        WRITE(*,*) IDID

```

```

        INFO(1) = 1
        ICONT = ICONT + 1
        IF (ICONT.GT.1000000000) THEN
            WRITE(*,*) 'MAIS DE 5D11 ITERACOES!'
            STOP
        END IF
        GO TO 111
    END IF
    CALL OUTP(TOUT,Y)
    TOUT = TOUT + HIMP
    CALL IMPRIMA(TOUT)
END DO
C
    STOP
    END
C=====
C
    SUBROUTINE RES(TAU,Y,YPRIME,DELTA,IRES,*,*)
C
    IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z) !DECLARACAO DAS VARIAVEIS(DUPLA PRECISAO).
    IMPLICIT INTEGER*4 (I-N)
        DIMENSION Y(10),DELTA(10),YPRIME(10),VKA(6),VKV(6),RHOGC(6)
    DIMENSION EFR(3),EFC(6),DE(6,26),A(26,26),PP(6),YC(6),V(6),YP(6)
        DIMENSION PS(6,26),RAIZ(26),W(26),REC(6,26),RER(3,26),VKE(3)
    COMMON/CTES1/AKA(6),AKV(3),E(3),HA(6)
        COMMON/PAR1/NEQ,TFINAL
    COMMON TOUT
    COMMON /TAUR/AMH20,TAUM,PP,PR,T
        COMMON /PARA/OMEGA,R
    COMMON /PAR/TO,TWI
    COMMON /PAR3/PO,RHOS,RHOB
    COMMON /PAR4/DELTAH1
    COMMON /PAR5/DELTAH2,DELTAH3,DP,DTI,DTE,G,EPSILON,EPSILONB,BETAL
        COMMON /PAR6/GAMA,CS,F0CH4,F0CO2,F0H2O,F0H2,F0N2
        DIMENSION FI(10,10),FII(10,10)
    DIMENSION PMI(10),PM(10),ALAMBDA(10)

```

```

COMMON /PAR7/NCOMP,PM
COMMON/CTES4/NC,NPC
COMMON/TESTE/NR,NA,ERRO,AUM,NINT,PS
COMMON/TR/RAIZ,EFR,EFC,RER,REC,DE
COMMON/RR/R1,R2,R3
COMMON/DH1/ deltaA1,deltaB1,deltaC1,deltaD1
COMMON/DH2/ deltaA2,deltaB2,deltaC2,deltaD2
COMMON/DH3/ deltaA3,deltaB3,deltaC3,deltaD3
COMMON/TEF/TOP
c common/ppar/pp C
  IRES = 0.0
  TAU = TAU
  FCH4=Y(1)
  FCO2=Y(2)
  FCO=Y(3)
  FH2O=Y(4)
  FH2=Y(5)
  T=Y(6)
  PT=Y(7)
C
  FOT=(F0CH4+F0CO2+F0H2O+F0H2+F0N2)
  FOPT=(F0CH4+F0CO2+F0H2O+F0H2)
C
  FT=FCH4+FCO2+FCO+FH2O+FH2+FON2
C
  YC(1)=FCH4/FOT
  YC(2)=FCO2/FOT
  YC(3)=FCO/FOT
  YC(4)=FH2O/FOT
  YC(5)=FH2/FOT
  YC(6)=FON2/FOT
C
  YP(1)=FCH4/FOPT
  YP(2)=FCO2/FOPT
  YP(3)=FCO/FOPT
  YP(4)=FH2O/FOPT

```

```

      YP(5)=FH2/FOPT
C
      DO 13 I=1,NCOMP
          PP(I)=YC(I)*PT
      13 CONTINUE
C
C=====
C   CALCULO DAS CAPACIDADES CALORÍFICAS
C=====
      CPOCH4=42.6736172-0.0905374407*T+0.000321091466*T**2-3.15106923E-07
      & *T**3+1.35886260E-10*T**4-2.20520904E-14*T**5
      CPC02=15.9522786+0.0975281129*T-0.000112182742*T**2+7.67279908E-08
      & *T**3-2.80198325E-11*T**4+4.14707917E-15*T**5
      CPC0=36.0225798-0.0465318794*T+0.000108803967*T**2-1.01512104E-07
      & *T**3+4.35185799E-11*T**4-7.07187576E-15*T**5
      CPH20=37.7853859-0.0323168439*T+0.000082730894*T**2-7.07613718E-08
      & *T**3+2.83806347E-11*T**4-4.41167879E-15*T**5
      CPH2=13.9867154+0.0867323714*T-0.000181899518*T**2+1.77334589E-07
      & *T**3-7.94413084E-11*T**4+1.33489160E-14*T**5
      CPN2=21.2911083+0.0396443832*T-0.0000745900679*T**2+7.60488847E-08
      & *T**3-3.62401269E-11*T**4+6.41996480E-15*T**5
      CP_MIST=CPOCH4*YC(1)/PM(1)+CPC02*YC(2)/PM(2)+CPC0*YC(3)/PM(3)
      & + CPH20*YC(4)/PM(4)+CPH2*YC(5)/PM(5)+ CPN2*YC(6)/PM(6)
C
C=====
C   CALCULO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA
C=====
C
      PMI(1)=1.48301183E-07*T**(0.759124739)
      PMI(2)=1.24544353E-07*T**(0.842120662)
      PMI(3)=3.88891518E-07*T**(0.669758824)
      PMI(4)=2.60850551E-08*T**(1.04757715)
      PMI(5)=1.65699987E-07*T**(0.69916331)
      PMI(6)=3.65200267E-07*T**(0.682026666)
      DO I=1,NCOMP
          DO J=1,NCOMP

```

```

      FI(I,J)=((1+((PMI(I)/PMI(J))**(1/2)*(PM(J)/PM(I))**(1/4)))**2)
&      /(8**(1/2)*(1+PM(I)/PM(J))**(0.5D0))
      END DO
END DO
aa=(YC(1)*PMI(1)/(YC(1)*fi(1,1)+YC(2)*fi(1,2)+YC(3)*fi(1,3)
& +YC(4)*fi(1,4)+YC(5)*fi(1,5)+YC(6)*fi(1,6)))
ab=(YC(2)*PMI(2)/(YC(1)*fi(2,1)+YC(2)*fi(2,2)+YC(3)*fi(2,3)
& +YC(4)*fi(2,4)+YC(5)*fi(2,5)+YC(6)*fi(2,6)))
ac=(YC(3)*PMI(3)/(YC(1)*fi(3,1)+YC(2)*fi(3,2)+YC(3)*fi(3,3)
& +YC(4)*fi(3,4)+YC(5)*fi(3,5)+YC(6)*fi(3,6)))
ad=(YC(4)*PMI(4)/(YC(1)*fi(4,1)+YC(2)*fi(4,2)+YC(3)*fi(4,3)
& +YC(4)*fi(4,4)+YC(5)*fi(4,5)+YC(6)*fi(4,6)))
ae=(YC(5)*PMI(5)/(YC(1)*fi(5,1)+YC(2)*fi(5,2)+YC(3)*fi(5,3)
& +YC(4)*fi(5,4)+YC(5)*fi(5,5)+YC(6)*fi(5,6)))
af=(YC(6)*PMI(6)/(YC(1)*fi(6,1)+YC(2)*fi(6,2)+YC(3)*fi(6,3)
& +YC(4)*fi(6,4)+YC(5)*fi(6,5)+YC(6)*fi(6,6)))
VISC_MIST=(aa+ab+ac+ad+ae+af)
C
C=====
C      CALCULO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA
C=====
      ALAMBDA(1)=0.000019366274*T**(1.31154534)
      ALAMBDA(2)=0.0000196904417*T**(1.18381258)
      ALAMBDA(3)=0.000241229929*T**(0.812893104)
      ALAMBDA(4)=0.00000813978028*T**(1.35604702)
      ALAMBDA(5)=0.00269818536*T**(0.733184232)
      ALAMBDA(6)=0.000319949863*T**(0.77000392)
      DO I=1,NCOMP
        DO J=1,NCOMP
          FII(I,J)=((1+((ALAMBDA(I)/ALAMBDA(J))**(1/2)
&      *(PM(J)/PM(I))**(1/4)))**2)/(8**(1/2)*(1+PM(I)/PM(J))**0.5D0)
        END DO
      END DO
C
      ALA=(YC(1)*ALAMBDA(1)/(YC(1)*FII(1,1)+YC(2)*FII(1,2)
& +YC(3)*FII(1,3)+YC(4)*FII(1,4)+YC(5)*FII(1,5)+YC(6)*FII(1,6)))

```

```

ALE=(YC(2)*ALAMBDA(2)/(YC(1)*FII(2,1)+YC(2)*FII(2,2)
& +YC(3)*FII(2,3)+YC(4)*FII(2,4)+YC(5)*FII(2,5)+YC(6)*FII(2,6)))
ALI=(YC(3)*ALAMBDA(3)/(YC(1)*FII(3,1)+YC(2)*FII(3,2)
& +YC(3)*FII(3,3)+YC(4)*FII(3,4)+YC(5)*FII(3,5)+YC(6)*FII(3,6)))
ALO=(YC(4)*ALAMBDA(4)/(YC(1)*FII(4,1)+YC(2)*FII(4,2)
& +YC(3)*FII(4,3)+YC(4)*FII(4,4)+YC(5)*FII(4,5)+YC(6)*FII(4,6)))
ALU=(YC(5)*ALAMBDA(5)/(YC(1)*FII(5,1)+YC(2)*FII(5,2)
& +YC(3)*FII(5,3)+YC(4)*FII(5,4)+YC(5)*FII(5,5)+YC(6)*FII(5,6)))
ALN=(YC(6)*ALAMBDA(6)/(YC(1)*FII(6,1)+YC(2)*FII(6,2)
& +YC(3)*FII(6,3)+YC(4)*FII(6,4)+YC(5)*FII(6,5)+YC(6)*FII(6,6)))
ALAMBDAAG=ALA+ALE+ALI+ALO+ALU+ALN
C
C=====
C    CALCULO DA DENSIDADE DA MISTURA
C=====
C
CALL VOLU(PT,V,T,YC,PP)
SOMA=0.D0
DO 90 J=1,NCOMP
RHOGC(J)=1/V(J)
SOMA=SOMA+RHOGC(J)*YC(J)
90 CONTINUE
RHOG=SOMA
C
C=====
C    CALCULO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL
C=====
C
RG=0.08206D0
A1=(3.1415D0/4)*(DTI**2)
US=(FT*RG*T/(A1*PT))/3600.d0
C
C=====
c    CÁLCULO DO FATOR DE ATRITO NO MEIO REACIONAL
C=====
RE=((RHOG*DP*US)/VISC_MIST)

```

```

PR=(CP_MIST*VISC_MIST)/ALAMBDAG
C   FF=((1-EPSILON)**2/EPSILON**3)*(75/(DP*RHO*US/VISC_MIST))
   FF=(1-EPSILON)/((EPSILON)**3)*(1.75+(150.DO*(1-EPSILON))/RE)
   FF1=6.8DO*((1-EPSILON)**1.2)*(RE**(-0.2DO))/EPSILON**3
c
C=====
c   CALCULO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR,
[kJ/(m^2 s K)]
C=====
C
ALPHARS=0.000227DO*(CS/(2-CS))*(T/100)**3
ALPHARV=(0.000227DO/(1+(EPSILON/(2*(1-EPSILON)))*((1-CS)/CS)))
& *(T/100.DO)**3.DO
ALAMBDAT=10.738DO+0.0242DO*TWI
ALAMBDASB=624.4DO*(T**(-0.6908DO))
ALAMBDAS=(1-EPSILONB)*ALAMBDASB
ALAMBDAST=10.738+0.0242*TWI
FI1=DEXP(-0.0022DO*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(3)
& +0.0468DO*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(2)
& +0.4862DO*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)-0.527DO)
FI2=DEXP(-0.003DO*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(3)
& +0.0723DO*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(2)
& +0.79451DO*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)-0.6216DO)
FIA=(FI2+((FI1-FI2)*((EPSILON-0.26DO)/(0.476DO-0.26DO))))
ALAMBDABOER=ALAMBDAG*(EPSILONb*(1+BETAL*DP*(ALPHARV/ALAMBDAG))
& +(BETAL*(1.DO-EPSILONb))/((1.DO/((1.DO/FIA)+(ALPHARV
& *(DP/ALAMBDAG))))+(GAMA*(ALAMBDAG/ALAMBDAS))))
ALPHAOW=((10.21DO)/((DTI)**(4/3)))*ALAMBDABOER
ALAMBDAER=ALAMBDABOER+(0.14DO*ALAMBDAG*RE*PR)
ALPHAW=ALPHAOW+(0.033DO*RE*PR*(ALAMBDAG/DP))
ALPHA=((8.DO*ALAMBDAER*ALPHAW)/((8.DO*ALAMBDAER)+(ALPHAW*DTI)))
U=(1.DO/((DTI/(2*ALAMBDAST))*DLOG(DTE/DTI)+(1./ALPHA)))/3.6
OMEGA=3.1415DO/4*(DTI)**2
c
TOP=298.DO
TAL=T/TOP

```

C

```

deltah1T=DELTAH1+R*(DELTA A1*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB1/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC1/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD1/TOP)*((TAL-1)/TAL))
deltah2T=DELTAH2+R*(DELTA A2*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB2/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC2/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD2/TOP)*((TAL-1)/TAL))
deltah3T=DELTAH3+R*(DELTA A3*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB3/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC3/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD3/TOP)*((TAL-1)/TAL))

```

C=====

C PARAMETROS CINÉTICOS DAS REAÇÕES I,II,III

C=====

C

C Calculo das constantes de velocidade

C

```

      DO 10 I=1,NR
          VKV(I)=AKV(I)*DEXP(-E(I)/(R*T)*1000.DO)
10 CONTINUE

```

C

C Calculo das constantes de equilibrio

C

```

      VKE(1)=7.846D12*DEXP((-220.2*1000.DO)/(R*T))
      VKE(2)=1.412D-2*DEXP((37.72*1000.DO)/(R*T))
      VKE(3)=1.11D11*DEXP((-182.4*1000.DO)/(R*T))

```

C

C Calculo das constantes de adsorcao

C

```

      DO 30 J=1,NC
          VKA(J)=AKA(J)*DEXP(-HA(J)/(R*T)*1000.DO)
30 CONTINUE

```

C=====

c EQUAÇÕES DA TAXA

C=====

```

DEN=1+(VKA(3)*PP(3))+(VKA(5)*PP(5))+(VKA(1)*PP(1))
& +(VKA(4)*PP(4)/PP(5))
R1=(VKV(1)/PP(5)**2.5)*((PP(1)*PP(4)-(PP(5)**3*PP(3)/VKE(1)))
& /DEN**2)
R2=(VKV(2)/PP(5))*((PP(3)*PP(4)-(PP(5)*PP(2)/VKE(2)))/DEN**2)
R3=(VKV(3)/PP(5)**3.5)*((PP(1)*PP(4)**2-(PP(5)**4*PP(2)
& /VKE(3)))/DEN**2)
NINT=100
C
C=====
c RE-INICIALIZAÇÃO DAS PRESSÕES PARCIAIS DOS COMPONENTES NO
INTERIOR DAS PARTICULAS
C=====
C
c DO 12 II=1,NC
c PS(II,NPC+1)=YP(II)*PT
c
12 CONTINUE
DO 12 II=1,NComp
PS(II,NPC+1)=pP(II)
12 CONTINUE

DO 25 II=1,NComp
DO 15 J=1,NPC
PS(II,J)=PS(II,NPC+1)
15 CONTINUE
25 CONTINUE
C
C CÁLCULO DAS EFETIVIDADES
C
CALL NEWRAP(PS,T,NR,NA,ERRO,NINT,AUM,REC,RAIZ,W,RER,DE,A,VKE)
C
IF(TAU.LT.0.03)THEN
DO 9 J=1,NC
IF((EFC(J)).GT.0D0)THEN
EFC(J)=0.0085D0

```

```

        else
            EFC(J)=-0.0085D0
        ENDIF
    9 CONTINUE
c
    DO 8 K=1,NR
        IF((EFR(K)).GT.0D0)THEN
            EFR(K)=0.0085D0
        else
            EFR(K)=-0.0085D0
        ENDIF
    8 CONTINUE
        GO TO 5
    ENDIF
C
    CALL EFET(EFR,EFC,NR,W,REC,RER,NA)
C
C   DO I=1,3
C   EFR(I)=1.D0
C   END DO
C
C=====
c   EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
C=====
C
5   DELTA(1)=-yprime(1)+OMEGA*RHOB*(-EFR(1)*R1-EFR(3)*R3)
    DELTA(2)=-yprime(2)+OMEGA*RHOB*(EFR(2)*R2+EFR(3)*R3)
    DELTA(3)=-yprime(3)+OMEGA*RHOB*(EFR(1)*R1-EFR(2)*R2)
    DELTA(4)=-yprime(4)+OMEGA*RHOB*(-EFR(1)*R1-EFR(2)*R2-2*EFR(3)*R3)
    DELTA(5)=-yprime(5)+OMEGA*RHOB*(3*EFR(1)*R1+EFR(2)*R2+4*EFR(3)*R3)
    DELTA(6)=-yprime(6)+(1.D0/(CP_MIST*RHOG*US))*(RHOB*(-1.*DELTAH1T)
    &*R1/3600.*EFR(1))+(RHOB*(-1.*DELTAH2T)*R2/3600.*EFR(2))+
    &(RHOB*(-1.*DELTAH3T)*R3/3600.*EFR(3))-4*(U/DTI)*(T-TWI))
    delta(7)=(-FF*RHOG*1.D-5*US**2/(DP))-yprime(7)
C
    RETURN

```

```

        END
C
C   SUBROTINA DE SAIDA
C
        SUBROUTINE OUTP(X,Y)
C
        IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
        COMMON/PAR1/NEQ,TFINAL
        DIMENSION Y(10),PP(6),PM(10)
        COMMON/RR/R1,R2,R3
        COMMON /TAUR/AMH20,TAUM,PP,PR,T
        COMMON/PAR6/GAMA,CS,FOCH4,FOCO2,FOH2O,FOH2,FON2
        COMMON/PAR7/NCOMP,PM
        XCH4=(f0ch4-y(1))/f0ch4
        XCO2=(Y(2)-f0co2)/f0ch4
C
        WRITE(15,5)X,(Y(I),I=1,NEQ),xch4,xco2
        WRITE(18,3)X,R1,R2,R3
        WRITE(17,5)X,(pp(i),i=1,ncomp)
C
        WRITE(*,5)X,(Y(I),I=1,NEQ),xch4,xco2
C
5   FORMAT (10F13.6)
3   FORMAT (4F13.6)
        RETURN
        END
C=====
C
        SUBROUTINE NEWRAP(PS,T,NR,NA,ERRO,NINT,AUM,REC,RAIZ,W,RER,DE,A,
&                        VKE)
C
C   Subrotina que calcula o perfil de pressoes parciais dos
componentes no interior da particula catalitica utilizando-se o
metodos numericos de NEWTON-RAPHSON,COLOCACAO ORTOGONAL E
DECOMPOSICAO LU.
C

```

```
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION A(26,26),B(26,26),DERY(156,156),FO(6,26),REC(6,26)
      DIMENSION W(26),RAIZ(26),INDX(156),BB(156),PS(6,26),RER(3,26)
      DIMENSION VKE(3),DE(6,26)
      COMMON/CTES4/NC,NPC
      COMMON/CTES7/NIDP,IDIAM
C
      CALL SCOEFSYM(NPC,NA,A,B,W,RAIZ)
C
C      Correcao da raiz para polinomios em X. Para caso
SIMETRICO, calcula raiz do polinomio em X2.
C
      DO 13 I=1,NPC+1
          RAIZ(I)=DSQRT(RAIZ(I))
13  CONTINUE
C
C      Ordem da matriz jacobiana (PROBLEMA SIMETRICO)
      NOR=(NC)*NPC
C
      NI=0
100 NI=NI+1
C
C      Verificacao da convergencia
C
      IF(NI.EQ.NINT) THEN
          PAUSE ' METODO NAO CONVERGE '
          GO TO 2000
      END IF
C
C      Calculo do jacobiano
C
      CALL JACOB(DERY,PS,NR,T,A,B,FO,AUM,REC,RER,DE,VKE)
C
      DO 20 J=1,NPC
          DO 15 II=1,NC
              BB((J-1)*NC+II)=-FO(II,J)
```

```

15    CONTINUE
20 CONTINUE
C
C    Resolucao do sistema de equacoes algebricas pelo metodo de
C    decomposicao LU.
C
C    CALL LUDCMP(DERY,NOR,INDX,D)
C
C    CALL LUBKSB(DERY,NOR,INDX,BB)
C
C    Calculo dos novos valores das pressoes parciais dos
componentes C
      DO 30 J=1,NPC
        DO 25 II=1,NC
          PS(II,J)=PS(II,J)+BB((J-1)*NC+II)
25    CONTINUE
30 CONTINUE
C
C    Impressao na tela
C
C    CALL IMPTEL(RAIZ,NI,PS)
C
Criterio de parada
C
      DO 50 K=1,NOR
        IF(DABS(BB(K)).GT.ERRO) GO TO 100
50 CONTINUE
C
2000 NINT=NI
      RETURN
      END
C
C=====
C
C    SUBROUTINE JACOB(DERY,PS,NR,T,A,B,FO,AUM,RECO,RERO,DE,VKE)
C

```

```

C      Subrotina que calcula os coeficientes da matriz jacobiana.
C      As derivadas sao encontradas por diferenaca finita.
C
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION DERY(156,156),FN(6,26),FO(6,26),PS(6,26),RECO(6,26)
      DIMENSION PSN(6,26),B(26,26),VKV(3),VKE(3),VKA(6),RECN(6,26)
      DIMENSION DE(6,26),DEN(6,26),RERO(3,26),RERN(3,26),A(26,26)
      COMMON/CTES4/NC,NPC

C
C      Calculo dos residuos da expressao do balanço de massa dos
C      componentes.
C
      CALL CONSVEA(T,VKV,VKE,VKA,NC,NR)
      CALL REAC(NPC,PS,VKV,VKE,VKA,RECO,RERO,T)
      CALL DIFUS(PS,DE,T)
      CALL BALAN(PS,DE,T,A,B,RECO,FO)

C
      DO 80 KI=1,NC
          DO 50 KJ=1,NPC+1
              PSN(KI,KJ)=PS(KI,KJ)
50          CONTINUE
80          CONTINUE
      DO 300 J=1,NPC
          DO 200 II=1,NC

C      Incremento dado na pressao dos componentes.
C
              PSN(II,J)=PSN(II,J)+AUM

C
C      Calculo dos novos residuos da expressao do balanço de
C      massa dos componentes.
C
              CALL REAC(NPC,PSN,VKV,VKE,VKA,RECN,RERN,T)
              CALL DIFUS(PSN,DEN,T)
              CALL BALAN(PSN,DEN,T,A,B,RECN,FN)

C

```

```

C      Calculo dos elementos da matriz jacobiana
C
          DO 150 JJ=1,NPC
              DO 120 III=1,NC
                  DERY((JJ-1)*(NC)+III,(J-1)*(NC)+II)=(FN(III,JJ)-
&                  FO(III,JJ))/AUM
120          CONTINUE
150          CONTINUE
              PSN(II,J)=PS(II,J)
200          CONTINUE
300 CONTINUE
          RETURN
          END
C
C
C
          SUBROUTINE VOLU(PT,V,T,YC,PP)
C
C      Subrotina que calcula o volume da mistura gasosa,
      utilizando a equacao de Peng-Robinson
C
          IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
          DIMENSION YC(6),FW(6),A(6),B(6),V(6),PP(6)
          DIMENSION VA(6),VB(6),ZI(6)
          PARAMETER(NTRIAL=15,TOLX=1.0D-6,N=6,TOLF=1.0D-6,NP=156)
          DIMENSION fjac(NP,NP),fvec(NP)
          DIMENSION TC(6),PC(6),VC(6),ZC(6),WW(6),PM(10)
          COMMON/CRIT/TC,PC,VC,ZC,WW
          COMMON/CTES2/VM(6)
          COMMON /PAR7/NCOMP,PM
          COMMON/PR/VA,VB,TP
          COMMON/PT/PTOT

          PARAMETER(RR=8.314324D0)
          PTOT=PT
          TP = T

```

```

      DO 10 I=1,NCOMP
      YC(I)=PP(I)/PT
      B(I)=0.07780D0*RR*TC(I)/PC(I)
      FW(I)=0.37464D0+1.54226D0*WW(I)-0.26992D0*WW(I)**2
      A(I)=0.45724D0*RR**2*TC(I)**2/PC(I)*(1.D0+FW(I)*(1.D0-(T/TC(I))**
      $5D0))**2
10  CONTINUE
      VA=A
      VB=B
      DO 25 I=1,NCOMP
      ZI(I) = 0.9D0
25  CONTINUE
      DO 13 J=1,NTRIAL
      CALL MNEWT(1,ZI,N,TOLX,TOLF)
      call USRFUN(ZI,N,NP,FVEC,FJAC)
13  CONTINUE C C   WRITE(*,*) (ZI(I),I=1,N) C
      DO 20 I=1,NCOMP
      V(I)=ZI(I)*RR*T*0.99D-2/(PT*VM(I))
20  CONTINUE
      RETURN
      END
C
      SUBROUTINE FUNC(FVEC,Z,NP)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION TC(6),PC(6),VC(6),ZC(6),WW(6)
      COMMON/CRIT/TC,PC,VC,ZC,WW
      DIMENSION VA(6),VB(6),AA(6),BB(6),Z(6),PM(10)
      DIMENSION FVEC(NP)
      COMMON/PR/VA,VB,TP
      COMMON/PT/PTOT
      COMMON /PAR7/NCOMP,PM
      COMMON/CTES2/VM(6)
      PARAMETER(RR=8.314324D0)
C
      DO 11 I=1,NCOMP
      AA(I) = VA(I)*PTOT/RR/RR/TP/TP

```

```

      BB(I) = VB(I)*PTOT/RR/TP
      FVEC(I) = Z(I)**3.-(1.-BB(I))*Z(I)**2.+(AA(I)-3.*BB(I)**2.
& -2.*BB(I))*Z(I)-(AA(I)*BB(I)-BB(I)**2.-BB(I)**3.)
11    CONTINUE
C
      RETURN
      END
C
C    RESOLUCAO DE SISTEMA DE EQUACOES ALGEBRICAS NAO-LINEARES,
UNIDIMENSIONAL
C
      SUBROUTINE MNEWT(NTRIAL,X,N,TOLX,TOLF)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      INTEGER*4 N,NTRIAL,NP,I,K
      DIMENSION X(N)
      PARAMETER (NP=156)
C
C    USES lubksb,ludcmp,usrfun
C
      DIMENSION FJAC(NP,NP),FVEC(NP),P(NP),INDX(NP)
      DO 14 K=1,NTRIAL
        CALL USRFUN(X,N,NP,FVEC,FJAC)
        ERRF=0.DO
        DO 11 I=1,N
          ERRF=ERRF+DABS(FVEC(I))
11      CONTINUE
        IF(ERRF.LE.TOLF)RETURN
        DO 12 I=1,N
          P(I)=-FVEC(I)
12      CONTINUE
        CALL LUDCMP(FJAC,N,INDX,D)
        CALL LUBKSB(FJAC,N,INDX,P)
        ERRX=0.DO
        DO 13 I=1,N
          ERRX=ERRX+DABS(P(I))
          X(I)=X(I)+P(I)
13      CONTINUE
14      CONTINUE

```

```

13      CONTINUE
        IF(ERRX.LE.TOLX)RETURN

```

```

14      CONTINUE
        RETURN
        END

```

```

SUBROUTINE USRFUN(X,N,NP,FVEC,FJAC)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
  INTEGER*4 I,N,NP
  DIMENSION FJAC(NP,NP),FVEC(NP),X(NP),FP(NP)
  PARAMETER (DELTA=1.D-6)
  CALL FUNC(FVEC,X,NP)
  DO I=1,N
    X(I)=X(I)+DELTA
    CALL FUNC(FP,X,NP)
    DO J=1,N
      FJAC(J,I)=(FP(J)-FVEC(J))/DELTA
    END DO
    X(I)=X(I)-DELTA
  END DO
  END

```

C

C=====

C

```

      SUBROUTINE CONSVEA(T,VKV,VKE,VKA,NC,NR)

```

C

C Subrotina que calcula as constantes de velocidade, de
equilibrio e de adsorcao.

C

```

      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION VKV(3),VKE(3),VKA(6)
      COMMON/CTES1/ AKA(6),AKV(3),E(3),HA(6)
      PARAMETER(RR=8.314324D0)

```

C

C Calculo das constantes de velocidade

C

```

      DO 10 I=1,NR
        VKV(I)=AKV(I)*DEXP(-E(I)/(RR*T)*1000.DO)
10 CONTINUE
C
C   Calculo das constantes de equilibrio
C
      VKE(1)=7.846D12*DEXP((-220.2*1000.DO)/(RR*T))
      VKE(2)=1.412D-2*DEXP((37.72*1000.DO)/(RR*T))
      VKE(3)=1.11D11*DEXP((-182.4*1000.DO)/(RR*T))
C
C   Calculo das constantes de adsorcao
C
      DO 30 J=1,NC
        VKA(J)=AKA(J)*DEXP(-HA(J)/(RR*T)*1000.DO)
30 CONTINUE
      RETURN
      END
C
C=====
C
C   SUBROUTINE REAC(NPC,PS,VKV,VKE,VKA,REC,RER,T)
C
C   Subrotina que calcula as velocidades de producao ou
consumo dos componentes no interior da particula catalitica.
C
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION PS(6,26),VKV(3),VKE(3),VKA(6),REC(6,26),DENN(26)
      DIMENSION RER(3,26),FU(6,26)
      COMMON/CINET/ICIN
      DO 1 I=1,5
        DO 2 J=1,NPC
          FU(I,J)=PS(I,J)
2 CONTINUE
1 CONTINUE
C   CALL FUGA(FU,T,PS)

```

```

      DO 30 J=1,NPC+1
C
C
      DENN(J)=1.D0+VKA(3)*PS(3,J)+VKA(5)*PS(5,J)+VKA(1)*PS(1,J)+
&      (VKA(4)*PS(4,J))/PS(5,J)
C
C      Calculo das velocidades das reacoes
C
      R1=(VKV(1)/PS(5,J)**2.5)*(PS(1,J)*PS(4,J)-(PS(5,J)**3*PS(3,J)
&      /VKE(1)))/DENN(J)**2
C
      R2=(VKV(2)/PS(5,J))*(PS(3,J)*PS(4,J)-(PS(5,J)*PS(2,J)/
&      VKE(2)))/DENN(J)**2
C
      R3=(VKV(3)/PS(5,J)**3.5)*(PS(1,J)*PS(4,J)**2-
&      (PS(5,J)**4*PS(2,J)/VKE(3)))/DENN(J)**2
C
C
C      Calculo das velocidades de producao ou consumo dos
componentes
C
      REC(1,J)=R1+R3
      REC(2,J)=R2+R3
      REC(3,J)=R1-R2
      REC(4,J)=R1+R2+2.D0*R3
      REC(5,J)=3.D0*R1+R2+4.D0*R3
C
      RER(1,J)=R1
      RER(2,J)=R2
      RER(3,J)=R3
30  CONTINUE
      RETURN
      T=T
      END

```

```

C
C=====
C
      SUBROUTINE BALAN(PS,DE,T,A,B,REC,F)
C
C      Subrotina que calcula o residuo da expressao do balanco de
C      massa para os componentes.
C
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION F(6,26),B(26,26),REC(6,26),PS(6,26),DE(6,26),A(26,26)
      COMMON/CTES4/NC,NPC
      COMMON/CTES5/ROS
      COMMON/CTES8/RP
      COMMON/DIF/IDVAR
      COMMON/TTS/TS(6)
      PARAMETER(RR=8.314324D0)
C
      DO 50 II=1,NC
        DO 40 J=1,NPC
          VAL1=0.0D0
          VAL2=0.0D0
          VAL3=0.0D0
          DO 10 I=1,NPC+1
            IF (IDVAR.EQ.0) THEN
              VAL1=0.0D0
              VAL2=0.0D0
            ELSE
              VAL1=VAL1+A(J,I)*PS(II,I)
              VAL2=VAL2+A(J,I)*DE(II,I)
            END IF
          VAL3=VAL3+DE(II,J)*B(J,I)*PS(II,I)
10        CONTINUE
          VB=VAL3+VAL1*VAL2
          F(II,J)=VB-TS(II)*0.01D0*RR*T*RP**2.0D0*ROS*REC(II,J)
40      CONTINUE
50    CONTINUE

```

```

        RETURN
        END
C
C=====
C
        SUBROUTINE EFET(EFR,EFC,NR,W,REC,RER,NA)
C
C      Subrotina que calcula o fator de efetividade das reacoes e
C      dos componentes
C
        IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
        DIMENSION W(26),EFR(3),EFC(6),REC(6,26),RER(3,26)
        COMMON/CTES4/NC,NPC
        COMMON/CTES5/ROS
        COMMON/CTES8/RP
        COMMON/TTS/TS(6)
        PARAMETER(RR=8.314324D0)
        A=NA+1.0D0
C
C      Fator de efetividade das reacoes C
        DO 30 I=1,NR
            VALOR=0.0D0
            DO 50 J=1,NPC+1
                VALOR=VALOR+W(J)*RER(I,J)
50          CONTINUE
            EFR(I)=A*VALOR/RER(I,NPC+1)
        30 CONTINUE
C
C      Fator de efetividade dos componentes
C
        DO 80 II=1,NC
            VALOR=0.0D0
            DO 70 J=1,NPC+1
                VALOR=VALOR+W(J)*REC(II,J)
c              WRITE(20,*)II,J,VALOR,W(J),REC(II,J)
70          CONTINUE

```

```

      EFC(II)=A*VALOR/REC(II,NPC+1)
80  CONTINUE
      RETURN
      END
C
C=====
C
      SUBROUTINE DIFUS(PS,DE,T)
C
C      Subrotina que calcula a difusividade efetiva para cada
componente da mistura.
C
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION DAB(6,6),DM(6),YP(6),PS(6,26)
      DIMENSION DKN(6),DE(6,26),DKD(6,16)
      COMMON/CTES2/VM(6)
      COMMON/CTES4/NC,NPC
      COMMON/CTES6/VAT(6)
      COMMON/CTES7/NIDP,IDIAM
      COMMON/CATAL/PORO,TORT
      COMMON/DISTP/DIAM(16),DV(16),RM
      COMMON/DIF/IDVAR
      COMMON/EFETI/EFETI,DEFETI
C
C      Calculo das difusividades de KNUDSEN
C
      CALL DKUN(DKN,DKD,T,NC,IDIAM,NIDP,RM,DIAM,DV)
C
      J=0
100  J=J+1
      IF (IDVAR.EQ.0) J=NPC+1
C
C      Calculo da pressao total
C
      PT=0.0D0
      DO 15 I=1,NC

```

```
        PT=PT+PS(I,J)
15  CONTINUE
C
C    Calculo das composicoes
C
        DO 25 I=1,NC
            YP(I)=PS(I,J)/PT
25  CONTINUE
C
C    Normalizacao das composicoes
C
        YT=0.0D0
        DO 35 I=1,NC
            YT=YT+YP(I)
35  CONTINUE
        DO 45 I=1,NC
            YP(I)=YP(I)/YT
45  CONTINUE
C
C    Calculo das difusividades binarias
C
        CALL DIFBIN(DAB,NC,T,PT)
C
C    Calculo das difusividades multicomponente
C
        CALL DIFMUL(DM,DAB,YP,NC)
C
C    Calculo das difusividades efetivas
C
        CALL DEFET(J,DE,DM,DKN,DKD,DV,NC,IDIAM,NIDP)
C
        IF (J.LT.NPC+1) GO TO 100
        IF (IDVAR.EQ.0) THEN
            DO 150 I=1,NC
                DO 130 J=1,NPC
                    DE(I,J)=DE(I,NPC+1)
```

```

130          CONTINUE
150          CONTINUE
          END IF
          RETURN
          END

C
C=====
C
          SUBROUTINE DIFBIN(DAB,NC,T,PT)
C
C      Subrotina que calcula a difusividade binaria de um
C      componente I atraves de um componente J utilizando-se a
C      correlacao empirica de FULLER ET AL..
C
          IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
          DIMENSION DAB(6,6)
          COMMON/CTES2/VM(6)
          COMMON/CTES6/VAT(6)
          DO 55 I=1,NC
              DO 45 J=1,NC
                  IF(J.EQ.I) THEN
                      DAB(I,J)=0.0D0
                  ELSE
                      VMAB=2.0D0*(VM(I)*VM(J)/(VM(I)+VM(J)))
                      VALOR=(VAT(I)**(1.D0/3.D0)+VAT(J)**(1.D0/3.D0))**2.D0
                      DAB(I,J)=0.00143D0*T**(1.75D0)/(PT*VMAB**(.5D0)*VALOR)*.36
                  END IF
              END DO
          END DO
          CONTINUE
          CONTINUE
          RETURN
          END

C
C=====
C
          SUBROUTINE DIFMUL(DM,DAB,YP,NC)
C

```

C Subrotina que calcula a difusividade de um componente J
numa mistura gasosa multicomponente.

C

```
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION DM(6),YP(6),DAB(6,6)
```

C

```
DO 75 J=1,NC
  VALOR1=0.0D0
  DO 65 K=1,NC
    IF(K.EQ.J) GO TO 65
    VALOR1=VALOR1+YP(K)/DAB(J,K)
```

65 CONTINUE

```
DM(J)=(1.D0-YP(J))/VALOR1
```

75 CONTINUE

```
RETURN
```

```
END
```

C

C=====

C

```
SUBROUTINE DKUN(DKN,DKD,T,NC,IDIAM,NIDP,RM,DIAM,DV)
```

C

C Subrotina que calcula a difusividade de Knudsen para os
componentes da mistura.

C

```
IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
DIMENSION DKN(6),DIAM(16),DV(16),RA(16),DKD(6,16)
COMMON/CTES2/VM(6)
PARAMETER(RR=8.314324D0,PI=3.141593D0)
IF(IDIAM.EQ.0) THEN
  DO 10 I=1,NC
    DKN(I)=4.0D0/3.0D0*RM*(2.0D0*RR*T/(PI*VM(I))*1000.D0)
    &          **(.5D0)*3600.D0*1.0D-10
10 CONTINUE
END IF
IF(IDIAM.EQ.1) THEN
  DO 20 I=1,NIDP
```

```

        RA(I)=(DIAM(I)+DIAM(1+I))/4.0D0
20      CONTINUE
        SOMA=0.0D0
        RM=0.0D0
        DO 30 I=1,NIDP
            SOMA=SOMA+DV(I)
30      CONTINUE
        DO 40 I=1,NIDP
            RM=RM+RA(I)*DV(I)/SOMA
40      CONTINUE
        DO 50 I=1,NC
            DKN(I)=4.0D0/3.0D0*RM*(2.0D0*RR*T/(PI*VM(I))*1000.D0)
&          **(.5D0)*3600.D0*1.0D-10
50      CONTINUE
        END IF
        IF(IDIAM.EQ.2) THEN
            DO 60 I=1,NIDP
                RA(I)=(DIAM(I)+DIAM(1+I))/4.0D0
60      CONTINUE
            DO 80 I=1,NC
                DO 70 J=1,NIDP
                    DKD(I,J)=4.0D0/3.0D0*RA(J)*(2.0D0*RR*T/(PI*
&          VM(I))*1000.D0)**(.5D0)*3600.D0*1.0D-10
70      CONTINUE
80      CONTINUE
        END IF
        RETURN
        END

C
C=====
C
C      SUBROUTINE DEFET(J,DE,DM,DKN,DKD,DV,NC,IDIAM,NIDP)
C
C      Subrotina que calcula a difusividade efetiva.
C
C      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)

```

```

        DIMENSION DE(6,26),DM(6),DKN(6),DKD(6,16),DV(16)
        DIMENSION DA(6,26),DAM(6)
        COMMON/CATAL/PORO,TORT
        COMMON/EFETI/EFETI,DEFETI
        IF (EFETI.NE.0) THEN
        IF(IDIAM.EQ.0.OR.IDIAM.EQ.1) THEN
            DO 10 I=1,NC
                DE(I,J)=PORO/TORT*DM(I)*DKN(I)/(DKN(I)+DM(I))
10          CONTINUE
        END IF
        IF(IDIAM.EQ.2) THEN
            DO 30 I=1,NC
                DO 20 K=1,NIDP
                    DA(I,K)=DM(I)*DKD(I,K)/(DM(I)+DKD(I,K))
20          CONTINUE
30          CONTINUE
            SOMA=0.0D0
            DO 40 I=1,NIDP
                SOMA=SOMA+DV(I)
40          CONTINUE
            DO 60 I=1,NC
                VALOR=0.0D0
                DO 50 K=1,NIDP
                    VALOR=VALOR+DA(I,K)*DV(K)/SOMA
50          CONTINUE
                DAM(I)=VALOR
60          CONTINUE
            DO 70 I=1,NC
                DE(I,J)=PORO/TORT*DAM(I)
70          CONTINUE
        END IF
        ELSE
            DO 80 I=1,NC
                DE(I,J)=DEFETI
80          CONTINUE
        END IF

```

```

        RETURN
    END

C
C=====
C
        SUBROUTINE SCOEFSYM (N,IS,AMAT,BMAT,WR,ROOT)
C
C Colocacao Ortogonal em Problemas Simetricos C C ESTE ROGRAMA
C CALCULA: O VETOR DOS PONTOS DE COLOCACAO (RAIZES DO POLINOMIO), O
C VETOR W (PESOS DA QUADRATURA) A MATRIZ A (PESOS PARA DERIVADA
C PRIMEIRA), A MATRIZ B (PESOS PARA LAPLACIANO) E PARA PROBLEMAS
C SIMETRICOS DE GEOMETRIA PLANA (IS=0) CILINDRICA (IS=1) ESFERICA
C (IS=2)
C
C E' gerado um arquivo de resultados contendo as
C informacoes acima.
C
C O programa usa as subrotinas do livro de J.
C Villadsen & M.L.Michelsen - Solution of differential equation
C models by polynomial approximation, Prentice-Hall, 1978
C
        IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
        DIMENSION DIF1(26),DIF2(26),DIF3(26),ROOT(26),V1(26),V2(26)
        DIMENSION BMAT(26,26),AMAT(26,26),WW(26),WR(26)
        COMMON/COLOC/ALFA,BETA,ICONT
        IF(N.EQ.0) GO TO 1000
        S=IS
C
C Valores sugeridos para ALFA e BETA:
C
        IF(ICONT.EQ.0) THEN
            ALFA=1.D0
            BETA=(S-1.D0)/2.D0
        ENDIF
        CALL JCOBI(N,0,1,ALFA,BETA,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT)
        NT=N+1

```

```

C
C      Calculo da matriz Laplaciana e da matriz da Derivada
Primeira
C
      DO 10 I=1,NT
      CALL DFOPR(N,0,1,I,1,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,V1)
      CALL DFOPR(N,0,1,I,2,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,V2)
      DO 11 J=1,NT
      AMAT(I,J)=2.DO*V1(J)*SQRT(ROOT(I))
11    BMAT(I,J)=4.DO*(ROOT(I)*V2(J) + (S+1)/2.DO*V1(J))
10    CONTINUE
C
C      Calculo dos pesos da Quadratura Gaussiana
C
      CALL DFOPR(N,0,1,I,3,DIF1,DIF2,DIF3,ROOT,WW)
C
C      Calculo dos pesos da Quadratura de Radau
C
      CALL RADAU(N,0,1,1,0.DO,BETA,ROOT,DIF1,WR)
      DO 12 I=1,N+1
12    WR(I)=WR(I)/(S+1.DO)
1000 RETURN
      END
C
C=====
C
      SUBROUTINE IMPRIM(NR,RAIZ,PS,EFR,EFC,RER,REC,NINT,DE)

C      Subrotina que imprime os resultados obtidos.
C
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION EFR(3),EFC(6),RAIZ(26),PS(6,26),RER(3,26),REC(6,26)
      DIMENSION Z(26),PT(26),DE(6,26)
      COMMON/CTES4/NC,NPC
      COMMON/CTES8/RP
      COMMON/DIF/IDVAR

```

C

```
      DO 15 I=1,NR
        WRITE(20,60) I,EFR(I)
60     FORMAT(3X,'FATOR DE EFETIVIDADE DA REACAO',I2,':',F10.5)
15    CONTINUE
      DO 25 II=1,NC
        WRITE(20,70) II,EFC(II)
70     FORMAT(3X,'FATOR DE EFETIVIDADE DO COMPONENTE',I2,':',F10.5)
25    CONTINUE
      WRITE(20,80) NINT
80     FORMAT(/,3X,'NUMERO DE ITERACOES DO METODO DE NEWTON-RAPHSON:',I3)
```

C

```
      DO 35 I=1,NC
        PT(I)=0.0D0
35    CONTINUE
      DO 55 J=1,NPC+1
        DO 45 I=1,NC
          PT(J)=PT(J)+PS(I,J)
45    CONTINUE
55    CONTINUE
```

C

```
      DO 65 J=1,NPC+1
C      Z(J)=(RP-RAIZ(J)*RP)
      Z(J)=1-RAIZ(J)
        WRITE(30,90) Z(J),(PS(I,J),I=1,NC)
90     FORMAT(1X,F10.7,1X,6(F12.6,1X))
65    CONTINUE
```

C

```
      DO 75 J=1,NPC+1
        WRITE(40,100) Z(J),PT(J)
100     FORMAT(F10.7,1X,F10.6)
75    CONTINUE
```

C

```
      DO 85 J=1,NPC+1
        WRITE(50,110) Z(J),(RER(I,J),I=1,NR)
```

```

110     FORMAT(1X,F10.7,1X,3(F10.6,1X))
85     CONTINUE
C
      DO 95 J=1,NPC+1
          WRITE(60,120) Z(J),(REC(I,J),I=1,NC)
120     FORMAT(1X,F10.7,1X,7(F10.5,1X))
95     CONTINUE
C
C      DO 105 J=1,NPC+1
C          WRITE(70,130)
Z(J),(V(I,J),I=1,NR)
C 130     FORMAT(1X,F10.7,1X,3(F10.7,1X))
C
105     CONTINUE
C
c      WRITE(70,81)FMASSA
c 81     FORMAT(F10.4)
      IF (IDVAR.EQ.0) THEN
          WRITE(80,*) ' DIFUSIVIDADES EFETIVAS CONSTANTES '
          DO 115 I=1,NC
              WRITE(80,140) I,DE(I,NPC+1)
140     FORMAT(1X,'DE(',I2,',',J)=',F11.9)
115     CONTINUE
          ELSE
              DO 125 J=1,NPC+1
                  WRITE(80,150) Z(J),(DE(I,J),I=1,NC)
150     FORMAT(1X,F10.7,1X,6(F10.8,1X))
125     CONTINUE
          END IF
          RETURN
          END

      SUBROUTINE IMPRIMA(TOUT)

C      Subrotina que imprime os resultados obtidos.
C

```

```

      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      DIMENSION EFR(3),EFC(6),RAIZ(26),PS(6,26),RER(3,26),REC(6,26)
      DIMENSION Z(26),DE(6,26),PT(26)
      COMMON/CTES4/NC,NPC
      COMMON/CTES8/RP
      COMMON/DIF/IDVAR
      COMMON/TESTE/NR,NA,ERRO,AUM,NINT,PS
      COMMON/TR/RAIZ,EFR,EFC,RER,REC,DE
      COMMON/TT/HIMP
      NR=3
C
      WRITE(20,*) TOUT-himp
C
      WRITE(*,*) TOUT
      DO 15 I=1,NR
          WRITE(20,60) I,EFR(I)
60      FORMAT(3X,'FATOR DE EFETIVIDADE DA REACAO',I2,':',F10.5)
15      CONTINUE
      DO 25 II=1,NC
          WRITE(20,70) II,EFC(II)
70      FORMAT(3X,'FATOR DE EFETIVIDADE DO COMPONENTE',I2,':',F10.5)
25      CONTINUE
          WRITE(20,80) NINT
80      FORMAT(/,3X,'NUMERO DE ITERACOES DO METODO DE NEWTON-RAPHSON:',I3)

          DO 35 I=1,NC
              PT(I)=0.0D0
35      CONTINUE
          DO 55 J=1,NPC+1
              DO 45 I=1,NC
                  PT(J)=PT(J)+PS(I,J)
45      CONTINUE
55      CONTINUE
      WRITE(30,*) TOUT-himp
C
      DO 65 J=1,NPC+1

```

```

C      Z(J)=(RP-RAIZ(J)*RP)
      Z(J)=1-RAIZ(J)
c      DO 11 II=1,NC
c      PS(II,NPC+1)=PS(II,1)
c 11
CONTINUE
      WRITE(30,90) Z(J), (PS(I,J), I=1,NC)
90    FORMAT(1X,F10.7,1X,6(F12.6,1X))
65    CONTINUE
      WRITE(40,*) TOUT-himp

C
      DO 75 J=1,NPC+1
        WRITE(40,100) Z(J),PT(J)
100    FORMAT(F10.7,1X,F10.6)
75    CONTINUE
      WRITE(50,*) TOUT-himp
      DO 85 J=1,NPC+1
        WRITE(50,110) Z(J), (RER(I,J), I=1,NR)
110    FORMAT(1X,F10.7,1X,3(F10.6,1X))
85    CONTINUE

C
      WRITE(60,*) TOUT-himp
      DO 95 J=1,NPC+1
        WRITE(60,120) Z(J), (REC(I,J), I=1,NC)
120    FORMAT(1X,F10.7,1X,7(F10.5,1X))
95    CONTINUE

C
      WRITE(80,*) TOUT-himp
      IF (IDVAR.EQ.0) THEN
        WRITE(80,*) ' DIFUSIVIDADES EFETIVAS CONSTANTES '
        DO 115 I=1,NC
          WRITE(80,140) I,DE(I,NPC+1)
140    FORMAT(1X,'DE(',I2,',',J)=',F11.9)
115    CONTINUE
      ELSE

```

```

        DO 125 J=1,NPC+1
            WRITE(80,150) Z(J), (DE(I,J), I=1,NC)
150      FORMAT(1X,F10.7,1X,6(F10.8,1X))
125     CONTINUE
        END IF
        RETURN
        END
C
C=====
C
        SUBROUTINE IMPTEL(RAIZ,NI,PS)
C
C    Subrotina que imprime os valores calculadas em cada
iteracao na tela.
C
        IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
        DIMENSION PS(6,26),RAIZ(26),Z(26)
        COMMON/CTES4/NC,NPC
        COMMON/CTES8/RP
C
        WRITE(*,40) NI
40      FORMAT(3X,'ITERACAO : ',I3)
C
        WRITE(*,50)
50      FORMAT(6X,'Z',10X,'PCH4',8X,'PCO2',10X,'PCO',10X,'PH2O',11X,'P
&H2      ')
        DO 55 J=1,NPC+1
            Z(J)=RP-RAIZ(J)*RP
            WRITE(*,80) Z(J), (PS(I,J), I=1,NC)
80      FORMAT(1X,F10.7,4X,6(F10.6,3X))
55     CONTINUE
        RETURN
        END

```

Apêndice F

Rotinas em FORTRAN Considerando Reator com Membrana para $\eta \neq 1$

```

C*****
C
C MODELO MATEMÁTICO: SISTEMA DE EQUAÇÕES DIFERENCIAIS ORDINÁRIAS
E EQUAÇÃO ALGÉBRICA.
C
C MÉTODO NUMÉRICO : DDASSL: DERIVADA NO
TEMPO
C
C DECLARACAO DAS VARIÁVEIS
C
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z) !DECLARACAO DAS VARIÁVEIS(DUPLA PRECISAO).
      IMPLICIT INTEGER*4 (I-N)
C      CHARACTER*12 ENTRA,SAI,ARQPP,ARQVR,ARQVC,ARQEQ,ARQDE,ARQPT
C      CHARACTER *12 OUTPUT
      EXTERNAL RES, JAC
      DIMENSION Y(10),YPRIME(10),INFO(15),RWORK(250),IWORK(40)
      DIMENSION PS(6,26),RAIZ(26),W(26),REC(6,26),RER(3,26),VKE(3)
      DIMENSION EFR(3),EFC(6),DE(6,26),A(26,26),VKV(6),VKA(6),V(6)
      DIMENSION RPAR(1),IPAR(1),rtol(1),atol(1),FI(10,10),FII(10,10)
      DIMENSION PMI(10),PM(10),ALAMBDA(10),PP(6),YC(6),RHOGC(6),YCW(6)
      DIMENSION TC(6),PC(6),VC(6),ZC(6),WW(6)
      DIMENSION RHOGAC(6),PPW(6)
C
      COMMON/PAR1/NEQ,TFINAL
      COMMON TOUT
      COMMON TAUR,AMH20,TAUM,PP,PR,T,PPW
      COMMON/PARA/OMEGA,R

```

```

COMMON/PAR/TO,TWI
COMMON/PAR3/PO,RHOS,RHOB
COMMON/PAR4/DELTAH1
COMMON/PAR5/DELTAH2,DELTAH3,DP,DTI,DTE,G,EPSILON,EPSILONB,BETAL
COMMON/PAR6/GAMA,CS,FOCH4,FOCO2,FOH2O,FOH2,FON2
COMMON/PAR7/NCOMP,PM
COMMON/CTES1/AKA(6),AKV(3),E(3),HA(6)
COMMON/CTES2/VM(6)
COMMON/CTES4/NC,NPC
COMMON/CTES5/ROS
COMMON/CTES6/VAT(6)
COMMON/CTES7/NIDP,IDIAM
COMMON/CTES8/RP
COMMON/COLOC/ALFA,BETA,ICONT
COMMON/CATAL/PORO,TORT
COMMON/DISTP/DIAM(16),DV(16),RM
COMMON/DIF/IDVAR
COMMON/TTS/TS(6)
COMMON/EFETI/EFETI,DEFETI
COMMON/CRIT/TC,PC,VC,ZC,WW
COMMON/TESTE/NR,NA,ERRO,AUM,NINT,PS
COMMON/TT/HIMP
COMMON/PU/FN2
COMMON/DH1/ deltaA1,deltaB1,deltaC1,deltaD1
COMMON/DH2/ deltaA2,deltaB2,deltaC2,deltaD2
COMMON/DH3/ deltaA3,deltaB3,deltaC3,deltaD3
COMMON/TEF/TOP
COMMON/TR/RAIZ,EFR,EFC,RER,REC,DE
C      Leitura dos dados de entrada.
C
C      WRITE(*,*)' NOME DO
ARQUIVO DE DADOS '
C      READ(*,10)ENTRA
C      10 FORMAT(A)
C
c

```

```
WRITE(*,*)'DECLARE NOME DE ARQUIVO DE RESULTADOS'
c      READ(*,1)
OUTPUT
c      10      FORMAT(A)
C
      OPEN(10,FILE='XU.DAT',STATUS='OLD')
      OPEN(15,FILE='COMP_1043',STATUS='UNKNOWN')
      OPEN(18,FILE='TAXA',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE FATORES DE EFETIVIDADE '
C
      READ(*,10)SAI
      OPEN(UNIT=20,FILE='EFET',STATUS='UNKNOWN')
C
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE PRESSAO PARCIAL '
C
      READ(*,10) ARQPP
      OPEN(UNIT=30,FILE='ARQPP',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*) ' NOME DO ARQUIVO DE PRESSAO TOTAL '
C
      READ(*,10) ARQPT      '
      OPEN(UNIT=40,FILE='ARQPT',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE VELOCIDADE DAS REACOES '
C      READ(*,10) ARQVR
      OPEN(UNIT=50,FILE='ARQVR',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*)' NOME DO ARQUIVO DE VELOCIDADE DOS
COMPONENTES '
C      READ(*,10) ARQVC
      OPEN(UNIT=60,FILE='ARQVC',STATUS='UNKNOWN')
C      WRITE(*,*) ' NOME DO ARQUIVO DE BALANCO DE MASSA '
C
      READ(*,10) ARQEQ
      OPEN(UNIT=70,FILE='ARQEQ',STATUS='UNKNOWN')
c      WRITE(*,*) ' NOME DO ARQUIVO DE DIFUSIVIDADES '
c
      READ(*,10) ARQDE
      OPEN(UNIT=80,FILE='ARQDE',STATUS='UNKNOWN')
```

```
C
C   LEITURA DAS CONDIÇÕES INICIAIS
C
      NCOMP=6
      NEQ =10
C
C   LEITURA DOS PARÂMETROS PARA INTEGRAÇÃO
C
c      READ(10,*)
TINIC,HIMP,TFINAL
c      READ(10,*) (INFO(I),I=1,15)
      tinic=0.D0
      Himp=1.d-2
C
      Tfinal=12.D0
      do i=1,15
      info(i)=0
      enddo
C
C   OPÇÃO :  INFO(2) = 0 -> ATOL E RTOL ESCALARES;
C
INFO(2) = 1 -> VETORES.
C
READ(2,*)(ATOL(I),I=1,NEQ),(RTOL(I),I=1,NEQ)
C
c      READ(10,*)
ATOL(1),RTOL(1)
      ATOL(1)=1.d-8
      RTOL(1)=1.d-8
C
C
      READ(10,*)OMEGA,R,TO
      READ(10,*)PO,RHOS,RHOB,DELTAH1
      READ(10,*)DELTAH2,DELTAH3,DPE,DPI,AH,DTI,DTE,G,BETAL
      READ(10,*)GAMA,CS,FOCH4,F0CO2,F0H2O,F0H2,FON2
      READ(10,*)(PM(I),I=1,NCOMP)
```

C

C 1. Leitura dos parametros do modelo e dos metodos
numericos.

C

```

      READ(10,*)NC,NR
      READ(10,*)NPC,NA
      READ(10,*)ALFA,BETA
      READ(10,*)ERRO,NINT,AUM
      READ(10,*)IDIAM,ICONT,IDVAR

```

C

C 2. Leitura das constantes cineticas (Xu e Froment).

C

```

      READ(10,*) (AKV(K),E(K),K=1,NR)
      READ(10,*) (AKA(I),HA(I),I=1,NC)

```

C

C 3. Leitura dos dados fisicos.

C

```

      READ(10,*) (PS(I,NPC+1),I=1,NC)
      DO 86 I=1,NC+1
      READ(10,*)TC(I),PC(I),VC(I),ZC(I),WW(I)
86 CONTINUE
      READ(10,*) (VAT(I),I=1,NC)
      READ(10,*) (VM(I),I=1,NC+1)
      READ(10,*) PORO,TORT,(TS(I),I=1,NC)
      READ(10,*) EFETI,DEFETI
      READ(10,*)ROS,RP
      IF(IDIAM.EQ.0) THEN
        READ(10,*) NIDP,RM
      ELSE
        READ(10,*) NIDP
        READ(10,*) (DIAM(I),I=1,NIDP+1)
        READ(10,*) (DV(I),I=1,NIDP)
      END IF
      READ(10,*) deltaA1,deltaB1,deltaC1,deltaD1
      READ(10,*) deltaA2,deltaB2,deltaC2,deltaD2
      READ(10,*) deltaA3,deltaB3,deltaC3,deltaD3

```

```

      READ(10,*) TOP
C      4. Chute inicial do perfil de pressao parcial dos
componentes no interior da particula catalitica.
C
      DO 25 II=1,NC
          DO 15 J=1,NPC
              PS(II,J)=PS(II,NPC+1)
15      CONTINUE
25 CONTINUE

C
C*****
C      CONDIÇÕES INICIAIS PARA A RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
C*****
      Y(1)=F0CH4
      Y(2)=F0CO2
      Y(3)=0.00D0
      Y(4)=F0H2O
      Y(5)=F0H2
      Y(6)=0.D0
      Y(7)=793.15D0
      Y(8)=1043.d0
      Y(9)=29.D0
      Y(10)=5.D0
C
      LRW = 40 + 9*NEQ + NEQ**2
      LIW = 20 + NEQ
C
C      INICIALIZA CÁLCULOS
C
C*****
c      DECLARAÇÃO DAS VARIÁVEIS
C*****
      FCH4=Y(1)
      FCO2=Y(2)
      FCO =Y(3)

```

```
FH20=Y(4)
  FH2=Y(5)
FH2W=Y(6)
T=Y(7)
TWI=Y(8)
PT=Y(9)
PW=Y(10)
C
C      CÁLCULO DA EFETIVIDADE
CALL NEWRAP(PS,T,NR,NA,ERRO,NINT,AUM,REC,RAIZ,W,RER,DE,A,VKE)
C
CALL EFET(EFR,EFC,NR,W,REC,RER,NA)
C
  write(20,*)TINIC
CALL IMPRIM(NR,RAIZ,PS,EFR,EFC,RER,REC,NINT,DE)
C
FOT=(FOCH4+FOCO2+FOH20+FOH2+FON2)
C
FT=FCH4+FCO2+FCO+FH20+FH2+FON2
FN2=1.5D0
C
YC(1)=FCH4/FOT
YC(2)=FCO2/FOT
YC(3)=FCO/FOT
YC(4)=FH20/FOT
YC(5)=FH2/FOT
YC(6)=FON2/FOT
C
YCW(1)=FN2/(FN2+FH2W)
YCW(2)=FH2W/(FN2+FH2W)
C
ytotat=YC(1)+YC(2)+YC(3)+YC(4)+YC(5)+YC(6)
FTW=FH2W+FN2
C
DO 13 I=1,NCOMP
  PP(I)=YC(I)*PT
```

13 CONTINUE

DO 14 I=1,2

PPW(I)=YCW(I)*PT

14 CONTINUE

TOUT=HIMP

C*****

C CALCULO DAS CAPACIDADES CALORÍFICAS

C*****

CPCH4=42.6736172-0.0905374407*T+0.000321091466*T**2-3.15106923E-07

& *T**3+1.35886260E-10*T**4-2.20520904E-14*T**5

CPCO2=15.9522786+0.0975281129*T-0.000112182742*T**2+7.67279908E-08

& *T**3-2.80198325E-11*T**4+4.14707917E-15*T**5

CPCO=36.0225798-0.0465318794*T+0.000108803967*T**2-1.01512104E-07

& *T**3+4.35185799E-11*T**4-7.07187576E-15*T**5

CPH2O=37.7853859-0.0323168439*T+0.000082730894*T**2-7.07613718E-08

& *T**3+2.83806347E-11*T**4-4.41167879E-15*T**5

CPH2=13.9867154+0.0867323714*T-0.000181899518*T**2+1.77334589E-07

& *T**3-7.94413084E-11*T**4+1.33489160E-14*T**5

CPN2=21.2911083+0.0396443832*T-0.0000745900679*T**2+7.60488847E-08

& *T**3-3.62401269E-11*T**4+6.41996480E-15*T**5

CP_MIST=CPCH4*YC(1)/PM(1)+CPCO2*YC(2)/PM(2)+CPCO*YC(3)/PM(3)

& + CPH2O*YC(4)/PM(4)+CPH2*YC(5)/PM(5)+ CPN2*YC(6)/PM(6)

CPW=CPH2*YCW(2)/PM(5)+CPN2*YCW(1)/PM(6)

C

C*****

C CALCULO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA NO MEIO REACIONAL

C*****

C

PMI(1)=1.48301183E-07*T**(0.759124739)

PMI(2)=1.24544353E-07*T**(0.842120662)

PMI(3)=3.88891518E-07*T**(0.669758824)

PMI(4)=2.60850551E-08*T**(1.04757715)

```

PMI(5)=1.65699987E-07*T**(0.69916331)
PMI(6)=3.65200267E-07*T**(0.682026666)
DO I=1,NCOMP
  DO J=1,NCOMP
    FI(I,J)=((1+((PMI(I)/PMI(J))**(1/2)*(PM(J)/PM(I))**(1/4))**2)
    &      /(8**(1/2)*(1+PM(I)/PM(J))**(0.5D0))
  END DO
END DO
aa=(YC(1)*PMI(1)/(YC(1)*fi(1,1)+YC(2)*fi(1,2)+YC(3)*fi(1,3)
& +YC(4)*fi(1,4)+YC(5)*fi(1,5)+YC(6)*fi(1,6)))
ab=(YC(2)*PMI(2)/(YC(1)*fi(2,1)+YC(2)*fi(2,2)+YC(3)*fi(2,3)
& +YC(4)*fi(2,4)+YC(5)*fi(2,5)+YC(6)*fi(2,6)))
ac=(YC(3)*PMI(3)/(YC(1)*fi(3,1)+YC(2)*fi(3,2)+YC(3)*fi(3,3)
& +YC(4)*fi(3,4)+YC(5)*fi(3,5)+YC(6)*fi(3,6)))
ad=(YC(4)*PMI(4)/(YC(1)*fi(4,1)+YC(2)*fi(4,2)+YC(3)*fi(4,3)
& +YC(4)*fi(4,4)+YC(5)*fi(4,5)+YC(6)*fi(4,6)))
ae=(YC(5)*PMI(5)/(YC(1)*fi(5,1)+YC(2)*fi(5,2)+YC(3)*fi(5,3)
& +YC(4)*fi(5,4)+YC(5)*fi(5,5)+YC(6)*fi(5,6)))
af=(YC(6)*PMI(6)/(YC(1)*fi(6,1)+YC(2)*fi(6,2)+YC(3)*fi(6,3)
& +YC(4)*fi(6,4)+YC(5)*fi(6,5)+YC(6)*fi(6,6)))
VISC_MIST=(aa+ab+ac+ad+ae+af)
C
C*****
c    CALCULO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA NO ANULO
C*****
PMI(5)=1.65699987E-07*TWI**(0.69916331)
PMI(6)=3.65200267E-07*TWI**(0.682026666)
DO I=5,6
  DO J=5,6
    FI(I,J)=((1+((PMI(I)/PMI(J))**(1/2)*(PM(J)/PM(I))**(1/4))**2)
    &      /(8**(1/2)*(1+PM(I)/PM(J))**(0.5D0))
  END DO
END DO
ae=(YC(5)*PMI(5)/(YC(5)*fi(5,5)+YC(6)*fi(5,6)))
af=(YC(6)*PMI(6)/(YC(5)*fi(6,5)+YC(6)*fi(6,6)))
VISC_MISTW=(ae+af)

```

C

C*****

C CALCULO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA

C*****

ALAMBDA(1)=0.000019366274*T**(1.31154534)

ALAMBDA(2)=0.0000196904417*T**(1.18381258)

ALAMBDA(3)=0.000241229929*T**(0.812893104)

ALAMBDA(4)=0.00000813978028*T**(1.35604702)

ALAMBDA(5)=0.00269818536*T**(0.733184232)

ALAMBDA(6)=0.000319949863*T**(0.77000392)

DO I=1,NCOMP

DO J=1,NCOMP

FII(I,J)=((1+((ALAMBDA(I)/ALAMBDA(J))**(1/2)

& *(PM(J)/PM(I))**(1/4))**2)/(8**(1/2)*(1+PM(I)/PM(J))**0.5D0)

END DO

END DO

C

ALA=(YC(1)*ALAMBDA(1)/(YC(1)*FII(1,1)+YC(2)*FII(1,2)

& +YC(3)*FII(1,3)+YC(4)*FII(1,4)+YC(5)*FII(1,5)+YC(6)*FII(1,6)))

ALE=(YC(2)*ALAMBDA(2)/(YC(1)*FII(2,1)+YC(2)*FII(2,2)

& +YC(3)*FII(2,3)+YC(4)*FII(2,4)+YC(5)*FII(2,5)+YC(6)*FII(2,6)))

ALI=(YC(3)*ALAMBDA(3)/(YC(1)*FII(3,1)+YC(2)*FII(3,2)

& +YC(3)*FII(3,3)+YC(4)*FII(3,4)+YC(5)*FII(3,5)+YC(6)*FII(3,6)))

ALO=(YC(4)*ALAMBDA(4)/(YC(1)*FII(4,1)+YC(2)*FII(4,2)

& +YC(3)*FII(4,3)+YC(4)*FII(4,4)+YC(5)*FII(4,5)+YC(6)*FII(4,6)))

ALU=(YC(5)*ALAMBDA(5)/(YC(1)*FII(5,1)+YC(2)*FII(5,2)

& +YC(3)*FII(5,3)+YC(4)*FII(5,4)+YC(5)*FII(5,5)+YC(6)*FII(5,6)))

ALN=(YC(6)*ALAMBDA(6)/(YC(1)*FII(6,1)+YC(2)*FII(6,2)

& +YC(3)*FII(6,3)+YC(4)*FII(6,4)+YC(5)*FII(6,5)+YC(6)*FII(6,6)))

ALAMBDAG=ALA+ALE+ALI+ALO+ALU+ALN

C

C*****

C CALCULO DA DENSIDADE DA MISTURA

C*****

CALL VOLU(PT,V,T,YC,PP)

SOMA=0.DO

```

DO 90 J=1,NCOMP
  RHOGC(J)=1/V(J)
  SOMA=SOMA+RHOGC(J)*YC(J)
90 CONTINUE
  RHOG=SOMA
C*****
c    CALCULO DA DENSIDADE NO ANULO
C*****
  CALL VOLU(PT,V,T,YCW,PPW)
  SOMA1=0.D0
  DO 91 J=1,2
    RHOGAC(J)=1/V(J)
    SOMA1=SOMA1+RHOGAC(J)*YCW(J)
  91 CONTINUE
  RHOGA=SOMA1
C
C*****
C    CALCULO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL
C*****
C
  DP=(1.5*AH/DPE)**(1/3)*(1-(2*DPI*AH*(2*AH+DPE-DPI)/(DPI+DPE)))*DPE
  DTI2=1.5D-1
  RG=0.08206D0
  A0=(3.1415D0/4)*(DTI2**2-DTE**2)
  A1=(3.1415D0/4)*(DTI**2)
c    US0=(1000.D0/3600.D0)*(FOT/OMEGA)*(R*T0)/(10**5*P0)
C
US=(US0*(P0/PT)*(T/T0)*((FOT+2.D0*F0CH4*XCH4)/(FOT)))
  US=(FT*RG*T/(A1*PT))/3600.d0
  UW=((FH2W+FN2)*RG*TWI/(A0*PW))/3600.d0
C
  DC=4*A0/(3.1415D0*(DTI2-DTE))
C*****
c    CÁLCULO DO FATOR DE ATRITO NO MEIO REACIONAL
C*****
  RE=((RHOG*DP*US)/VISC_MIST)

```

```

PR=(CP_MIST*VISC_MIST)/ALAMBDAG
EPSILON=0.38+0.073*(1+(((DTI/DP)-2)**2)/(DTI/DP)**2)
C      FF=6.8D1*((1-EPSILON)**1.2)*(RE**(-0.2D0))/EPSILON**2
      FF=(1-EPSILON)/((EPSILON)**3)*(1.75+(150.D0*(1-EPSILON))/RE)
C      FF=(1-EPSILON)/(EPSILON)*((1.74+150.D0*(1-EPSILON))/RE) C
C*****
c      CÁLCULO DO FATOR DE ATRITO NO ANULO
C*****
      REW= ((RHOGA*DC*UW)/VISC_MISTW)
      EPS=DC*1.3d0
      AA=(2.457D0*DLOG(1./((7/REW)**0.9+(EPS/DC)/3.7D0)))*16
      BB=(37530/REW)**16
      FFW=8*((8/REW)**12+1./((AA+BB)**1.5))*1./12)
c
C*****
c      CALCULO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR,
      [kJ/(m^2 S K)] ]
C*****
c
      EPSILONb=EPSILON
      ALPHARS=0.000227D0*(CS/2-CS)*(T/100)**3
      ALPHARV=(0.000227D0/(1+(EPSILON/(2*(1-EPSILON)))*(1-CS/CS)))
      & *(T/100)**3.D0
      ALAMBDAT=10.738D0+0.0242D0*TWI
      ALAMBDASB=624.4D0*(T**(-0.6908D0))
      ALAMBDAS=(1-EPSILONb)*ALAMBDASB
      ALAMBDAST=10.738+0.0242*TWI
      FI1=DEXP(-0.0022D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(3)
      & +0.0468D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(2)
      & +0.4862D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)-0.527D0)
      FI2=DEXP(-0.003D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(3)
      & +0.0723D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(2)
      & +0.79451D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)-0.6216D0)
      FIA=(FI2+((FI1-FI2)*((EPSILON-0.26D0)/(0.476D0-0.26D0))))
      ALAMBDAOER=ALAMBDAG*(EPSILONb*(1+BETAL*DP*(ALPHARV/ALAMBDAG))
      & +(BETAL*(1.D0-EPSILONb)))/((1.D0/((1.D0/FIA)+(ALPHARV

```

```

& *(DP/ALAMBDAG))))+(GAMA*(ALAMBDAG/ALAMBDAS))))
ALPHAOW=((10.21D0)/((DTI)**(4/3)))*ALAMBD AOER
ALAMBDAER=ALAMBD AOER+(0.14D0*ALAMBDAG*RE*PR)
ALPHAW=ALPHAOW+(0.033D0*RE*PR*(ALAMBDAG/DP))
ALPHA=((8.D0*ALAMBDAER*ALPHAW)/((8.D0*ALAMBDAER)+(ALPHAW*DTI)))
U=(1.D0/((DTI/(2*ALAMBDAST))*DLOG(DTE/DTI)+(1./ALPHA)))/3.6
C*****
C      calculo de deltaH
C
      TAL=T/TOP
C
      deltah1T=DELTAH1+R*(DELTA A1*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB1/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC1/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD1/TOP)*((TAL-1)/TAL))
      deltah2T=DELTAH2+R*(DELTA A2*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB2/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC2/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD2/TOP)*((TAL-1)/TAL))
      deltah3T=DELTAH3+R*(DELTA A3*TOP*(TAL-1)
& + (DELTAB3/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC3/3)*TOP**3*(TAL**3-1)
% + (DELTAD3/TOP)*((TAL-1)/TAL))
C*****
C      PARAMETROS CINÉTICOS DAS REAÇÕES I,II,III
C*****
C
C      Calculo das constantes de velocidade
C
      DO 10 I=1,NR
          VKV(I)=AKV(I)*DEXP(-E(I)/(R*T)*1000.D0)
10 CONTINUE
C
C      Calculo das constantes de equilibrio
C
      VKE(1)=7.846D12*DEXP((-220.2*1000.D0)/(R*T))
      VKE(2)=1.412D-2*DEXP((37.72*1000.D0)/(R*T))
      VKE(3)=1.11D11*DEXP((-182.4*1000.D0)/(R*T))
C

```

```

C      Calculo das constantes de adsorcao
C
      DO 30 J=1,NC
          VKA(J)=AKA(J)*DEXP(-HA(J)/(R*T)*1000.D0)
      30 CONTINUE
C*****
c      EQUAÇÕES DA TAXA
C*****
      DEN=1+(VKA(3)*PP(3))+(VKA(5)*PP(5))+(VKA(1)*PP(1))
      & +(VKA(4)*PP(4)/PP(5))
      R1=(VKV(1)/PP(5)**2.5)*((PP(1)*PP(4)-(PP(5)**3*PP(3)/VKE(1)))
      & /DEN**2)
      R2=(VKV(2)/PP(5))*((PP(3)*PP(4)-(PP(5)*PP(2)/VKE(2)))/DEN**2)
      R3=(VKV(3)/PP(5)**3.5)*((PP(1)*PP(4)**2-(PP(5)**4*PP(2)
      & /VKE(3)))/DEN**2)
C
C*****
C      EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
C*****
C
C      BET=500.D0
      BET=144000.D0
      A0=(3.1415D0/4)*(DTE**2-DTI**2)
      DC=4*A0/(3.1415D0*(DTI2-DTE))
C
C      DO I=1,3
C      EFR(I)=1.D0
C      END DO
C
C      CÁLCULO DAS
DERIVADAS
      yprime(1)=OMEGA*RHOB*(-EFR(1)*R1-EFR(3)*R3)
      yprime(2)=OMEGA*RHOB*(EFR(2)*R2+EFR(3)*R3)
      yprime(3)=OMEGA*RHOB*(EFR(1)*R1-EFR(2)*R2)
      yprime(4)=OMEGA*RHOB*(-EFR(1)*R1-EFR(2)*R2-2*EFR(3)*R3)
      yprime(5)=OMEGA*RHOB*(3*EFR(1)*R1+EFR(2)*R2+4*EFR(3)*R3)

```

```

& -DTI*BET*(FH2*PT/(RG*FT*T)-FH2W*PW/(RG*FTW*TWI))
YPRIME(6)= DTI*BET*(FH2*PT/(RG*FT*T)-FH2W*PW/(RG*FTW*TWI))
yprime(7)=(1.DO/(CP_MIST*RHOG*US))*( (RHOB*(-1.*DELTAH1T)*R1/3600.
& *EFR(1))+(RHOB*(-1.*DELTAH2T)*R2/3600.*EFR(2))
& +(RHOB*(-1.*DELTAH3T)
& *R3/3600.*EFR(3))-4*(U/DTI)*(T-TWI))
YPRIME(8)=4*U*(T-TWI)/(RHOGA*CPW*UW*DTI)
yprime(9)=(-FF*RHOG*1.D-5*US**2/DP)
yprime(10)=(-FFW*RHOGA*1.D-5*UW**2)/(2*DC)

C
C INÍCIO DO LOOP PARA CALCULAR EM VÁRIOS TEMPOS
C
CALL OUTP(Tinic,Y)
ICONT = 0

C
DO WHILE (TOUT.LE.(TFINAL))
111 CALL DDSSL (RES, NEQ, TINIC, Y, YPRIME, TOUT, INFO,
RTOL,
&ATOL, IDID, RWORK, LRW, IWORK, LIW, RPAR, IPAR, JAC)
IF(IDID.EQ.-1) THEN
WRITE(*,*) IDID
INFO(1) = 1
ICONT = ICONT + 1
IF (ICONT.GT.1000000000) THEN
WRITE(*,*) 'MAIS DE 5D11 ITERACOES!'
STOP
END IF
GO TO 111
END IF
CALL OUTP(TOUT,Y)
TOUT = TOUT + HIMP
CALL IMPRIMA(TOUT)
END DO

C
STOP

```

```

END
C*****
C
      SUBROUTINE RES(TAU,Y,YPRIME,DELTA,IRES,*,*)
C
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z) !DECLARACAO DAS VARIAVEIS(DUPLA PRECISAO).
      IMPLICIT INTEGER*4 (I-N)
      DIMENSION Y(10),DELTA(10),YPRIME(10),VKA(6),VKV(6),RHOGC(6),YCW(6)
      DIMENSION EFR(3),EFC(6),DE(6,26),A(26,26),PP(6),YC(6),V(6),YP(6)
      DIMENSION PS(6,26),RAIZ(26),W(26),REC(6,26),RER(3,26),VKE(3)
      DIMENSION RHOGAC(6),PPW(6)
      COMMON/CTES1/AKA(6),AKV(3),E(3),HA(6)
      COMMON/PAR1/NEQ,TFINAL
      COMMON TOUT
      COMMON TAUR,AMH20,TAUM,PP,PR,T,PPW
      COMMON /PAR/OMEGA,R
      COMMON /PAR/TO,TWI
      COMMON /PAR3/PO,RHOS,RHOB
      COMMON /PAR4/DELTAH1
      COMMON /PAR5/DELTAH2,DELTAH3,DP,DTI,DTE,G,EPSILON,EPSILONB,BETAL
      COMMON /PAR6/GAMA,CS,FOCH4,FOCO2,FOH2O,FOH2,FON2
      DIMENSION FI(10,10),FII(10,10)
      DIMENSION PMI(10),PM(10),ALAMBDA(10)
      COMMON /PAR7/NCOMP,PM
      COMMON/CTES4/NC,NPC
      COMMON/TESTE/NR,NA,ERRO,AUM,NINT,PS
      COMMON/TR/RAIZ,EFR,EFC,RER,REC,DE
      COMMON/RR/R1,R2,R3
      COMMON/PU/FN2
      COMMON/DH1/ deltaA1,deltaB1,deltaC1,deltaD1
      COMMON/DH2/ deltaA2,deltaB2,deltaC2,deltaD2
      COMMON/DH3/ deltaA3,deltaB3,deltaC3,deltaD3
      COMMON/TEF/TOP
C
      IRES = 0.0
C

```

```

      FCH4=Y(1)
      FC02=Y(2)
      FC0 =Y(3)
      FH20=Y(4)
      FH2=Y(5)
      FH2W=Y(6)
      T=Y(7)
      TWI=Y(8)
      PT=Y(9)
      PW=Y(10)
C
      FOT=(F0CH4+F0C02+F0H20+F0H2+F0N2)
      FOPT=(F0CH4+F0C02+F0H20+F0H2)
C
      FT=FCH4+FC02+FC0+FH20+FH2+F0N2
C
      YC(1)=FCH4/FOT
      YC(2)=FC02/FOT
      YC(3)=FC0/FOT
      YC(4)=FH20/FOT
      YC(5)=FH2/FOT
      YC(6)=F0N2/FOT
C
      YP(1)=FCH4/FOPT
      YP(2)=FC02/FOPT
      YP(3)=FC0/FOPT
      YP(4)=FH20/FOPT
      YP(5)=FH2/FOPT
C
      YCW(1)=FN2/(FN2+FH2W)
      YCW(2)=FH2W/(FN2+FH2W)
      ytotal=YC(1)+YC(2)+YC(3)+YC(4)+YC(5)+YC(6)
      FTW=FH2W+FN2
C
      DO 13 I=1, NCOMP
      PP(I)=YC(I)*PT

```

```

13  CONTINUE
    DO 14 I=1,2
        PPW(I)=YCW(I)*PT
14  CONTINUE

C*****
c    CALCULO DAS CAPACIDADES CALORÍFICAS
C*****
    CPCH4=42.6736172-0.0905374407*T+0.000321091466*T**2-3.15106923E-07
    & *T**3+1.35886260E-10*T**4-2.20520904E-14*T**5
    CPC02=15.9522786+0.0975281129*T-0.000112182742*T**2+7.67279908E-08
    & *T**3-2.80198325E-11*T**4+4.14707917E-15*T**5
    CPC0=36.0225798-0.0465318794*T+0.000108803967*T**2-1.01512104E-07
    & *T**3+4.35185799E-11*T**4-7.07187576E-15*T**5
    CPH20=37.7853859-0.0323168439*T+0.000082730894*T**2-7.07613718E-08
    & *T**3+2.83806347E-11*T**4-4.41167879E-15*T**5
    CPH2=13.9867154+0.0867323714*T-0.000181899518*T**2+1.77334589E-07
    & *T**3-7.94413084E-11*T**4+1.33489160E-14*T**5
    CPN2=21.2911083+0.0396443832*T-0.0000745900679*T**2+7.60488847E-08
    & *T**3-3.62401269E-11*T**4+6.41996480E-15*T**5
    CP_MIST=CPCH4*YC(1)/PM(1)+CPC02*YC(2)/PM(2)+CPC0*YC(3)/PM(3)
    & + CPH20*YC(4)/PM(4)+CPH2*YC(5)/PM(5)+ CPN2*YC(6)/PM(6)
    CPW=CPH2*YCW(2)/PM(5)+CPN2*YCW(1)/PM(6)
c
C*****
c    CALCULO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA NO MEIO REACIONAL
C*****
c
    PMI(1)=1.48301183E-07*T**(0.759124739)
    PMI(2)=1.24544353E-07*T**(0.842120662)
    PMI(3)=3.88891518E-07*T**(0.669758824)
    PMI(4)=2.60850551E-08*T**(1.04757715)
    PMI(5)=1.65699987E-07*T**(0.69916331)
    PMI(6)=3.65200267E-07*T**(0.682026666)
    DO I=1,NCOMP
        DO J=1,NCOMP

```

```

        FI(I,J)=((1+((PMI(I)/PMI(J))**(1/2)*(PM(J)/PM(I))**(1/4)))**2)
&          /(8**(1/2)*(1+PM(I)/PM(J))**(0.5D0))
        END DO
    END DO
    aa=(YC(1)*PMI(1)/(YC(1)*fi(1,1)+YC(2)*fi(1,2)+YC(3)*fi(1,3)
& +YC(4)*fi(1,4)+YC(5)*fi(1,5)+YC(6)*fi(1,6)))
    ab=(YC(2)*PMI(2)/(YC(1)*fi(2,1)+YC(2)*fi(2,2)+YC(3)*fi(2,3)
& +YC(4)*fi(2,4)+YC(5)*fi(2,5)+YC(6)*fi(2,6)))
    ac=(YC(3)*PMI(3)/(YC(1)*fi(3,1)+YC(2)*fi(3,2)+YC(3)*fi(3,3)
& +YC(4)*fi(3,4)+YC(5)*fi(3,5)+YC(6)*fi(3,6)))
    ad=(YC(4)*PMI(4)/(YC(1)*fi(4,1)+YC(2)*fi(4,2)+YC(3)*fi(4,3)
& +YC(4)*fi(4,4)+YC(5)*fi(4,5)+YC(6)*fi(4,6)))
    ae=(YC(5)*PMI(5)/(YC(1)*fi(5,1)+YC(2)*fi(5,2)+YC(3)*fi(5,3)
& +YC(4)*fi(5,4)+YC(5)*fi(5,5)+YC(6)*fi(5,6)))
    af=(YC(6)*PMI(6)/(YC(1)*fi(6,1)+YC(2)*fi(6,2)+YC(3)*fi(6,3)
& +YC(4)*fi(6,4)+YC(5)*fi(6,5)+YC(6)*fi(6,6)))
    VISC_MIST=(aa+ab+ac+ad+ae+af)
C*****
c    CALCULO DA VISCOSIDADE CINEMÁTICA NO ANULO
C*****
    PMI(5)=1.65699987E-07*TWI**(0.69916331)
    PMI(6)=3.65200267E-07*TWI**(0.68202666)
    DO I=5,6
        DO J=5,6
            FI(I,J)=((1+((PMI(I)/PMI(J))**(1/2)*(PM(J)/PM(I))**(1/4)))**2)
&          /(8**(1/2)*(1+PM(I)/PM(J))**(0.5D0))
        END DO
    END DO
    ae=(YC(5)*PMI(5)/(YC(5)*fi(5,5)+YC(6)*fi(5,6)))
    af=(YC(6)*PMI(6)/(YC(5)*fi(6,5)+YC(6)*fi(6,6)))
    VISC_MISTW=(ae+af)
C
C*****
c    CALCULO DA CONDUTIVIDADE TÉRMICA
C*****
C

```

```

ALAMBDA(1)=0.000019366274*T**(1.31154534)
ALAMBDA(2)=0.0000196904417*T**(1.18381258)
ALAMBDA(3)=0.000241229929*T**(0.812893104)
ALAMBDA(4)=0.00000813978028*T**(1.35604702)
ALAMBDA(5)=0.00269818536*T**(0.733184232)
ALAMBDA(6)=0.000319949863*T**(0.77000392)
DO I=1,NCOMP
  DO J=1,NCOMP
    FII(I,J)=((1+((ALAMBDA(I)/ALAMBDA(J))**(1/2)
    & *(PM(J)/PM(I))**(1/4))**2)/(8**(1/2)*(1+PM(I)/PM(J))**0.5D0)
  END DO
END DO

```

C

```

ALA=(YC(1)*ALAMBDA(1)/(YC(1)*FII(1,1)+YC(2)*FII(1,2)
& +YC(3)*FII(1,3)+YC(4)*FII(1,4)+YC(5)*FII(1,5)+YC(6)*FII(1,6)))
ALE=(YC(2)*ALAMBDA(2)/(YC(1)*FII(2,1)+YC(2)*FII(2,2)
& +YC(3)*FII(2,3)+YC(4)*FII(2,4)+YC(5)*FII(2,5)+YC(6)*FII(2,6)))
ALI=(YC(3)*ALAMBDA(3)/(YC(1)*FII(3,1)+YC(2)*FII(3,2)
& +YC(3)*FII(3,3)+YC(4)*FII(3,4)+YC(5)*FII(3,5)+YC(6)*FII(3,6)))
ALO=(YC(4)*ALAMBDA(4)/(YC(1)*FII(4,1)+YC(2)*FII(4,2)
& +YC(3)*FII(4,3)+YC(4)*FII(4,4)+YC(5)*FII(4,5)+YC(6)*FII(4,6)))
ALU=(YC(5)*ALAMBDA(5)/(YC(1)*FII(5,1)+YC(2)*FII(5,2)
& +YC(3)*FII(5,3)+YC(4)*FII(5,4)+YC(5)*FII(5,5)+YC(6)*FII(5,6)))
ALN=(YC(6)*ALAMBDA(6)/(YC(1)*FII(6,1)+YC(2)*FII(6,2)
& +YC(3)*FII(6,3)+YC(4)*FII(6,4)+YC(5)*FII(6,5)+YC(6)*FII(6,6)))
ALAMBDAG=ALA+ALE+ALI+ALO+ALU+ALN

```

C

C*****

c CALCULO DA DENSIDADE DA MISTURA NO MEIO REACIONAL

C*****

```

CALL VOLU(PT,V,T,YC,PP)
SOMA=0.DO
DO 90 J=1,NCOMP
  RHOGC(J)=1/V(J)
  SOMA=SOMA+RHOGC(J)*YC(J)
90 CONTINUE

```

```

      RHOG=SOMA
C*****
c      CALCULO DA DENSIDADE NO ANULO
C*****
      CALL VOLU(PT,V,T,YCW,PPW)
      SOMA=0.DO
      DO 91 J=1,2
      RHOGAC(J)=1/V(J)
      SOMA=SOMA+RHOGAC(J)*YCW(J)
      91 CONTINUE
      RHOGA=SOMA
c
C*****
c      CALCULO DA VELOCIDADE SUPERFICIAL
C*****
C
      DTI2=1.5D-1
      RG=0.08206D0
      A0=(3.1415D0/4)*(DTI2**2-DTE**2)
      A1= (3.1415D0/4)*(DTI**2)
      DC=4*A0/(3.1415D0*(DTI2-DTE))
      US=(FT*RG*T/(A1*PT))/3600.d0
      UW= ((FH2W+FN2)*RG*TWI/(A0*PW))/3600.d0
C
C*****
c      CÁLCULO DO FATOR DE ATRITO NO MEIO REACIONAL
C*****
C
      RE=((RHOG*DP*US)/VISC_MIST)
      PR=(CP_MIST*VISC_MIST)/ALAMBDAG
      FF=(1-EPSILON)/((EPSILON)**3)*(1.75+(150.DO*(1-EPSILON)))/RE)
C
C*****
c      CÁLCULO DO FATOR DE ATRITO NO ANULO
C*****
      REW= ((RHOGA*DC*UW)/VISC_MISTW)

```

```

EPS=DC*1.5d0
AA=(2.457D0*DLOG(1./((7/REW)**0.9+(EPS/DC)/3.7D0)))*16
BB=(37530.D0/REW)**16
FFW=8.*((8./REW)**12+1./((AA+BB)**1.5))*1./12)
c
C*****
c    CALCULO DO COEFICIENTE GLOBAL DE TRANSFERENCIA DE CALOR,
[kJ/(m^2 h K)]
C*****
c
EPSILONb=EPSILON
ALPHARS=0.000227D0*(CS/(2-CS))*(T/100)**3
ALPHARV=(0.000227D0/(1+(EPSILON/(2*(1-EPSILON)))*((1-CS)/CS)))
& *(T/100)**3.D0
ALAMBDAT=10.738D0+0.0242D0*TWI
ALAMBDASB=624.4D0*(T**(-0.6908D0))
ALAMBDAS=(1-EPSILONb)*ALAMBDASB
ALAMBDAST=10.738+0.0242*TWI
FI1=DEXP(-0.0022D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(3)
& +0.0468D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(2)
& +0.4862D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)-0.527D0)
FI2=DEXP(-0.003D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(3)
& +0.0723D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)**(2)
& +0.79451D0*DLOG(ALAMBDAS/ALAMBDAG)-0.6216D0)
FIA=(FI2+((FI1-FI2)*((EPSILON-0.26D0)/(0.476D0-0.26D0))))
ALAMBDAOER=ALAMBDAG*(EPSILONb*(1+BETAL*DP*(ALPHARV/ALAMBDAG))
& +(BETAL*(1.D0-EPSILONb))/((1.D0/((1.D0/FIA)+(ALPHARV
& *(DP/ALAMBDAG))))+(GAMA*(ALAMBDAG/ALAMBDAS))))
ALPHAOW=((10.21d0)/((DTI)**(4/3)))*ALAMBDAOER
ALAMBDAER=ALAMBDAOER+(0.14D0*ALAMBDAG*RE*PR)
ALPHAW=ALPHAOW+(0.033D0*RE*PR*(ALAMBDAG/DP))
ALPHA=((8.D0*ALAMBDAER*ALPHAW)/((8.D0*ALAMBDAER)+(ALPHAW*DTI)))
U=(1.D0/((DTI/(2*ALAMBDAST))*DLOG(DTE/DTI)+(1./ALPHA)))
OMEGA=3.1415D0*(DTI)**2/4
C*****
C    calculo de deltaH

```

C

TAL=T/TOP

C

deltah1T=DELTAH1+R*(DELTA1*TOP*(TAL-1)

& + (DELTAB1/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC1/3)*TOP**3*(TAL**3-1)

% + (DELTAD1/TOP)*((TAL-1)/TAL))

deltah2T=DELTAH2+R*(DELTA2*TOP*(TAL-1)

& + (DELTAB2/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC2/3)*TOP**3*(TAL**3-1)

% + (DELTAD2/TOP)*((TAL-1)/TAL))

deltah3T=DELTAH3+R*(DELTA3*TOP*(TAL-1)

& + (DELTAB3/2)*TOP**2*(TAL**2-1)+(DELTAC3/3)*TOP**3*(TAL**3-1)

% + (DELTAD3/TOP)*((TAL-1)/TAL))

C*****

C PARAMETROS CINÉTICOS DAS REAÇÕES I,II,III

C*****

C

C Calculo das constantes de velocidade

C

DO 10 I=1,NR

VKV(I)=AKV(I)*DEXP(-E(I)/(R*T)*1000.DO)

10 CONTINUE

C

C Calculo das constantes de equilibrio

C

VKE(1)=7.846D12*DEXP((-220.2*1000.DO)/(R*T))

VKE(2)=1.412D-2*DEXP((37.72*1000.DO)/(R*T))

VKE(3)=1.11D11*DEXP((-182.4*1000.DO)/(R*T))

C

C Calculo das constantes de adsorcao

C

DO 30 J=1,NC

VKA(J)=AKA(J)*DEXP(-HA(J)/(R*T)*1000.DO)

30 CONTINUE

C*****

c EQUAÇÕES DA TAXA

C*****

DEN=1+(VKA(3)*PP(3))+(VKA(5)*PP(5))+(VKA(1)*PP(1))

& +(VKA(4)*PP(4)/PP(5))

R1=(VKV(1)/PP(5)**2.5)*((PP(1)*PP(4)-(PP(5)**3*PP(3)/VKE(1)))

& /DEN**2)

R2=(VKV(2)/PP(5))*((PP(3)*PP(4)-(PP(5)*PP(2)/VKE(2)))/DEN**2)

R3=(VKV(3)/PP(5)**3.5)*((PP(1)*PP(4)**2-(PP(5)**4*PP(2)

& /VKE(3)))/DEN**2)

NINT=100

C*****

c RE-INICIALIZAÇÃO DAS PRESSÕES PARCIAIS DOS COMPONENTES NO
INTERIOR DAS PARTICULAS

C*****

C

DO 12 II=1,NC

PS(II,NPC+1)=YP(II)*PT

12 CONTINUE

DO 25 II=1,NC

DO 15 J=1,NPC

PS(II,J)=PS(II,NPC+1)

15 CONTINUE

25 CONTINUE

C

C CÁLCULO DAS EFETIVIDADES

C

CALL NEWRAP(PS,T,NR,NA,ERRO,NINT,AUM,REC,RAIZ,W,RER,DE,A,VKE)

C

IF(TAU.LT.0.03)THEN

DO 9 J=1,NC

IF((EFC(J)).GT.0D0)THEN

EFC(J)=0.007D0

else

EFC(J)=-0.007D0

ENDIF

9 CONTINUE

```

c
  DO 8 K=1,NR
    IF((EFR(K)).GT.ODO)THEN
      EFR(K)=0.007D0
    else
      EFR(K)=-0.007D0
    ENDIF
  8  CONTINUE
    GO TO 5
  ENDIF
C
  CALL EFET(EFR,EFC,NR,W,REC,RER,NA)
C
C  DO I=1,3
C  EFR(I)=1.D0
C  END DO
C
5  BET=144000.D0

C  BET=500.D0
C
C*****
c  EQUAÇÕES DIFERENCIAIS
C*****
  DELTA(1)=-yprime(1)+OMEGA*RHOB*(-EFR(1)*R1-EFR(3)*R3)
  DELTA(2)=-yprime(2)+OMEGA*RHOB*(EFR(2)*R2+EFR(3)*R3)
  DELTA(3)=-yprime(3)+OMEGA*RHOB*(EFR(1)*R1-EFR(2)*R2)
  DELTA(4)=-yprime(4)+OMEGA*RHOB*(-EFR(1)*R1-EFR(2)*R2-2*EFR(3)*R3)
  DELTA(5)=-yprime(5)+OMEGA*RHOB*(3*EFR(1)*R1+EFR(2)*R2+4*EFR(3)*R3)
  & -DTI*BET*(FH2*PT/(RG*FT*T)-FH2W*PW/(RG*FTW*TWI))
  DELTA(6)=-YPRIME(6)+DTI*BET*(FH2*PT/(RG*FT*T)
  & -FH2W*PW/(RG*FTW*TWI))
  DELTA(7)=-yprime(7)+(1.D0/(CP_MIST*RHOG*US))*(RHOB*(-1.*DELTAH1T)
  & *R1/3600.*EFR(1))+RHOB*(-1.*DELTAH2T)*R2/3600.*EFR(2))+
  & (RHOB*(-1.*DELTAH3T)*R3/3600.*EFR(3))-4*(U/DTI)*(T-TWI))
  DELTA(8)=-YPRIME(8)+4*U*(T-TWI)/(RHOGA*CPW*UW*DTI)

```

```

      DELTA(9)=-yprime(9)-FF*RHOG*1.D-5*US**2/DP
      DELTA(10)=-yprime(10)-FFW*RHOGA*1.D-5*UW**2/(2*DC)
C
      TAU=TAU
      RETURN
      END
C
C      SUBROTINA DE SAIDA
C
      SUBROUTINE OUTP(X,Y)
C
      IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
      COMMON/PAR1/NEQ,TFINAL
      DIMENSION Y(10)
      COMMON/RR/R1,R2,R3
C
      WRITE(15,5)X,(Y(I),I=1,NEQ)
      WRITE(18,3)X,R1,R2,R3

      WRITE(*,5)X,(Y(I),I=1,NEQ)

5    FORMAT (11F13.6)
3    FORMAT (4F13.6)
      RETURN
      END
C*****

```