



MODELAGEM TÉRMICA DA PRODUÇÃO DE ETENO POR  
ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO (OCM)

João Victor Marques de Queiroz

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Henrique Poltronieri Pacheco  
Raquel Massad Cavalcante

Rio de Janeiro  
Junho de 2024

MODELAGEM TÉRMICA DA PRODUÇÃO DE ETENO POR  
ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO (OCM)

João Victor Marques de Queiroz

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO  
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU  
DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Henrique Poltronieri Pacheco  
Raquel Massad Cavalcante

Aprovada por: Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto  
Prof. Henrique Poltronieri Pacheco  
Prof. Raquel Massad Cavalcante  
Prof. Marcio Schwaab  
Prof. Monica Antunes Pereira da Silva  
Dr. Normando José Castro de Jesus

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL  
JUNHO DE 2024

Queiroz, João Victor Marques de  
MODELAGEM TÉRMICA DA PRODUÇÃO DE  
ETENO POR ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE  
METANO (OCM)/João Victor Marques de Queiroz. – Rio  
de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XXV, 173 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Henrique Poltronieri Pacheco

Raquel Massad Cavalcante

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de  
Engenharia Química, 2024.

Referências Bibliográficas: p. 144 – 161.

1. Modelagem. 2. Bifurcação & Multiplicidade. 3.  
Acoplamento Oxidativo de Metano. I. Pinto, José Carlos  
Costa da Silva *et al.* II. Universidade Federal do Rio de  
Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III.  
Título.

*A minha prima Mariani, que  
durante essa trajetória se tornou  
mais um anjo da guarda na  
minha vida, e a todos os amigos  
que me ajudaram a não desistir  
ao longo desse caminho.*

# Agradecimentos

Em primeiro lugar, quero expressar minha gratidão a Deus pela oportunidade de cursar o mestrado em Engenharia Química em um dos programas de pós-graduação mais respeitados da América Latina. Agradeço por me proporcionar a força necessária para superar as diversas dificuldades encontradas ao longo dessa jornada, que, embora breve, foi repleta de desafios. Agradeço também por colocar em meu caminho o anjo chamado Kese Pontes, que desde nosso primeiro encontro sempre me incentivou a participar do processo seletivo deste programa.

Agradeço profundamente a toda minha família, tanto de sangue quanto de coração. A meus pais, Marizete e João Paulo, que fizeram o possível e o impossível para garantir a melhor educação que um jovem negro e periférico poderia ter. O exemplo de luta de vocês moldou o profissional dedicado que sou hoje. A minhas mães de coração, Iara e Alexandra, que, mesmo sem laços sanguíneos, cuidam de mim como um filho biológico. Sinto-me honrado e agraciado por esse sentimento.

Agradeço a meus amigos Matheus, Joana Lídia, Bruna Alves, Larissa Barros, Camila Castro, Michelly Miles, Virginia Correa, Felipe Silva, Luiz Vieira, Nicolas Huguenin e Sophia Ciambarella pelo apoio e incentivo contínuos ao longo desta jornada. Suas palavras de encorajamento e disposição para me ouvir foram fundamentais em todos os momentos.

Agradeço também a meus alunos da disciplina EQE-400. Durante as aulas e no compartilhamento de saberes, vocês contribuíram com *insights* valiosos que enriqueceram a análise dos problemas estudados ao longo deste mestrado.

Aos professores do programa, especialmente Fábio, Príamo, Argimiro, Zé, Henrique, Fred e Papa, agradeço por todos os ensinamentos, esclarecimentos de dúvidas e dedicação ao ensino e formação dos alunos. Que o espírito motivador e crítico que vocês transmitem permaneça cada vez mais forte. Agradeço também a todos os funcionários que, sempre solícitos, esclarecem nossas dúvidas e nos dão suporte em tudo o que é necessário.

Sou grato a meus orientadores de mestrado, que foram exemplares na orientação e no auxílio na condução do trabalho. Raquel Massad, por ser uma mãe acadêmica que incentiva seus orientandos a se tornarem excelentes profissionais, demonstrando amor e carinho, e mostrando que somos capazes de alcançar altos voos,

mesmo com nossas incertezas e medos. Zé Carlos, por mostrar que, com capacidade e habilidade, podemos resolver grandes problemas de engenharia partindo do simples, e que a complexidade começa na simplicidade. Agradeço por sempre incentivar todas as nossas ideias, por mais ousadas que fossem. Henrique, por ser um professor espetacular e sereno, que sempre apaziguava minhas ansiedades, trazendo sugestões e materiais adicionais para enriquecer o trabalho e sempre disponível para qualquer dúvida que surgisse, mostrando um empenho contagiante com o trabalho. Agradeço a Deus pela vida de vocês e me sinto o mestrandando mais afortunado por tê-los como orientadores.

Agradeço também às equipes do EngePol, do NUCAT e do GIPQ, especialmente a Vitor Lage, Gabriela Mota, Jamilly, Leo, Pedro Tavares, Yasmin, Emiliane e Natasha, por todo o suporte no levantamento de dados experimentais e técnicos referentes à unidade piloto. Agradeço pelas conversas durante os intervalos, que alegravam o dia e me davam entusiasmo para continuar dando o meu melhor. Sem dúvida, me senti integrado aos três laboratórios graças à ajuda de todos vocês.

Por fim, quero agradecer a meus colegas de turma, com quem compartilhei essa trajetória, seja estudando juntos, tirando dúvidas, saindo para restaurantes, festas e confraternizações do programa. Nos momentos mais difíceis, vocês estiveram ao meu lado com palavras de conforto e carinho, e com abraços apaziguadores que me acalmaram nos dias mais sombrios, tornando a superação do luto menos solitária, apesar da dificuldade humana de lidar com a perda de pessoas queridas.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

## MODELAGEM TÉRMICA DA PRODUÇÃO DE ETENO POR ACOPLAMENTO OXIDATIVO DE METANO (OCM)

João Victor Marques de Queiroz

Junho/2024

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Henrique Poltronieri Pacheco

Raquel Massad Cavalcante

Programa: Engenharia Química

Este trabalho desenvolveu uma modelagem matemática para compreender o comportamento térmico de uma unidade de bancada dedicada à reação de acoplamento oxidativo de metano, utilizando o catalisador  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ . A modelagem térmica simplificada, composta por duas fases (gasosa e sólida), envolve quatro parâmetros em escala laboratorial:  $A$ ,  $B$ ,  $U_1$  e  $U_2$ . Os parâmetros  $A$  e  $B$  refletem a influência da exotermia das reações, enquanto  $U_1$  e  $U_2$  estão associados aos processos convectivos de transporte de calor. A partir de um planejamento experimental que manipulou a temperatura do forno, vazão e fração mássica de catalisador no leito, os parâmetros foram estimados para cada condição experimental. Os valores obtidos para  $A$  variam de  $6,63 \cdot 10^3$  K a  $2,48 \cdot 10^7$  K, para  $B$  de  $4,43 \cdot 10^3$  K a  $1,82 \cdot 10^7$  K, para  $U_1$  de 1,59 a 2,63 e para  $U_2$  de 0,166 a 84,1. Foi realizada uma estimativa inicial dos parâmetros para o modelo em escala industrial (reator adiabático), mantendo-se a faixa de valores da escala laboratorial para  $A$  e  $B$  e ajustando  $U_2$  como função da área específica do catalisador usado na aplicação industrial. A simulação do modelo revelou que  $U_2$  é um parâmetro cuja variação é capaz de induzir o aparecimento de bifurcações. A análise de bifurcação do modelo em escala industrial identificou uma condição crítica para a multiplicidade e a ignição do processo, determinada como  $U_2$  crítico, função dos parâmetros  $A$  e  $B$ . A existência desse valor crítico permite definir um novo critério para a existência de multiplicidade de estados estacionários do sistema, em que o sistema apresenta histerese se o valor de  $U_2$  for inferior ao  $U_{2,crit}$ . A análise demonstrou que, em algumas condições operacionais, a faixa de valores de  $U_2$  para a multiplicidade pode ser bastante ampla.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

## THERMAL MODELING OF ETHYLENE PRODUCTION BY OXIDATIVE METHANE COUPLING (OCM)

João Victor Marques de Queiroz

June/2024

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Henrique Poltronieri Pacheco

Raquel Massad Cavalcante

Department: Chemical Engineering

This work developed a mathematical modeling to understand the thermal behavior of a bench-scale unit dedicated to the oxidative coupling reaction of methane, using the  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  catalyst. The simplified thermal modeling, composed of two phases (gaseous and solid), involves four parameters at the laboratory scale: A, B,  $U_1$ , and  $U_2$ . Parameters A and B reflect the influence of the exothermicity of the reactions, while  $U_1$  and  $U_2$  are associated with convective heat transfer processes. Based on experimental planning manipulating furnace temperature, flow rate, and catalyst mass fraction in the bed, the parameters were estimated for each experimental condition. The values obtained for A range from  $6.63 \cdot 10^3$  K to  $2.48 \cdot 10^7$  K, for B from  $4.43 \cdot 10^3$  K to  $1.82 \cdot 10^7$  K, for  $U_1$  from 1.59 to 2.63, and for  $U_2$  from 0.166 to 84.1. An initial estimation of the parameters for the industrial-scale model (adiabatic reactor) was performed, maintaining the range of values from the laboratory scale for A and B, and adjusting  $U_2$  based on the specific surface area of the catalyst used in the industrial application. The simulation of the model revealed that  $U_2$  is a parameter whose variation can induce bifurcations. Bifurcation analysis of the industrial scale model identified a critical condition for multiplicity and ignition of the process, determined as critical  $U_2$ , a function of parameters A and B. The existence of this critical parameter allows defining a new criterion for the existence of multiplicity of steady states in the system, where the system exhibits hysteresis if the value of  $U_2$  is below the critical  $U_2$ . The analysis showed that, under some operational conditions, the range of  $U_2$  values for multiplicity can be quite wide.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Símbolos</b>	<b>xviii</b>
<b>Lista de Abreviaturas</b>	<b>xxv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Objetivos</b>	<b>5</b>
2.1 Objetivo 1: Formulação do Modelo Matemático . . . . .	5
2.2 Objetivo 2: Análise de Bifurcação do Modelo . . . . .	6
<b>3 Revisão Bibliográfica</b>	<b>7</b>
3.1 Acoplamento Oxidativo de Metano . . . . .	7
3.2 Modelos Cinéticos . . . . .	11
3.3 Influência das Variáveis de Processo . . . . .	26
3.4 Aspectos Termodinâmicos do Processo . . . . .	31
3.5 Transferência de Calor e Massa . . . . .	32
3.6 Multiplicidade de Estados Estacionários e Operação Autotérmica . .	34
3.7 Comentários Finais . . . . .	47
<b>4 Metodologia</b>	<b>49</b>
4.1 Procedimento Experimental . . . . .	49
4.2 Modelagem Térmica . . . . .	52
<b>5 Resultados</b>	<b>61</b>
<b>6 Simulação do Modelo em Escala Industrial</b>	<b>69</b>
6.1 Análise da Área Específica do Catalisador . . . . .	70
6.2 Simulação do Reator OCM em Escala Industrial . . . . .	77
<b>7 Análise de Bifurcação</b>	<b>84</b>

<b>8</b>	<b>Estimação de Parâmetros em Escala Industrial</b>	<b>97</b>
<b>9</b>	<b>Produção de Etileno</b>	<b>110</b>
9.1	Modelo Matemático . . . . .	110
9.2	Desenho Industrial do Processo . . . . .	115
9.3	Modelo Cinético . . . . .	116
9.4	Coefficientes de Transporte Convectivo . . . . .	120
9.5	Condições Iniciais . . . . .	123
9.6	Simulações e Discussão dos Resultados . . . . .	124
<b>10</b>	<b>Conclusão e Perspectivas Futuras</b>	<b>140</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>144</b>
<b>A</b>	<b>Análise Dimensional do Modelo Matemático Completo</b>	<b>162</b>
<b>B</b>	<b>Parâmetros dos Modelos Cinéticos</b>	<b>164</b>
B.1	Modelo Cinético 1 . . . . .	164
B.2	Modelo Cinético 2 . . . . .	165
B.3	Modelo Cinético 3 . . . . .	166
<b>C</b>	<b>Teste de Consistência do Modelo Matemático Completo</b>	<b>167</b>

# Lista de Figuras

1.1	Estimativa do Mercado Global de Eteno (Período: 2022 - 2032). . . . .	2
1.2	Rede de Reações do Processo de Acoplamento Oxidativo de Metano. . . . .	3
3.1	Mecanismo Proposto para Explicar a Produção de Eteno via Processo OCM. . . . .	8
3.2	<i>Tradeoff</i> entre Conversão e Seletividade de Catalisadores no Processo OCM. . . . .	10
3.3	Energia Livre de Gibbs em Função da Temperatura para Reações do Processo OCM. . . . .	31
3.4	Etapas de um Processo Catalítico Heterogêneo. . . . .	33
3.5	Ilustração do Reator CSTR e Valores de Parâmetros para o Exemplo de Multiplicidade. . . . .	36
3.6	Multiplicidade de Estados no Reator CSTR. . . . .	38
3.7	Dinâmica do Modelo do Reator CSTR para Diversas Condições Iniciais. . . . .	39
3.8	Diagrama de Bifurcação da Temperatura em Função da Temperatura da Camisa no Reator CSTR. . . . .	41
3.9	Diagrama de Bifurcação da Conversão em Função da Temperatura da Camisa no Reator CSTR. . . . .	41
3.10	Dinâmica dos Pontos de Ignição e Extinção nos Diagramas de Bifur- cação. . . . .	42
3.11	Diagrama de Bifurcação no Processo OCM em Reator de Leito Fixo de Média Escala Reportado por Lee e Colaboradores. . . . .	44
3.12	Processo OCM em Operação Autotérmica em Escala Laboratorial Reportada por Sarsani e Colaboradores. . . . .	45
3.13	Diagramas de Bifurcação para Temperatura do Catalisador e Con- versão do Oxigênio em Função da Temperatura do Forno para o Processo OCM Catalisado por La-Ce e por $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ . . . . .	45
4.1	Esquema Ilustrativo da Unidade de OCM. . . . .	50
4.2	Matriz de Experimentos e Planejamento Experimental. . . . .	51

5.1	Dados Experimentais de Temperatura do Leito Catalítico e da Saída do Reator para os Experimentos do Planejamento Experimental. . . .	61
5.2	Organização dos Parâmetros Estimados na Matriz de Experimentos. .	65
5.3	Ajuste do Modelo Térmico a Duas Fases aos Dados Experimentais. .	68
6.1	Catalisadores do Processo OCM em Diferentes Escalas de Operação. .	71
6.2	Correlação de Yu entre Porosidade do Leito e Diâmetro de Partícula.	72
6.3	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 1.	77
6.4	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 2.	78
6.5	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 3.	78
6.6	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 4.	79
6.7	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 5.	79
6.8	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 6.	80
6.9	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 7.	80
6.10	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 8.	81
6.11	Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 9.	81
6.12	Multiplicidade de Estados na Simulação do Reator OCM de Escala Industrial. . . . .	83
7.1	Esquema Ilustrativo do Gráfico de Bifurcação para Avaliação da Multiplicidade de Estados do Reator de OCM. . . . .	86
7.2	Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimentos 4 e 5. . . . .	88
7.3	Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 1. . . . .	88
7.4	Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 2. . . . .	89
7.5	Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 3. . . . .	89
7.6	Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 6. . . . .	90
7.7	Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 7. . . . .	90
7.8	Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 8. . . . .	91
7.9	Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 9. . . . .	91
7.10	Ilustração do Comportamento de Multiplicidade pelas Flutuações do Parâmetro $U_2$ . . . . .	94

7.11	Diagrama de Bifurcação Experimental - Experimento 06 do Planejamento Experimental. . . . .	96
8.1	Ajuste do Modelo Cinético aos Dados Experimentais Coletados de Ortiz-Bravo e Colaboradores. . . . .	102
8.2	Catalisadores Usados na Análise da Área Específica. . . . .	108
9.1	Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 1 na Condição Inicial 1. . . . .	125
9.2	Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 1 na Condição Inicial 1. . . . .	126
9.3	Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 1 na Condição Inicial 1. . . . .	126
9.4	Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 1. . . . .	127
9.5	Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 1. . . . .	128
9.6	Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 1. . . . .	128
9.7	Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 2. . . . .	129
9.8	Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 2. . . . .	130
9.9	Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 2. . . . .	130
9.10	Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 1. . . . .	131
9.11	Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 1. . . . .	132
9.12	Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 1. . . . .	132
9.13	Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 2. . . . .	133
9.14	Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 2. . . . .	134
9.15	Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 2. . . . .	134
9.16	Perfis Axiais de Temperatura na Modelagem Completa do Modelo Cinético 2 em Escala Laboratorial em Distintas Temperaturas de Forno.138	

C.1 Ilustração do Teste de Consistência do Modelo Matemático . . . . .	168
--	-----

# Lista de Tabelas

3.1	Dados de Desempenho para Catalisadores no Processo OCM. . . . .	9
3.2	Modelo Cinético de Stansch, Mleczko e Baerns para o Processo OCM. . . . .	12
3.3	Modelo Cinético de Daneshpayeh e colaboradores para o Processo OCM. . . . .	14
3.4	Sistema de Reações em Fase Gasosa do Modelo Cinético de Sun, Thybaut & Marin para o Processo OCM. . . . .	15
3.5	Sistema de Reações em Fase Sólida do Modelo Cinético de Sun, Thybaut & Marin para o Processo OCM. . . . .	16
3.6	Reações Complementares na Fase Sólida para Formulação do Modelo Cinético de Kechagiopoulos, Thybaut e Marin. . . . .	18
3.7	Modelo Cinético de Vatani e Colaboradores para o Acoplamento Oxidativo de Metano. . . . .	20
3.8	Modelo Cinético de Lee e Colaboradores para o Processo OCM. . . . .	22
3.9	Modelo Cinético de Petrov, Reshetnikov e Ivanova para o Acoplamento Oxidativo de Metano. . . . .	24
3.10	Faixas Operacionais de Temperatura Indicadas para o Processo OCM em Diversos Catalisadores. . . . .	27
3.11	Tempos de Residência para Atingir o Equilíbrio do Sistema de Reação em Diversas Condições. . . . .	29
3.12	Critérios de Limitações de Transferência de Calor e Massa. . . . .	34
5.1	Dados Experimentais da Composição da Corrente de Saída. . . . .	63
5.2	Estimação dos Parâmetros do Modelo Térmico Simplificado na Escala Laboratorial. . . . .	64
6.1	Parâmetros Geométricos Usados para Estimação da Área Específica do Catalisador na Escala Industrial . . . . .	74
6.2	Estimação da Área Específica do Catalisador na Escala Industrial e na Escala Laboratorial. . . . .	76
6.3	Estimação dos Parâmetros do Modelo Térmico em Escala Industrial. . . . .	76

7.1	Resultado da Análise de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM em Escala Industrial. . . . .	87
7.2	Estimação do Parâmetro $U_{2crit}$ no Modelo Térmico do Reator OCM em Escala Industrial. . . . .	93
7.3	Estimação do Parâmetro $U_{2crit}$ no Modelo Térmico do Reator OCM em Escala Laboratorial. . . . .	95
8.1	Dados Estimados de Área Específica do Catalisador Industrial e Porosidade do Leito do Reator Industrial. . . . .	98
8.2	Faixa de Valores de Velocidade de Escoamento, Volume e Área Específica do Reator no Projeto do Reator. . . . .	99
8.3	Dados Experimentais de TOF do Catalisador $Mn-Na_2WO_4/SiO_2$ . . .	100
8.4	Dados Estimados da Cinética do Processo OCM. . . . .	102
8.5	Composição de Alimentação e Dados de Pressão e Temperatura do Reator Industrial. . . . .	103
8.6	Estimação de Dados Termodinâmicos via <i>Software VRTherm</i> . . . . .	103
8.7	Dados de Coeficiente de Troca de Calor por Convecção do Sólido e do Forno. . . . .	104
8.8	Estimação de Parâmetros do Modelo Térmico no Reator Industrial. .	105
8.9	Comparação da Razão $L/u_z$ nas Escalas de Operação. . . . .	106
8.10	Parâmetros Estimados no Estudo de Área Específica Crítica. . . . .	107
8.11	Área Específica dos Catalisadores da Análise de Área Específica Crítica.	108
8.12	Área Específica Crítica do Catalisador nas Condições de Reator Industrial no Valor Avaliado. . . . .	109
9.1	Condições de Contorno do Modelo Completo do Reator Industrial de OCM. . . . .	114
9.2	Dados de <i>Design</i> do Projeto do Reator na Modelagem de Produção de Eteno. . . . .	115
9.3	Modelo Cinético do Processo OCM de Valadkhani e Colaboradores. .	117
9.4	Variação de Entalpia das Reações dos Mecanismos Cinéticos Utilizados.	119
9.5	Condições Iniciais Utilizadas na Modelagem Completa do Reator. . .	123
9.6	Dados da Alimentação na Condição Inicial de Temperatura. . . . .	123
9.7	Dados dos Coeficientes Convectivos de Transporte na Modelagem. . .	124
9.8	Dados de Conversão de Metano, Seletividade $C_2$ e Rendimento $C_2$ nas Simulações do Modelo Completo em cada Modelo Cinético. . . .	136
9.9	Dados de Temperatura de Saída previstas pelo Modelo Completo em Escala Laboratorial usando o Modelo Cinético 2. . . . .	139

B.1	Parâmetros Cinéticos de Energia de Ativação, Fator Pré-Exponencial e Ordem de Reação Estimados no Modelo Cinético de Ghiasi e Colaboradores. . . . .	164
B.2	Parâmetros Cinéticos de Entalpia de Adsorção e Constante de Equilíbrio de Adsorção Estimados no Modelo Cinético de Ghiasi e Colaboradores. . . . .	164
B.3	Parâmetros Cinéticos de Energia de Ativação, Fator Pré-Exponencial e Ordem de Reação Estimados no Modelo Cinético de Daneshpayeh e Colaboradores. . . . .	165
B.4	Parâmetros Cinéticos de Entalpia de Adsorção e Constante de Equilíbrio de Adsorção Estimados no Modelo Cinético de Daneshpayeh e Colaboradores. . . . .	165
B.5	Parâmetros Cinéticos de Energia de Ativação, Fator Pré-Exponencial e Ordem de Reação Estimados no Modelo Cinético de Valadkhani e Colaboradores. . . . .	166
C.1	Sistemas de Reação e Reação Global dos Testes de Consistência dos Modelos Cinéticos 1 e 2 . . . . .	168
C.2	Sistemas de Reação e Reação Global dos Testes de Consistência do Modelo Cinético 3 . . . . .	169
C.3	Resultado do Teste de Consistência na Fase Gasosa do Modelo Cinético 1 . . . . .	170
C.4	Resultado do Teste de Consistência na Fase Gasosa do Modelo Cinético 2 . . . . .	171
C.5	Resultado do Teste de Consistência na Fase Gasosa do Modelo Cinético 3 . . . . .	172

# Lista de Símbolos

$A$	Parâmetro do modelo térmico devido à exotermia da rede de reações (K) ..... 56
$A_1$	Constante característica da área específica (-) ..... 74
$A_S$	Área específica de troca de calor externa do <i>pellet</i> (m <sup>2</sup> ).... 74
$A_T$	Área disponível de troca térmica (m <sup>2</sup> ) ..... 37
$B$	Parâmetro do modelo térmico devido à energia de ativação aparente da rede de reações (K) ..... 56
$B_1$	Constante característica da área específica (-) ..... 74
$C$	Razão entre o raio do furo central e o raio dos furos externos do <i>pellet</i> (-)..... 74
$C_{jR}$	Concentração molar do componente $j$ no estado estacionário (mol · m <sup>-3</sup> ) ..... 38
$C_{ji}$	Concentração molar do componente $j$ na alimentação do reator (mol · m <sup>-3</sup> ) ..... 37
$C_j$	Concentração molar do componente $j$ (mol · m <sup>-3</sup> ) ..... 17
$C_j^{bulk}$	Concentração do reagente $j$ na corrente principal (mol · m <sup>-3</sup> ) 34
$C_j^g$	Concentração molar da espécie química $j$ na fase gasosa (mol · m <sup>-3</sup> ) ..... 112
$C_j^s$	Concentração molar da espécie química $j$ na fase sólida (mol · m <sup>-3</sup> ) ..... 54
$C_{pg}$	Capacidade calorífica da fase gasosa (J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ) ..... 54
$C_{ps}$	Capacidade calorífica do sólido (J · kg <sup>-1</sup> · K <sup>-1</sup> ) ..... 112

$C_p$	Capacidade calorífica do fluido de alimentação ( $\text{kcal} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ) . . . . .	37
$C_t^g$	Concentração molar global da fase gasosa ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) . . . . .	119
$C_t^s$	Concentração molar global da fase sólida ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ ) . . . . .	119
$D$	Diâmetro tubular do reator (m) . . . . .	74
$D_{eff}$	Difusividade efetiva no poro do catalisador ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) . . . . .	34
$D_{m,j}$	Difusividade efetiva do componente $j$ na mistura gasosa ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) 121	
$E_{Ai}$	Energia de ativação da reação $i$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) . . . . .	12
$E_A$	Energia de ativação ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) . . . . .	101
$F_{Obj}$	Função objetivo . . . . .	59
$F_{exp}(T_s)$	Função exponencial da temperatura do leito na multiplicidade de estados estacionários (-) . . . . .	86
$F_i(C_j^s, T_s)$	Função representativa da composição do sistema e da tempe- ratura do sólido . . . . .	54
$F_{quad}(T_s)$	Função quadrática da temperatura do leito na multiplicidade de estados estacionários (-) . . . . .	86
$K_j$	Constante de equilíbrio do componente $j$ ( $\text{Pa}^{-1}$ ) . . . . .	23
$K_{0i,j}$	Constante de adsorção do componente $j$ na reação $i$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	12
$K_{i,j}$	Constante de equilíbrio de adsorção do componente $j$ na reação $i$ ( $\text{Pa}^{-1}$ ) . . . . .	12
$L$	Comprimento do leito catalítico do reator (m) . . . . .	55
$L_{cat}$	Altura do <i>pellet</i> (m) . . . . .	74
$N_S$	Número de espécies químicas na superfície do catalisador (-)	19
$N_R$	Número de reações do mecanismo cinético . . . . .	54
$N_{exp}$	Número de experimentos . . . . .	59
$N_j^g$	Vazão molar do componente $j$ na fase gasosa . . . . .	114
$P_j^g$	Pressão parcial do componente $j$ na fase gasosa (Pa) . . . . .	119

$P_j^s$	Pressão parcial do componente $j$ na fase sólida (Pa) . . . . .	119
$R$	Constante universal dos gases ideais ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) . . . . .	12
$R_{CH_4}$	Taxa de consumo de metano ( $kg \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ) . . . . .	101
$R_{cat}$	Raio externo do <i>pellet</i> (m) . . . . .	74
$R_i^s$	Taxa de reação por unidade volumétrica na fase sólida ( $mol \cdot s^{-1} \cdot m^{-3}$ ) . . . . .	54
$R_j^2$	Coefficiente de determinação entre variáveis na condição experimental $j$ (-) . . . . .	60
$R_j^G$	Taxa de reação global da espécie $j$ na fase gasosa ( $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ) . . . . .	19
$R_j^S$	Taxa de reação global da espécie $j$ na fase sólida ( $mol \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$ ) . . . . .	19
$R_j^{obs}$	Taxa de reação do componente $j$ observada por unidade de volume do catalisador ( $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ) . . . . .	34
$Re$	Número de reynolds (-) . . . . .	121
$S_j \%(x)$	Seletividade percentual do produto $j$ no comprimento axial $x$ (-) . . . . .	114
$T$	Temperatura (K) . . . . .	12
$TOF$	Frequência de <i>turnover</i> ( $s^{-1}$ ) . . . . .	101
$T_0$	Temperatura na superfície do catalisador (K) . . . . .	34
$T_C$	Temperatura do fluido da camisa refrigerante (K) . . . . .	37
$T_R$	Temperatura do reator no estado estacionário (K) . . . . .	38
$T_f$	Temperatura do forno (K) . . . . .	54
$T_{gk}^e$	Temperatura experimental da saída do reator na medição $k$ (K) . . . . .	60
$T_{gk}^m$	Temperatura da saída do reator prevista pelo modelo na medição $k$ (K) . . . . .	60
$T_g$	Temperatura da fase gasosa (K) . . . . .	54

$T_i$	Temperatura da corrente de alimentação do reator (K) . . . .	37
$T_{scrit}$	Temperatura do leito no ponto crítico de multiplicidade de estados (K) . . . . .	92
$T_s$	Temperatura da fase sólida (K) . . . . .	54
$U_1$	Parâmetro do modelo térmico relacionado à troca de calor por convecção entre a fase gasosa e o forno (-) . . . . .	55
$U_{2crit}$	Valor crítico do parâmetro $U_2$ . . . . .	92
$U_2$	Parâmetro do modelo térmico relacionado à troca de calor por convecção entre a fase gasosa e a fase sólida (-) . . . . .	55
$V$	Volume do reator ( $m^3$ ) . . . . .	37
$V_T$	Volume ocupado por um cilindro cheio com o mesmo R e L do <i>pellet</i> de catalisador ( $m^3$ ) . . . . .	74
$X_j$	Fração molar do componente $j$ (-) . . . . .	103
$X_j^g$	Fração molar do componente $j$ na fase gasosa (-) . . . . .	119
$X_j^s$	Fração molar do componente $j$ na fase sólida (-) . . . . .	119
$Y_{C_2} \% (x)$	Rendimento percentual de espécies $C_2$ no comprimento axial $x$ (-) . . . . .	114
$\Delta H_R$	Entalpia de reação (J/mol ou J/kg) . . . . .	34
$\Delta H_i$	Varição de entalpia da reação $i$ presente no mecanismo cinético (J/kg) . . . . .	54
$\Delta H_j^{ads}$	Entalpia de adsorção do componente $j$ ( $J \cdot mol^{-1}$ ) . . . . .	12
$\alpha$	Variável auxiliar no cálculo de fração de sítios ativos (-) . . .	23
$\alpha_R$	Variável reparametrizada do fator pré exponencial (-) . . . .	101
$\bar{d}_\#$	Diâmetro de partícula esférica passante por peneira de abertura quadrada Hipotética (m) . . . . .	72
$\beta$	Variável auxiliar no cálculo de fração de sítios ativos (-) . . .	23
$\beta_R$	Variável reparametrizada da energia de ativação (-) . . . . .	101
$\chi_{CH_4} \% (x)$	Conversão percentual de metano no comprimento axial $x$ (-)	114

$\lambda$	Condutividade térmica do catalisador ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) . . . . .	34
$\mu$	Vetor de parâmetros no sistema dinâmico . . . . .	35
$\mu$	Viscosidade dinâmica do gás ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) . . . . .	121
$\overline{T}_{gj}^e$	Média das temperaturas experimentais da saída do reator na condição experimental $j$ (K) . . . . .	60
$\overline{T}_{gj}^m$	Média das predições do modelo para a temperatura da saída do reator na condição experimental $j$ (K) . . . . .	60
$\rho_{W,cat}$	Densidade do tungstênio no catalisador ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) . . . . .	101
$\rho_b$	Massa específica do leito catalítico ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) . . . . .	112
$\rho_g$	Massa específica do meio reacional na fase gasosa ( $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	54
$\theta_*$	Fração de sítios ativos vazios (-) . . . . .	17
$\theta_j$	Grau de cobertura na superfície pela espécie $j$ (-) . . . . .	17
$\nu_{i,j}$	Coefficiente estequiométrico do componente $j$ na reação $i$ (-)	19
$\varepsilon_B$	Porosidade induzida pelo empacotamento do leito (-) . . . . .	75
$\varepsilon_P$	Porosidade intrínseca do catalisador (-) . . . . .	75
$\varepsilon_T$	Porosidade do leito catalítico (-) . . . . .	75
$a$	Área específica do reator ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) . . . . .	54
$a_{s,crit}^{cat}$	Área específica crítica do Catalisador ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) . . . . .	107
$a_s^{cat}$	Área específica do Catalisador ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ) . . . . .	54
$d_{\#}^+$	Diâmetro de abertura da peneira através da qual a partícula “não passa” (m) . . . . .	72
$d_{\#}^-$	Diâmetro de abertura da peneira através da qual a partícula “passa” (m) . . . . .	72
$d_{cat}$	Comprimento característico do <i>pellet</i> (m) . . . . .	74
$d_p$	Diâmetro da esfera de mesmo volume que a partícula (m) .	72
$f$	Vetor n-dimensional de funções autônomas não lineares . . . . .	35
$g$	Vetor n-dimensional de funções autônomas não lineares . . . . .	35

$h$	Coefficiente convectivo do fluido refrigerante ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ) 37
$h_f$	Coefficiente de troca de calor entre a fase gasosa e o do forno ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ) ..... 54
$h_s$	Coefficiente de transferência de calor entre o catalisador e o meio ( $W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ) ..... 34
$k_{0i}$	Fator pré-exponencial da constante cinética da reação $i$ .... 12
$k_0$	Fator pré – exponencial ( $s^{-1}$ ) ..... 101
$k_{ext}$	Coefficiente de transferência de massa externa da camada de filme (m/s) ..... 34
$k_g$	Condutividade térmica da corrente gasosa ( $W \cdot m^{-1} K^{-1}$ ) 121
$k_{i+}$	Taxa intrínseca da reação $i$ no sentido direto ..... 17
$k_{i-}$	Taxa intrínseca da reação $i$ no sentido inverso ..... 17
$k_i(T)$	Taxa intrínseca da reação $i$ na temperatura $T$ ..... 12
$k_i(T_s)$	Taxa intrínseca da reação $i$ na temperatura do sólido ..... 54
$k_{m,j}$	Coefficiente convectivo de transferência de massa do compo- nente $j$ (m/s) ..... 112
$m_i$	Ordem de reação do componente $j$ na reação $i$ (-) ..... 12
$n_1$	Constante característica da área específica (-) ..... 74
$n_i$	Ordem de reação do componente $j$ na reação $i$ (-) ..... 12
$n_F$	Número de furos externos do <i>pellet</i> (-) ..... 74
$p_j$	Pressão parcial do componente $j$ (Pa) ..... 12
$q$	Vazão volumétrica de alimentação no reator ( $m^3 \cdot h^{-1}$ ) .... 37
$r_i$	Taxa de reação específica para a reação $i$ ( $mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$ ) 12
$r_{cat}$	Raio do <i>pellet</i> do catalisador (m) ..... 34
$r_{cat}$	Raio dos furos externos do <i>pellet</i> (m) ..... 74
$r_j$	Coefficiente de correlação entre variáveis na condição experi- mental $j$ (-) ..... 60

$t$	Tempo (s).....	35
$u(t)$	Vetor de variáveis de entrada no sistema dinâmico.....	35
$u_z$	Velocidade superficial do gás (m/s).....	54
$x$	Comprimento dimensional na direção axial do reator (m) ..	54
$x(t)$	Vetor de variáveis de estado no sistema dinâmico.....	35
$y(t)$	Vetor de variáveis de saída no sistema dinâmico.....	35
$z$	Comprimento adimensional na direção axial do reator (-) ..	55

# Lista de Abreviaturas

AO	Operação Autotérmica .....	44
DAE	Equação Algébrico Diferenciais .....	70
DFT	Teoria de Densidade Funcional .....	25
DRM	Reforma Seca de Metano .....	10
DRX	Difratometria de Raios X .....	51
FRX	Fluorescência de Raios X .....	51
FT	Processo de Fischer-Tropsch .....	10
GHSV	Velocidade Espacial Horária de Gás .....	97
HEPE	Aproximação de Estado Pseudo-Estacionário .....	19
LHHW	Mecanismo Langmuir Hinshelwood Hougen Watson .....	20
MSE	Erro Médio Quadrático .....	21
OCM	Acoplamento Oxidativo de Metano .....	1
PFR	Reator de Leito Fixo .....	53
WHSV	Velocidade Espacial Horária de Massa .....	46
XAS	Absorção de Raios X .....	51

# Capítulo 1

## Introdução

O eteno ( $C_2H_4$ ), também conhecido como etileno, é um insumo básico na indústria química contemporânea, destacando-se principalmente por sua aplicação como monômero na produção de diversos polímeros, com destaque para o polietileno, amplamente utilizado na fabricação de sacolas, tubos e embalagens plásticas [1]. Além disso, o etileno é essencial na produção de produtos químicos de alto valor agregado, como fibras sintéticas, tintas, adesivos e aditivos para lubrificantes [2].

A produção global desta *commodity* tem atingido volumes expressivos e apresenta perspectivas de crescimento contínuo nos próximos anos. Estudos técnicos indicam que o mercado global de eteno foi avaliado em US\$ 101,1 bilhões no ano de 2020, com previsão de crescimento anual a uma taxa composta de 5,5% até 2029. Esse aumento é impulsionado pela alta demanda por seus derivados, reconhecidos pelo mercado consumidor por sua qualidade, preço acessível e facilidade de processamento [3]. A Figura 1.1 mostra a perspectiva para o mercado de etileno nos próximos anos [4].

Atualmente, a produção comercial de etileno é predominantemente realizada por meio do craqueamento térmico de frações de nafta do petróleo bruto [5, 6]. No entanto, devido a preocupações ambientais, esse método tende a ser descontinuado nos próximos anos. O petróleo, como fonte fóssil de energia, está sujeito a medidas de eliminação gradual e substituição por fontes renováveis, em conformidade com regulamentações ambientais mais rígidas [7], impulsionadas por diversos acordos internacionais, como o Consenso dos Emirados Árabes Unidos [8, 9].

Nesse contexto, tanto a indústria quanto a academia têm explorado rotas alternativas para a produção de etileno, buscando atender à crescente demanda e alinhar-se às novas exigências ambientais. Dentre as tecnologias em estudo, o acoplamento oxidativo de metano (OCM) tem se destacado como uma alternativa promissora. Esse processo foi mencionado pela primeira vez em 1982 por George Keller e Madan Bhasin, pesquisadores do Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento da *Union Carbide Corporation* [10, 11]

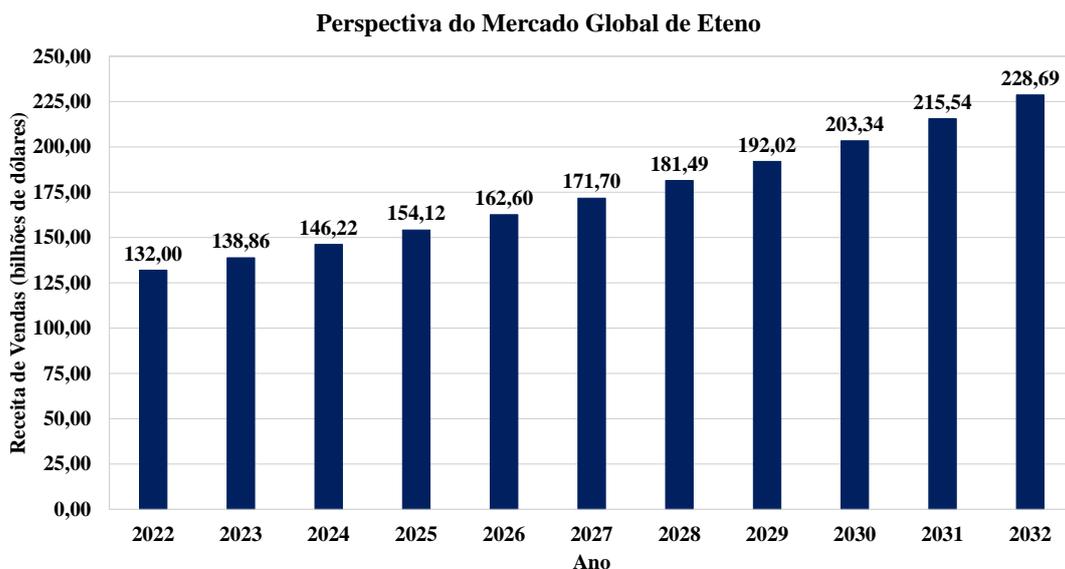


Figura 1.1: Estimativa do Mercado Global de Eteno (Período: 2022 - 2032).

Fonte: Precedence Research, 2024 [4].

O OCM é um processo químico exotérmico no qual ocorre a conversão do metano em etano ( $C_2H_6$ ) e eteno ( $C_2H_4$ ), utilizando oxigênio e um catalisador apropriado, em condições operacionais de alta temperatura e baixas pressões, geralmente na faixa de 700 a 1300 K e 1 a 9 bar [11–14]. Concomitantemente a esse processo principal, ocorrem reações secundárias de combustão completa e incompleta, também conhecidas como oxidação profunda, que resultam na formação de dióxido de carbono ( $CO_2$ ) e monóxido de carbono ( $CO$ ), reduzindo a seletividade das espécies  $C_2$  no meio reacional [15]. A Figura 1.2 esquematiza o mecanismo de reação de forma global do processo oxidativo.

A principal fonte de matéria-prima para o acoplamento oxidativo é o metano, encontrado em abundância na natureza devido às vastas reservas de gás natural em todo o mundo [16, 17]. Além disso, seu preço de mercado é geralmente mais baixo que o do petróleo, e essa disparidade é esperada para persistir nos próximos anos [3, 18]. Assim, a substituição do petróleo pelo metano se apresenta como uma alternativa atraente, tanto para atender à demanda do mercado quanto para atender aos requisitos econômicos relacionados aos custos de matéria-prima.

Atualmente, grande parte do metano extraído das reservas de gás natural é destinado ao setor energético, em que é queimado como combustível, contribuindo para a emissão de gases de efeito estufa ( $CO_X$ ). Esse cenário indica que sua utilização no processo de OCM poderia representar uma opção mais amigável para o meio ambiente que o seu uso convencional [19]. Além disso, é viável explorar rotas renováveis de produção do metano, como o biometano, que é produzido pela de-

composição anaeróbica da biomassa por bactérias metanogênicas [15, 20, 21]. Essa abordagem aumentaria ainda mais a sustentabilidade ambiental do processo industrial, possibilitando a produção de etileno sustentável e diversificando as fontes de matéria-prima, aproveitando a biodiversidade do Brasil.

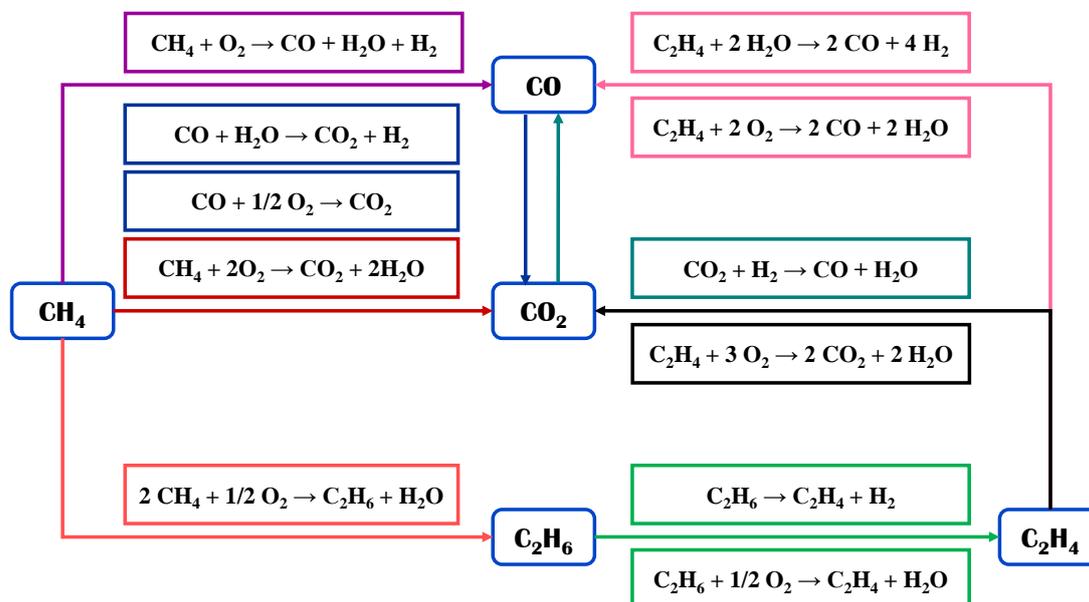


Figura 1.2: Rede de Reações do Processo de Acoplamento Oxidativo de Metano.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro contexto promissor para a aplicação dessa tecnologia reside no aproveitamento do metano resultante do processo de craqueamento de hidrocarbonetos pesados. No craqueamento, independentemente de ser realizado por meio de processos catalíticos ou térmicos, as moléculas de hidrocarbonetos de longas cadeias são submetidas a transformações químicas que as convertem em compostos de menor massa molecular e maior valor agregado [22]. Nesse processo, uma corrente abundante de metano é gerada [23, 24], proporcionando uma oportunidade para sua reutilização na produção de eteno, através do acoplamento oxidativo de metano, o que pode resultar em um aumento significativo na eficiência e na rentabilidade global do processo.

Apesar das vantagens apresentadas pela rota química do OCM, sua implementação comercial em escala industrial ainda não foi realizada [18]. Os principais desafios enfrentados por essa tecnologia incluem o desenvolvimento de catalisadores que garantam rendimento e conversão adequados para atingir as metas tecnoeconômicas [25, 26], o desenvolvimento de modelos cinéticos que descrevam de forma abrangente o mecanismo de reação em diversas condições de operação [27], e a compreensão do calor liberado no processo e seu impacto no controle da temperatura e na formação de pontos quentes [28].

Atualmente, há muitas pesquisas em andamento para resolver os desafios relacionados à liberação de calor e à formação de pontos quentes no leito catalítico do reator. Uma solução promissora está sendo explorada, baseada na utilização da energia térmica gerada pelas próprias reações químicas do acoplamento, tornando o processo energeticamente próximo da neutralidade [29], sem a necessidade de uma demanda significativa de energia externa.

Na literatura, esse modo de operação do processo é denominado de autotérmico. Essa designação ocorre devido à capacidade do processo de manter-se viável graças ao caráter exotérmico da reação. O modo autotérmico possibilita que o reator opere com temperaturas de alimentação mais baixas em comparação aos outros modos de operação processo, explorando a operação de forma próxima à adiabática.

Assim, adotar esse modo de operação pode resultar em economia de energia externa necessária para sustentar o processo, reduzindo despesas de capital e operacionais [30], tornando a tecnologia mais atrativa para aplicação comercial. No entanto, a análise do desempenho dos reatores nesse modo operacional demanda um entendimento aprofundado sobre o possível desenvolvimento de multiplicidades de estados estacionários do processo OCM, tendo em vista que o modo de operação adiabática impõe necessariamente o aumento expressivo da temperatura de operação em relação à temperatura de alimentação, o que pode gerar descontrole térmico (*runaway*). [12].

Nesse contexto, é essencial aprofundar os estudos sobre a modelagem da produção de eteno via OCM, concentrando-se especialmente em entender o comportamento térmico do reator, visando à implementação da operação autotérmica. Essa investigação é fundamental para compreender as nuances e os desafios enfrentados na aplicação industrial dessa rota química, demandando uma análise metódica e multidisciplinar. Essa análise deve necessariamente abranger desde a compreensão dos aspectos cinéticos e termodinâmicos do processo até a aquisição de dados experimentais e a avaliação de efeitos associados ao escalonamento do processo.

# Capítulo 2

## Objetivos

Os objetivos principais deste trabalho são:

- Formular um modelo matemático para compreender o comportamento térmico do sistema de acoplamento oxidativo de metano.
- Realizar uma análise de bifurcação do modelo matemático desenvolvido para investigar a viabilidade de operação autotérmica do reator e a possível existência de multiplicidade de estados estacionários em algumas regiões de operação.

### 2.1 Objetivo 1: Formulação do Modelo Matemático

O primeiro objetivo geral deste trabalho é desenvolver um modelo matemático que represente com precisão o comportamento térmico do sistema de acoplamento oxidativo de metano (OCM). Essa modelagem será baseada na integração da compreensão fenomenológica do processo com dados experimentais obtidos em escala de bancada. A adequação e a precisão do modelo serão validadas comparando-se as previsões feitas com o modelo e os dados experimentais disponíveis.

Para atingir este objetivo, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Desenvolver uma modelagem matemática para compreensão do comportamento térmico do processo OCM em uma unidade de bancada.
2. Identificar e definir os parâmetros que governam o comportamento térmico do sistema.
3. Estimar e analisar os parâmetros do modelo matemático desenvolvido em escala laboratorial.
4. Realizar uma estimativa inicial dos parâmetros do modelo térmico proposto para a escala industrial, baseada na compreensão da operação do processo OCM entre as duas escalas.

5. Simular o processo OCM em escala industrial a partir da estimativa inicial dos parâmetros adotados para o processo e avaliar a existência de fenômenos de ignição e multiplicidade de estados estacionários no reator.
6. Estimar os parâmetros da escala industrial, baseada no projeto industrial do processo OCM e na revisão da literatura.

## 2.2 Objetivo 2: Análise de Bifurcação do Modelo

O segundo objetivo é conduzir uma análise de bifurcação para o modelo matemático elaborado, com o intuito de investigar as condições de operação autotérmica do reator. Este estudo será realizado interpretando os parâmetros do modelo matemático, buscando compreender como variações nesses parâmetros podem levar a diferentes regimes operacionais, incluindo a transição para a operação autotérmica.

Para atingir este objetivo, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

1. Identificar parâmetros de continuidade na modelagem térmica empregada em escala industrial.
2. Avaliar a presença de condições para a existência de multiplicidade de estados estacionários no modelo térmico elaborado.
3. Conduzir um estudo de bifurcação com os parâmetros estimados, analisando a histerese nos experimentos realizados no planejamento experimental.
4. Desenvolver uma modelagem mais detalhada para os balanços de massa e energia do processo.
5. Comparar e avaliar diferentes modelos cinéticos e suas influências no modelo matemático mais detalhado do reator.
6. Verificar a existência de multiplicidade de estados estacionários e a viabilidade de operação autotérmica no modelo mais detalhado implementado.

# Capítulo 3

## Revisão Bibliográfica

### 3.1 Acoplamento Oxidativo de Metano

O OCM é um processo químico descoberto em 1982 pelos pesquisadores George Keller e Madan Bhasin, que consiste na conversão direta de metano em parafinas e olefinas leves (hidrocarbonetos insaturados com até quatro átomos de carbono), principalmente etano e etileno, na presença de oxigênio e de um catalisador adequado [10, 31]. Além dos produtos mencionados, o OCM também resulta na formação de outras substâncias, como monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e água [5, 32].

A literatura destaca que a rota química do OCM é bastante complexa e ainda não está completamente compreendida pela comunidade científica [33, 34]. Esse desafio para a compreensão do sistema de reação se deve principalmente ao fato de ser uma via de reação homogênea-heterogênea, na qual ambas as fases desempenham papéis importantes na transformação química [35]. Deve-se também considerar o fato de que os catalisadores estão sujeitos a importantes alterações morfológicas entre as condições ambientais *ex situ* (onde grande parte das caracterizações são realizadas) e as condições *operando* [36–39]. A fase catalítica é responsável pela ativação do  $\text{CH}_4$  e sua transformação em radicais metila, enquanto a fase gasosa é responsável pelo acoplamento desses radicais para a produção de  $\text{C}_2\text{H}_6$  [40].

Embora o mecanismo cinético ainda apresente muitas lacunas em aberto para debate, atualmente, a comunidade científica tem esclarecido alguns pontos-chave do mecanismo do sistema de reação. Atualmente, sabe-se que a etapa cineticamente relevante do processo é a clivagem da ligação C-H do metano, que é ativada por espécies de oxigênio presentes na superfície do material catalítico, proveniente do próprio catalisador ou da adsorção dissociativa do oxigênio no meio [35, 40, 41].

A clivagem resulta na formação de radicais metila que são desorvidos do catalisador para a fase gasosa e, então, sofrem acoplamento para formar etano, que

posteriormente é desidrogenado para eteno em condições de elevada temperatura (entre 700 e 900 °C, dependendo do catalisador) [11, 42–44]. Em condições adequadas de concentração de oxigênio na alimentação e tempo de residência, o eteno formado pode ser convertido em monóxido de carbono, predominantemente na fase gasosa, e em seguida oxidado para formar dióxido de carbono, majoritariamente na fase sólida [16, 40]. Outra forma de obtenção das espécies  $\text{CO}_X$  é a oxidação direta do metano para CO e  $\text{CO}_2$  [25].

O mecanismo mais aceito para a rota química de OCM para produção de etileno em cada uma das fases é ilustrado na Figura 3.1 [27, 33].

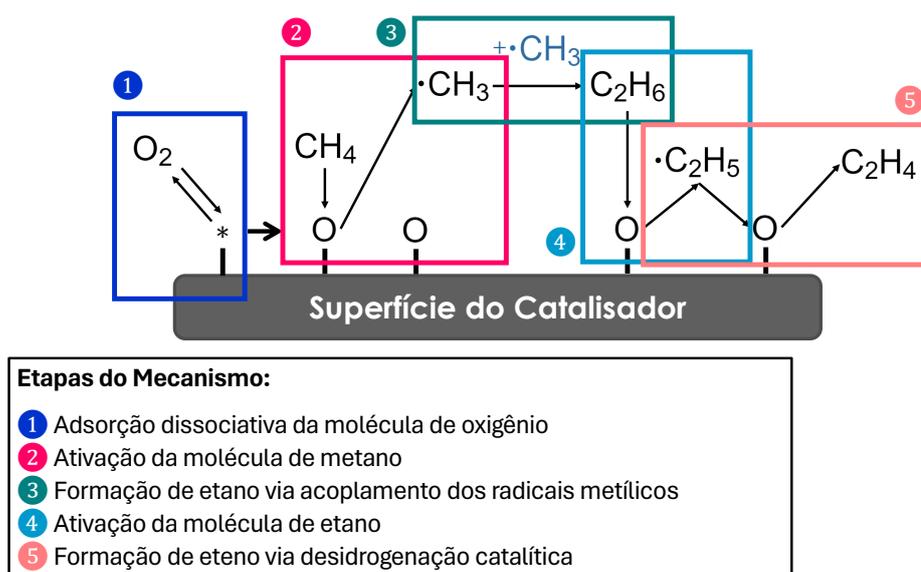


Figura 3.1: Mecanismo Proposto para Explicar a Produção de Eteno via Processo OCM.

Fonte: Elaborado pelo autor (Adaptado de Lee et al., 2012 [27] & Karakaya et al., 2018 [33]).

A reação de OCM é altamente exotérmica (etapas que apresentam variação de entalpia entre -176,59 kJ/mol e -802,62 kJ/mol) e irreversível a pressões moderadas [5, 44], demandando que a operação ocorra em altas temperaturas (superiores a 700 °C) para ativar a molécula de metano e superar a barreira cinética principal: a quebra da ligação C-H [42, 45]. Dessa forma, a função principal do catalisador empregado na reação é de iniciar a oxidação do metano para radicais metila e, ao mesmo tempo, evitar a oxidação desses radicais para  $\text{CO}_X$ , o que é termodinamicamente favorável em relação à reação de acoplamento desejada, na faixa de temperatura de ativação da molécula de metano [5, 46, 47].

O processo de acoplamento oxidativo de metano enfrenta um desafio comum em processos de oxidação seletiva: o *tradeoff* entre conversão e seletividade [6, 43, 48–50]. O aumento da conversão de metano no processo geralmente resulta em diminuição da seletividade para etano e eteno, devido à reatividade das reações paralelas de oxidação profunda. Esse problema operacional constitui um obstáculo

relevante para a viabilidade industrial do processo de OCM, pois afeta diretamente o rendimento das espécies  $C_2$  no processo, impedindo que se atinja a faixa de rendimento de 25 a 35%, sugerida em diversos estudos econômicos na literatura [51–53]. No entanto, trabalhos mais recentes indicam que um rendimento mínimo de 16% pode tornar o processo economicamente atrativo [54, 55].

A Tabela 3.1 mostra os dados de conversão de metano e seletividade das espécies  $C_2$  encontrados na literatura para vários catalisadores empregados no processo de OCM, juntamente com a temperatura reacional em que os dados foram registrados. Ademais, a Figura 3.2 ilustra o efeito de equilíbrio entre conversão e seletividade, conforme reportado no estudo de Zavylova e colaboradores, que investigou dados de conversão e seletividade de diversos catalisadores mencionados na literatura [56]. No referido gráfico, é possível observar as regiões de rendimento que são economicamente viáveis para o processo.

Tabela 3.1: Dados de Desempenho para Catalisadores no Processo OCM.

Catalisador	Temperatura (°C)	Conversão (%)	Seletividade $C_2$ (%)	Rendimento $C_2$ (%)	Referência
Mn/SiO <sub>2</sub>	850	23,00	23,00	5,29	[57]
Mn/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	850	33,00	80,00	26,40	[57]
Ce-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /TiO <sub>2</sub>	800	50,10	52,30	26,20	[58]
WO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	800	12,10	37,50	4,54	[36]
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	800	22,70	49,30	11,19	[36]
Mn-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	800	35,80	48,20	17,26	[36]
LaAlO <sub>3</sub>	775	28,10	42,00	11,80	[59]
SrTiO <sub>3</sub>	800	32,50	48,90	15,90	[60]
Li/MgO	800	22,60	72,50	12,80	[32]
Li <sub>2</sub> CaSiO <sub>4</sub>	800	45,60	57,70	26,30	[61]
La <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	800	28,30	58,50	16,60	[62]
Pr <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	800	15,00	32,60	4,90	[62]
Sm <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	800	22,60	51,00	11,50	[62]
Y <sub>2</sub> Ce <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	800	23,30	52,40	12,20	[62]
MgO	800	25,30	53,80	13,60	[63]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	25,40	57,60	14,60	[63]
La-MgO	800	24,90	63,50	15,80	[63]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /MgO	800	34,20	39,80	13,60	[64]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	800	18,40	30,20	5,60	[65]
CaO/CeO <sub>2</sub>	800	19,40	36,10	7,00	[65]

Outro problema operacional relacionado ao processo de OCM é a formação de pontos quentes no interior dos reatores, principalmente em reatores de leito fixo, o que está associado à alta exotermicidade do sistema de reação OCM [6, 18, 66]. A formação de pontos quentes pode levar à ocorrência de *runaway* no sistema, uma condição em que o sistema químico perde o controle e libera uma quantidade excessiva de energia para o meio reacional.

O *runaway* impacta diretamente a estabilidade dos materiais catalíticos utilizados no processo, acelerando a desativação dos catalisadores concentrados na região dos pontos quentes, o que aumenta o custo dos insumos necessários para a operação e reduz a atratividade econômica do processo [5]. No entanto, novas alternativas estão surgindo para superar essa barreira, com destaque para a operação autotérmica do processo, que será abordada em uma seção posterior.

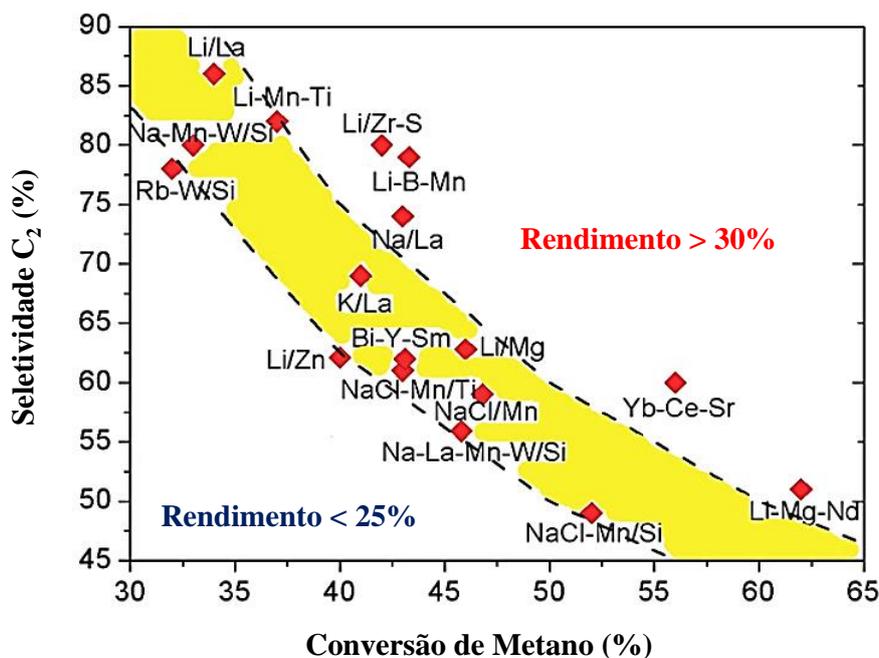


Figura 3.2: *Tradeoff* entre Conversão e Seletividade de Catalisadores no Processo OCM.

Fonte: Vanderwalle, 2019 [6] & Zavyalova et al., 2011 [56]

Um aspecto crucial na tecnologia de OCM é a implementação do processo em escala industrial, não apenas visando à maximização da produção de etileno, mas também à minimização das emissões de gases de efeito estufa, que são os produtos favoráveis termodinamicamente, para tornar a rota verdadeiramente sustentável como definido na introdução deste trabalho.

A literatura já aponta algumas estratégias viáveis para essa situação, com destaque para a integração do processo de OCM com a reforma seca de metano (DRM), visando a aproveitar todo o  $\text{CO}_2$  produzido e metano não convertido para obtenção de gás de síntese [6, 67], que pode ser convertido em hidrocarbonetos leves e pesados por meio do processo de Fischer-Tropsch (FT) [68, 69]. Outra alternativa apontada é direcionar o  $\text{CO}_2$  produzido para indústrias alimentícias (produção de bebidas) e indústrias químicas (produção de metanol, ureia e plásticos) [12, 70].

Apesar do OCM não ter resultado em uma implementação comercial até hoje, já ocorreu uma tentativa de operação industrial dessa tecnologia desenvolvida pela

empresa norte-americana *Siluria Technologies* em 2015. Segundo informações da empresa, a unidade projetada tinha a capacidade de produzir aproximadamente 350 toneladas de eteno por ano, operando em condições mais brandas de temperatura (200 a 300 °C) e mais severas de pressão (5 a 10 atm), utilizando um reator de leito fixo baseado em catalisadores de nanofios [5, 71].

## 3.2 Modelos Cinéticos

A construção de um modelo cinético constitui uma etapa fundamental no projeto de dimensionamento ou na modelagem de um reator químico, porque tais modelos são capazes de prever o impacto de diferentes variáveis de operação e auxiliam na interpretação e otimização dos dados observados da reação, reduzindo o esforço experimental [27, 72]. Afinal, o modelo cinético deve ser capaz de interpretar o comportamento da síntese em uma ampla faixa de condições de reação e prever a quantidade de cada produto formado, o rendimento e a seletividade da reação.

Conforme discutido na primeira seção deste capítulo, a literatura expõe que a rota química do acoplamento oxidativo de metano é bastante complexa, o que influencia diretamente a proposição de modelos cinéticos para prever o comportamento do fenômeno químico. Além disso, o mecanismo de reação é fortemente influenciado pelo tipo de catalisador utilizado no processo [34], dificultando a comparação dos resultados entre diferentes trabalhos na literatura e a validação de um modelo cinético universal para o mecanismo em questão. Portanto, a escolha do catalisador para a reação torna-se uma variável importante para o dimensionamento e a modelagem de reatores químicos, pois afeta diretamente o modelo cinético.

Um dos primeiros modelos cinéticos desenvolvidos para o processo catalítico de OCM é descrito no trabalho de Stansch, Mleczko e Baerns (1997), que investigaram o acoplamento oxidativo de metano utilizando o catalisador  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  em um reator de leito empacotado [73]. O modelo elaborado pelos autores abarcava 10 etapas reacionais pseudo-homogêneas e era aplicável a uma ampla variedade de condições operacionais, tais como temperatura (700 a 955 °C), pressão parcial de oxigênio (1 a 20 kPa), pressão parcial de metano (10 a 95 kPa), razão molar de alimentação  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (5 a 10), conversão de metano (1 a 32%), e seletividade de hidrocarbonetos  $\text{C}_2+$  (16 a 75%).

O modelo completo incluía 52 parâmetros, cujas estimativas foram obtidas mediante a aplicação do método de busca aleatória [74], com o objetivo de maximizar a função objetivo de verossimilhança logarítmica. Essa otimização se baseou na comparação entre os rendimentos experimentais de cada produto e os rendimentos previstos pelo modelo, considerando os 135 experimentos realizados. O resultado final do modelo é apresentado na Tabela 3.2.

A influência da temperatura nos parâmetros relacionados às constantes cinéticas das taxas de reação foi prevista no modelo por meio da equação de Arrhenius, conforme documentado na Equação 3.1. De maneira similar, a constante de equilíbrio de adsorção é afetada pela temperatura e pela variação de entalpia de adsorção, conforme descrito na Equação de Van't Hoff, de acordo com a Equação 3.2.

Tabela 3.2: Modelo Cinético de Stansch, Mleczko e Baerns para o Processo OCM.

Nº	Reação Química	Fase	Taxa de Reação
1	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_1 = \frac{k_1(K_{1,\text{O}_2}p_{\text{O}_2})^{n_1}p_{\text{CH}_4}}{(1+(K_{1,\text{O}_2}p_{\text{O}_2})^{n_1}+K_{1,\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2})^2}$
2	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_2 = \frac{k_2p_{\text{CH}_4}^{m_2}p_{\text{O}_2}^{n_2}}{(1+K_{2,\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2})^{n_2}}$
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	Sólida	$r_3 = \frac{k_3p_{\text{CH}_4}^{m_3}p_{\text{O}_2}^{n_3}}{(1+K_{3,\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2})^{n_3}}$
4	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Sólida	$r_4 = \frac{k_4p_{\text{CH}_4}^{m_4}p_{\text{O}_2}^{n_4}}{(1+K_{4,\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2})^{n_4}}$
5	$\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_5 = \frac{k_5p_{\text{CH}_4}^{m_5}p_{\text{O}_2}^{n_5}}{(1+K_{5,\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2})^{n_5}}$
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_6 = \frac{k_6p_{\text{CH}_4}^{m_6}p_{\text{O}_2}^{n_6}}{(1+K_{6,\text{CO}_2}p_{\text{CO}_2})^{n_6}}$
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	Sólida	$r_7 = k_7p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{m_7}p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_7}$
8	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Gasosa	$r_8 = k_8p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{m_8}$
9	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_9 = k_9p_{\text{CO}_2}^{m_9}p_{\text{H}_2}^{n_9}$
10	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Sólida	$r_{10} = k_{10}p_{\text{CO}}^{m_{10}}p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{10}}$

$$k_i(T) = k_{0i} \cdot \exp \left[ -\frac{E_{Ai}}{RT} \right] \quad (3.1)$$

$$K_{i,j}(T) = K_{0i,j} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta H_j^{\text{ads}}}{RT} \right] \quad (3.2)$$

em que:

- $k_i$  é a taxa intrínseca da reação  $i$ .
- $k_{0i}$  é o fator pré-exponencial da constante cinética da reação  $i$ .
- $E_{Ai}$  é a energia de ativação da reação  $i$ .
- $K_{i,j}$  é a constante de equilíbrio de adsorção do componente  $j$  na reação  $i$ .

- $K_{0i,j}$  é a constante de adsorção do componente  $j$  na reação  $i$ .
- $\Delta H_j^{ads}$  é a entalpia de adsorção do componente  $j$ .
- $R$  é a constante dos gases ideais.
- $T$  é a temperatura absoluta do meio reacional.
- $r_i$  é a taxa de reação específica para a reação  $i$ .
- $p_j$  é a pressão parcial do componente  $j$ .
- $m_i$  é a ordem de reação do componente  $j$  na reação  $i$ .
- $n_i$  é a ordem de reação do componente  $j$  na reação  $i$ .

Os autores constataram que o modelo em questão previa os rendimentos das espécies químicas com um erro médio relativo em torno de 22% em relação aos dados experimentais. Esse resultado indica que o modelo cinético em análise pode ser considerado como um modelo genérico aplicável a catalisadores OCM com características semelhantes. Essa conclusão foi corroborada por Ghiasi e colaboradores [75], que utilizaram o mesmo modelo cinético, porém aplicado ao catalisador Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, e obtiveram uma precisão de seletividade de eteno e etano comparável ao desempenho esperado para o sistema com o catalisador La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO.

No entanto, foi ressaltado pelos autores que o modelo possui a desvantagem de supor que as reações em fase gasosa são desprezíveis, o que restringe sua aplicação a reatores com volumes de fase gasosa pequenos e a uma faixa específica de condições operacionais. Outro ponto relevante é que o modelo cinético proposto pelos autores apresenta um alto número de parâmetros, possivelmente levando à presença de parâmetros correlacionados, o que não foi investigado. Além disso, não foi conduzida uma análise de incerteza do modelo, o que adiciona complexidade a sua aplicação.

Apesar das desvantagens identificadas no modelo cinético proposto por Stansch, Mleczko e Baerns, até os dias atuais esse trabalho continua a ser utilizado como referência para outros estudos que buscam desenvolver modelos cinéticos para o OCM. Um exemplo notável é o estudo conduzido por Mahdi Daneshpayeh e colaboradores em 2009, no qual foi proposto um modelo cinético para o OCM utilizando catalisadores de Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, empregando um reator microcatalítico [76].

A elaboração desse modelo cinético foi embasada na avaliação de cinco modelos cinéticos para o processo OCM disponíveis na literatura [64, 73, 77–79]. Nessa análise, diversos critérios foram considerados, incluindo a precisão dos dados experimentais, o número de parâmetros, as condições operacionais e a probabilidade de

validade de cada modelo. Os resultados obtidos pelos pesquisadores indicaram que o modelo proposto por Stansch, Mleczko e Baerns (1997) apresentou o melhor desempenho, levando à proposição de um modelo derivado desse trabalho, com uma menor quantidade de parâmetros termodinâmicos, conforme evidenciado na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Modelo Cinético de Daneshpayeh e colaboradores para o Processo OCM.

Nº	Reação Química Estequiométrica	Fase	Taxa de Reação
1	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{CH}_4}^{m_1} (K_{1,\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{n_1}}{[1 + (K_{1,\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{n_1}]^2}$
2	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_2 = k_2 p_{\text{CH}_4}^{m_2} p_{\text{O}_2}^{n_2}$
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	Sólida	$r_3 = k_3 p_{\text{CH}_4}^{m_3} p_{\text{O}_2}^{n_3}$
4	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Sólida	$r_4 = k_4 p_{\text{CO}}^{m_4} p_{\text{O}_2}^{n_4}$
5	$\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_5 = k_5 p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{m_5} p_{\text{O}_2}^{n_5}$
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_6 = k_6 p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{m_6} p_{\text{O}_2}^{n_6}$
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	Sólida	$r_7 = k_7 p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{m_7} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_7}$
8	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Gasosa	$r_8 = k_8 p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{m_8}$
9	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_9 = k_9 p_{\text{CO}_2}^{m_9} p_{\text{H}_2}^{n_9}$
10	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Sólida	$r_{10} = k_{10} p_{\text{CO}}^{m_{10}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{10}}$

Cabe ressaltar que o modelo considera a influência da constante da taxa de reação e da constante de equilíbrio em relação à temperatura, seguindo a Lei de Arrhenius e a Equação de Van't Hoff, respectivamente. A partir desse modelo elaborado e dos dados experimentais coletados, os pesquisadores procederam à estimativa dos parâmetros do modelo cinético em condições de temperatura fixa (800 °C a 900 °C), razão de metano/oxigênio (4 a 7,5) e tempo espacial (30 a 160 kg · s/m<sup>3</sup>) sob pressão constante de 657 mmHg. O modelo cinético formulado apresentou uma precisão com desvio absoluto relativo inferior a 9,1% em relação às medidas experimentais, mostrando um desempenho superior ao previsto pelo modelo de Stansch, Mleczko e Baerns (1997).

Para contornar a limitação identificada por Stansch, Mleczko e Baerns na obtenção de modelos cinéticos, o trabalho posteriormente publicado por Sun, Thybaut e Marin [80] buscou abordar a cinética do processo de acoplamento oxidativo em catalisadores de Sn/Li/MgO e Li/MgO, utilizando um modelo de reator de leito fixo

unidimensional heterogêneo. Assim, os pesquisadores procuraram propor um modelo cinético que considerasse a relevância das fases catalítica e gasosa na descrição do processo químico.

Esse estudo apresenta um modelo cinético composto por 14 reações na fase sólida e 39 reações na fase gasosa, todas elementares e com taxas descritas pela lei de ação de massa. Além disso, os autores se basearam nos dados experimentais documentados nos trabalhos de Couwenberg, Chen e Marin [81, 82], que realizaram experimentos em diferentes condições de pressão (108 a 130 kPa), temperatura (674 a 740 °C) e razão molar de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  (2 a 12).

A estimação dos parâmetros do modelo ocorreu por meio da minimização da soma ponderada dos resíduos quadráticos entre as frações molares observadas em experimentos e as frações molares calculadas pelo modelo proposto. Para resolver o problema de estimação, foram utilizados dois métodos de otimização: o método de Rosenbrock [83] para a minimização inicial e o método de Marquardt [84] para o refinamento da solução.

O modelo cinético completo pode ser encontrado nas Tabelas 3.4 e 3.5, sendo que a Tabela 3.4 apresenta as reações em fase gasosa e a Tabela 3.5 apresenta as reações superficiais. O símbolo \* é empregado para denotar os sítios ativos do catalisador utilizado, enquanto a variável  $L_t$  representa a densidade dos sítios ativos. É pertinente mencionar que a letra M é atribuída a um terceiro corpo na fase gasosa. No contexto mecanístico da época, M referia-se a uma espécie desconhecida que poderia afetar as interações reagente-reagente ou reagente-sítio ativo, uma abordagem considerada usualmente inadequada atualmente. Mais tarde, os autores conseguiram implementar o mesmo modelo em um sistema de reação que utiliza o material La-Sr/CaO como catalisador [85].

Tabela 3.4: Sistema de Reações em Fase Gasosa do Modelo Cinético de Sun, Thybaut & Marin para o Processo OCM.

Reação Química	Equação da Taxa de Reação
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{HO}_2\bullet$	$r_1 = k_1 C_{\text{CH}_4} C_{\text{O}_2}$
$\text{CH}_4 + \text{H}\bullet \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{H}_2$	$r_2 = k_2 C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}\bullet}$
$\text{CH}_4 + \text{O}\bullet \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{OH}\bullet$	$r_3 = k_3 C_{\text{CH}_4} C_{\text{O}\bullet}$
$\text{CH}_4 + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$r_4 = k_4 C_{\text{CH}_4} C_{\text{OH}\bullet}$
$\text{CH}_4 + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$	$r_5 = k_5 C_{\text{CH}_4} C_{\text{HO}_2\bullet}$
$\text{CH}_3\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\bullet + \text{O}\bullet$	$r_6 = k_6 C_{\text{CH}_3\bullet} C_{\text{O}_2}$
$\text{CH}_3\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}\bullet$	$r_7 = k_7 C_{\text{CH}_3\bullet} C_{\text{O}_2}$
$\text{CH}_3\bullet + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\bullet + \text{OH}\bullet$	$r_8 = k_8 C_{\text{CH}_3\bullet} C_{\text{HO}_2\bullet}$
$\text{CH}_3\bullet + \text{CH}_3\bullet + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{M}$	$r_9 = k_9 C_{\text{CH}_3\bullet}^2$

Reação Química	Equação da Taxa de Reação
$\text{CH}_3\text{O}\bullet + \text{M} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}\bullet + \text{M}$	$r_{10} = k_{10}C_{\text{CH}_3\text{O}\bullet}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{CHO}\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$r_{11} = k_{11}C_{\text{CH}_2\text{O}}C_{\text{OH}\bullet}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{CHO}\bullet + \text{H}_2\text{O}_2$	$r_{12} = k_{12}C_{\text{CH}_2\text{O}}C_{\text{OH}_2\bullet}$
$\text{CH}_2\text{O} + \text{CH}_3\bullet \rightarrow \text{CHO}\bullet + \text{CH}_4$	$r_{13} = k_{13}C_{\text{CH}_2\text{O}}C_{\text{CH}_3\bullet}$
$\text{CHO}\bullet + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H}\bullet + \text{M}$	$r_{14} = k_{14}C_{\text{CHO}\bullet}$
$\text{CHO}\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2\bullet$	$r_{15} = k_{15}C_{\text{CHO}\bullet}C_{\text{O}_2}$
$\text{CO} + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}\bullet$	$r_{16} = k_{16}C_{\text{CO}}C_{\text{HO}_2\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{H}_2$	$r_{17} = k_{17}C_{\text{C}_2\text{H}_6}C_{\text{H}\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$r_{18} = k_{18}C_{\text{C}_2\text{H}_6}C_{\text{OH}\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_3\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{CH}_4$	$r_{19} = k_{19}C_{\text{C}_2\text{H}_6}C_{\text{CH}_3\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}\bullet$	$r_{20} = k_{20}C_{\text{C}_2\text{H}_5\bullet}C_{\text{OH}_2\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}\bullet + \text{M}$	$r_{21} = k_{21}C_{\text{C}_2\text{H}_5\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{HO}_2\bullet$	$r_{22} = k_{22}C_{\text{C}_2\text{H}_5\bullet}C_{\text{O}_2}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\bullet + \text{HO}_2\bullet$	$r_{23} = k_{23}C_{\text{C}_2\text{H}_4}C_{\text{O}_2}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\bullet + \text{H}_2$	$r_{24} = k_{24}C_{\text{C}_2\text{H}_4}C_{\text{H}\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\bullet + \text{H}_2\text{O}$	$r_{25} = k_{25}C_{\text{C}_2\text{H}_4}C_{\text{OH}\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\bullet \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\bullet + \text{CH}_4$	$r_{26} = k_{26}C_{\text{C}_2\text{H}_4}C_{\text{CH}_3\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{OH}\bullet \rightarrow \text{CH}_3\bullet + \text{CH}_2\text{O}$	$r_{27} = k_{27}C_{\text{C}_2\text{H}_4}C_{\text{OH}\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_3\bullet + \text{M} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}\bullet + \text{M}$	$r_{28} = k_{28}C_{\text{C}_2\text{H}_3\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_3\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{HO}_2\bullet$	$r_{29} = k_{29}C_{\text{C}_2\text{H}_3\bullet}C_{\text{O}_2}$
$\text{C}_2\text{H}_3\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{CHO}\bullet$	$r_{30} = k_{30}C_{\text{C}_2\text{H}_3\bullet}C_{\text{O}_2}$
$\text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{CH}_3\bullet \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	$r_{31} = k_{31}C_{\text{C}_2\text{H}_5\bullet}C_{\text{CH}_3\bullet}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}\bullet \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\bullet + \text{H}_2$	$r_{32} = k_{32}C_{\text{C}_3\text{H}_8}C_{\text{H}\bullet}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\bullet \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\bullet$	$r_{33} = k_{33}C_{\text{C}_2\text{H}_4}C_{\text{CH}_3\bullet}$
$\text{C}_3\text{H}_7\bullet \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}\bullet$	$r_{34} = k_{34}C_{\text{C}_3\text{H}_7\bullet}$
$\text{O}_2 + \text{H}\bullet \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{O}\bullet$	$r_{35} = k_{35}C_{\text{O}_2}C_{\text{H}\bullet}$
$\text{O}_2 + \text{H}\bullet + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2\bullet + \text{M}$	$r_{36} = k_{36}C_{\text{O}_2}C_{\text{H}\bullet}$
$\text{HO}_2\bullet + \text{HO}_2\bullet \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}\bullet + \text{OH}\bullet$	$r_{37} = k_{37}C_{\text{HO}_2\bullet}^2$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH}\bullet + \text{OH}\bullet + \text{M}$	$r_{38} = k_{38}C_{\text{H}_2\text{O}_2}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\bullet + \text{H}\bullet$	$r_{39} = k_{39}C_{\text{C}_2\text{H}_6}$

Tabela 3.4 – continuação da página anterior

Tabela 3.5: Sistema de Reações em Fase Sólida do Modelo Cinético de Sun, Thybaut & Marin para o Processo OCM.

Reação Química	Equação da Taxa de Reação
$\text{O}_2 + 2* \rightleftharpoons 2 \text{O}*$	$r_{40} = k_{40+}\theta_*^2L_t - k_{40-}\theta_{\text{O}}^2L_t$
$\text{CH}_4 + \text{O}* \rightleftharpoons \text{CH}_3\bullet + \text{OH}*$	$r_{41} = k_{41+}C_{\text{CH}_4}\theta_{\text{O}}L_t - k_{41-}C_{\text{CH}_3\bullet}\theta_{\text{OH}}L_t$

Reação Química	Equação da Taxa de Reação
$C_2H_4 + O^* \rightleftharpoons C_2H_3\bullet + OH^*$	$r_{42} = k_{42+}C_{C_2H_4}\theta_O L_t - k_{42-}C_{C_2H_3\bullet}\theta_{OH} L_t$
$C_2H_6 + O^* \rightleftharpoons C_2H_5\bullet + OH^*$	$r_{43} = k_{43+}C_{C_2H_6}\theta_O L_t - k_{43-}C_{C_2H_5\bullet}\theta_{OH} L_t$
$2 OH^* \rightleftharpoons H_2O^* + O^*$	$r_{44} = k_{44+}\theta_{OH}^2 L_t - k_{44-}\theta_{H_2O}\theta_O L_t$
$H_2O^* \rightleftharpoons H_2O + ^*$	$r_{45} = k_{45+}\theta_{H_2O} L_t - k_{45-}\theta_{H_2O}\theta_* L_t$
$CH_3\bullet + O^* \rightleftharpoons CH_3O^*$	$r_{46} = k_{46+}C_{CH_3\bullet}\theta_O L_t - k_{46-}\theta_{CH_3O} L_t$
$CH_3O^* + O^* \rightleftharpoons CH_2O^* + OH^*$	$r_{47} = k_{47+}\theta_{CH_3O}\theta_O L_t - k_{47-}\theta_{CH_2O}\theta_{OH} L_t$
$CH_2O^* + O^* \rightleftharpoons HCO^* + OH^*$	$r_{48} = k_{48+}\theta_{CH_2O}\theta_O L_t - k_{48-}\theta_{HCO}\theta_{OH} L_t$
$CHO^* + O^* \rightleftharpoons CO^* + OH^*$	$r_{49} = k_{49+}\theta_{CHO}\theta_O L_t - k_{49-}\theta_{CO}\theta_{OH} L_t$
$CO^* + O^* \rightleftharpoons CO_2^* + ^*$	$r_{50} = k_{50+}\theta_{CO}\theta_O L_t - k_{50-}\theta_{CO_2}\theta_* L_t$
$CO + ^* \rightleftharpoons CO^*$	$r_{51} = k_{51+}\theta_{CO}\theta_* L_t - k_{51-}\theta_{CO} L_t$
$CO_2 + ^* \rightleftharpoons CO_2^*$	$r_{52} = k_{52+}\theta_{CO_2}\theta_* L_t - k_{52-}\theta_{CO_2} L_t$
$4 HO_2\bullet \xrightarrow{sup} 3 O_2 + 4 H_2O$	$r_{53} = k_{53+}C_{HO_2\bullet}^4 - k_{53-}C_{O_2}^3 C_{H_2O}^4$

Tabela 3.5 – continuação da página anterior

A equação de Arrhenius (Equação 3.1) foi utilizada para avaliar a relação entre a constante cinética da taxa de reação e a temperatura, tanto na fase gasosa quanto na fase sólida, no sentido direto da reação. Entretanto, a constante da taxa de reação no sentido inverso foi calculada a partir dos valores da constante de equilíbrio e da constante da taxa no sentido direto, conforme a Equação 3.3, que aplicando a Lei de Arrhenius permite a estimação do fator pré-exponencial e das energias de ativação para as reações inversas. Os valores das constantes de equilíbrio foram obtidos por meio da base de dados termodinâmicos denominada Chemkin, desenvolvida pelo Laboratório Nacional de Sandia [86].

$$k_{i-}(T) = \frac{k_{i+}(T)}{K_i(T)} \quad (3.3)$$

em que:

- $k_{i+}$  é a taxa intrínseca da reação  $i$  no sentido direto.
- $k_{i-}$  é a taxa intrínseca da reação  $i$  no sentido inverso.
- $K_i$  é a constante de equilíbrio termodinâmico da reação  $i$ .
- $C_j$  é a concentração molar do componente  $j$ .
- $\theta_*$  é a fração de sítios vazios.
- $\theta_j$  é o grau de cobertura na superfície pela espécie  $j$ .

Posteriormente, a rede de reações na fase catalítica foi ampliada para 26 etapas elementares no trabalho de Kechagiopoulos, Thybaut e Marin [87], que deram continuidade ao trabalho anterior estudando a cinética do OCM nos catalisadores Sn/Li/MgO no mesmo modelo de reator mencionado. O principal objetivo dos autores era propor um modelo cinético mais extenso para uma descrição mais detalhada do mecanismo da reação na superfície do catalisador. As reações catalíticas adicionais desse novo modelo estão disponíveis na Tabela 3.6. Cabe ressaltar que os autores eliminaram a reação  $r_{53}$  do modelo anterior.

Tabela 3.6: Reações Complementares na Fase Sólida para Formulação do Modelo Cinético de Kechagiopoulos, Thybaut e Marin.

Reação na Fase Catalítica	Equação da Taxa de Reação
$C_2H_4 + O^* \rightleftharpoons C_2H_4O^*$	$r_{54} = k_{54+}C_{C_2H_4}\theta_{O}L_t - k_{54-}\theta_{C_2H_4O}L_t$
$C_2H_4O^* + O^* \rightleftharpoons C_2H_3O^* + OH^*$	$r_{55} = k_{55+}\theta_{C_2H_4O}\theta_{O}L_t - k_{55-}\theta_{C_2H_3O}\theta_{OH}L_t$
$C_2H_3O^* + O^* \rightleftharpoons CH_2O^* + HCO^*$	$r_{56} = k_{56+}\theta_{C_2H_3O}\theta_{O}L_t - k_{56-}\theta_{CH_2O}\theta_{HCO}L_t$
$C_2H_5\bullet + O^* \rightleftharpoons C_2H_4 + OH^*$	$r_{57} = k_{57+}\theta_{C_2H_5\bullet}\theta_{O}L_t - k_{57-}\theta_{C_2H_4}\theta_{OH}L_t$
$CH_3O\bullet + O^* \rightleftharpoons CH_2O + OH^*$	$r_{58} = k_{58+}\theta_{CH_3O\bullet}\theta_{O}L_t - k_{58-}\theta_{CH_2O}\theta_{OH}L_t$
$CH_2O + O^* \rightleftharpoons CHO\bullet + OH^*$	$r_{59} = k_{59+}\theta_{CH_2O}\theta_{O}L_t - k_{59-}\theta_{CHO\bullet}\theta_{OH}L_t$
$CHO\bullet + O^* \rightleftharpoons CO + OH^*$	$r_{60} = k_{60+}\theta_{CHO\bullet}\theta_{O}L_t - k_{60-}\theta_{CO}\theta_{OH}L_t$
$H_2 + O^* \rightleftharpoons H\bullet + OH^*$	$r_{61} = k_{61+}C_{H_2}\theta_{O}L_t - k_{61-}C_{H\bullet}\theta_{OH}L_t$
$H_2O_2 + O^* \rightleftharpoons HO_2\bullet + OH^*$	$r_{62} = k_{62+}C_{H_2O_2}\theta_{O}L_t - k_{62-}C_{HO_2\bullet}\theta_{OH}L_t$
$OH\bullet + O^* \rightleftharpoons O\bullet + OH^*$	$r_{63} = k_{63+}C_{OH\bullet}\theta_{O}L_t - k_{63-}C_{O\bullet}\theta_{OH}L_t$
$H_2O + O^* \rightleftharpoons OH\bullet + OH^*$	$r_{64} = k_{64+}C_{H_2O}\theta_{O}L_t - k_{64-}C_{OH\bullet}\theta_{OH}L_t$
$HO_2\bullet + O^* \rightleftharpoons O_2 + OH^*$	$r_{65} = k_{65+}C_{HO_2\bullet}\theta_{O}L_t - k_{65-}C_{O_2}\theta_{OH}L_t$
$HO_2\bullet + * \rightleftharpoons HO\bullet + O^*$	$r_{66} = k_{66+}C_{HO_2\bullet}\theta_*L_t - k_{66-}C_{HO\bullet}\theta_{O}L_t$

A taxa de reação de um determinado componente presente na rede de reações na fase gasosa do modelo cinético é determinada pela Equação 3.4, que se baseia no somatório das taxas das etapas elementares, ponderados pelos coeficientes estequiométricos de cada reação na fase gasosa da rota que contenha o componente. As taxas elementares das reações gasosas foram descritas pela Lei de Ação de Massas e apresentadas na Tabela 3.4, cujos parâmetros foram estimados no trabalho de Sun, Thybaut e Marin [80].

A estratégia de cálculo foi aplicada também aos componentes presentes na rede de reações catalíticas, sendo a taxa de reação na superfície do catalisador é

descrita pela Equação 3.5. No entanto, os autores supuseram que as taxas das reações elementares são descritas apenas pelo sentido direto da reação, negligenciando o termo referente à reversibilidade da etapa elementar de reação, oriundo das limitações que a transferência de massa pode causar no sistema OCM. O grau de cobertura da superfície e a fração de sítios ativos nas taxas de reação são obtidos por meio da aproximação de estado pseudo-estacionário (HEPE) e o balanço de sítios apresentados na Equação 3.6 e Equação 3.7, respectivamente.

$$R_j^G = \sum_{i=1}^{39} \nu_{i,j} r_i \quad (3.4)$$

$$R_j^S = \sum_{i=40}^{53} \nu_{i,j} r_i \quad (3.5)$$

$$R_j^S = 0 \quad (3.6)$$

$$\theta_* + \sum_{j=1}^{N_S} \theta_j = 1 \quad (3.7)$$

em que:

- $R_j^G$  é a taxa de reação global da espécie  $j$  na fase gasosa.
- $R_j^S$  é a taxa de reação global da espécie  $j$  na fase sólida.
- $\nu_{i,j}$  é a coeficiente estequiométrico do componente  $j$  na reação  $i$ .
- $r_i$  é a taxa de reação específica para a reação  $i$ .
- $\theta_*$  é a fração de sítios vazios.
- $\theta_j$  é o grau de cobertura na superfície pela espécie  $j$ .
- $N_S$  é o número de espécies químicas na superfície do catalisador.

Simultaneamente em relação ao trabalho anteriormente mencionado, foi publicado o estudo de Ali Vatani e colaboradores [88] que apresentou um modelo cinético para o processo OCM em catalisadores de Li/MgO. O estudo baseou-se em dados experimentais da reação obtidos em um reator microcatalítico de leito empacotado.

Conforme descrito pelos autores, a síntese do OCM foi conduzida à pressão atmosférica, abrangendo uma ampla faixa de condições operacionais, incluindo temperatura (variando de 710 a 850°C), razão molar de metano para oxigênio (variando

de 1 a 3) e velocidade espacial (variando de 35 a 100 h<sup>-1</sup>). Esse estudo meticuloso resultou na obtenção de uma vasta base de dados experimentais, que inclui informações sobre conversão e seletividade dos produtos formados ao longo dessas diversas condições operacionais.

O modelo proposto pelos autores consistia em 16 reações, apresentadas na Tabela 3.7, para compreender a rota química estudada tanto na fase gasosa quanto na fase sólida. A formação de etano e a oxidação dos componentes envolvidos foram descritas por uma equação de taxa do tipo Langmuir Hinshelwood Hougen Watson (LHHW) de adsorção competitiva, enquanto as demais etapas de reação do mecanismo cinético tiveram suas taxas de reação descritas por leis de potência. Uma simplificação adotada no modelo foi tratar as reações na fase catalítica como reações globais pseudohomogêneas, semelhante ao trabalho de Stansch, Mlecko e Baerns [73].

Tabela 3.7: Modelo Cinético de Vatani e Colaboradores para o Acoplamento Oxidativo de Metano.

Reação Química	Fase	Equação da Taxa de Reação
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_1 = \frac{k_1 p_{\text{CH}_4}^{m_1} p_{\text{O}_2}^{n_1}}{(1 + K_{1,\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2}$
$2 \text{CH}_4 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_2 = \frac{k_2 p_{\text{CH}_4}^{m_2} (K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{n_2}}{(1 + (K_{\text{O}_2} p_{\text{O}_2})^{n_2} + K_{2,\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	Sólida	$r_3 = \frac{k_3 p_{\text{CH}_4}^{m_3} p_{\text{O}_2}^{n_3}}{(1 + K_{3,\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	Sólida	$r_4 = \frac{k_4 p_{\text{CO}}^{m_4} p_{\text{O}_2}^{n_4}}{(1 + K_{4,\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_5 = \frac{k_5 p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{m_5} p_{\text{O}_2}^{n_5}}{(1 + K_{5,\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_6 = \frac{k_6 p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{m_6} p_{\text{O}_2}^{n_6}}{(1 + K_{6,\text{CO}_2} p_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	Gasosa	$r_7 = k_7 p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{n_7}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	Sólida	$r_8 = k_8 p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{m_8} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_8}$
$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	Sólida	$r_9 = k_9 p_{\text{CO}}^{m_9} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_9}$
$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	Sólida	$r_{10} = k_{10} p_{\text{CO}_2}^{m_{10}} p_{\text{H}_2}^{n_{10}}$

Reação Química	Fase	Equação da Taxa de Reação
$C_2H_6 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{2}{3} C_3H_6 + H_2O$	Sólida	$r_{11} = \frac{k_{11}p_{C_2H_6}^{m_{11}}p_{O_2}^{n_{11}}}{(1+K_{11,CO_2}p_{CO_2})^2}$
$C_3H_6 + 3 O_2 \rightarrow 3 CO + 3 H_2O$	Sólida	$r_{12} = \frac{k_{12}p_{C_3H_6}^{m_{12}}p_{O_2}^{n_{12}}}{(1+K_{12,CO_2}p_{CO_2})^2}$
$C_3H_6 + 3 H_2O \rightarrow 3 CO + 6 H_2$	Sólida	$r_{13} = k_{13}p_{C_3H_6}^{m_{13}}p_{H_2O}^{n_{13}}$
$C_2H_6 + \frac{1}{6} O_2 \rightarrow \frac{2}{3} C_3H_8 + \frac{1}{3} H_2O$	Sólida	$r_{14} = \frac{k_{14}p_{C_2H_6}^{m_{14}}p_{O_2}^{n_{14}}}{(1+K_{14,CO_2}p_{CO_2})^2}$
$C_3H_8 + \frac{7}{2} O_2 \rightarrow 3 CO + 4 H_2O$	Sólida	$r_{15} = \frac{k_{15}p_{C_3H_8}^{m_{15}}p_{O_2}^{n_{15}}}{(1+K_{15,CO_2}p_{CO_2})^2}$
$C_3H_8 + 3 H_2O \rightarrow 3 CO + 7 H_2$	Sólida	$r_{16} = k_{16}p_{C_3H_8}^{m_{16}}p_{H_2O}^{n_{16}}$

Tabela 3.7 – continuação da página anterior

A estimação dos 85 parâmetros do modelo completo foi executado por meio da minimização da função objetivo de erro médio quadrático (MSE, sigla em inglês para *Mean Squared Error*) entre os dados experimentais de conversão e seletividade e os valores previstos pelo modelo. O problema de otimização foi resolvido aplicando um método estocástico de algoritmo genético [89], pois os autores consideraram que a função objetivo era potencialmente não linear e apresentava múltiplos mínimos locais. Esse método é recomendado na literatura para a busca do mínimo global e encontra ampla aplicação em problemas de cinética química [90].

Os autores avaliaram a precisão e acurácia do modelo com base em dados provenientes de 175 experimentos realizados. Eles relataram um erro médio relativo entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo de 2,8% para a conversão de metano e uma variação de 5% a 10% para a seletividade dos componentes envolvidos no modelo. Esses resultados indicam que o modelo cinético elaborado apresentou uma boa capacidade de previsão do sistema OCM para o catalisador utilizado, podendo ser aplicado em simulações de reatores de leito fixo. No entanto, como já mencionado no trabalho anterior de Stansch, Mlecko e Baerns (1997), o modelo ainda negligencia em certa medida a fase gasosa. Tal aspecto foi identificado pelos autores como uma limitação do modelo proposto, tornando-o inadequado para conduzir simulações em reatores de leito fluidizado ou borbulhante.

Visando a elaborar uma compreensão simples do comportamento cinético do sistema reacional que incluísse ambas as fases presentes no meio de reação, o trabalho

de Mi Ran Lee e colaboradores [27] foi publicado antes do trabalho de Vantani e colaboradores. Esse trabalho propôs um modelo cinético do sistema OCM baseado em medidas experimentais em um reator microcatalítico em condições variadas de velocidade espacial (5000 - 30000 h<sup>-1</sup>), relação metano/oxigênio (2 - 8) e temperatura (760 - 850 °C), usando o catalisador gel Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn/SiO<sub>2</sub>. O sistema experimental foi projetado de forma que as reações ocorressem nas proximidades da região de carga do catalisador.

O modelo cinético proposto pelos autores está disponível na Tabela 3.8 e consiste em um conjunto de 16 reações elementares que contemplam a adsorção dissociativa do oxigênio, as reações na superfície catalítica e as reações em fase gasosa, embasado nos resultados de trabalhos anteriores sobre o mesmo assunto [35, 73, 82]. É importante destacar que, para a construção do modelo, os autores admitiram a hipótese de equilíbrio rápido para certas espécies adsorvidas (O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O), taxas de reações elementares e estado pseudo-estacionário para o intermediário CHO na superfície catalítica.

Tabela 3.8: Modelo Cinético de Lee e Colaboradores para o Processo OCM.

Reação Química	Taxa de Reação & Equilíbrio
$O_2 + 2 * \rightleftharpoons 2 O*$	$K_{O_2} = k_{O_2+}/k_{O_2-}$
$2 OH* \rightleftharpoons H_2O + O* + *$	$K_{H_2O} = k_{H_2O+}/k_{H_2O-}$
$CH_4 + O* \xrightarrow{k_1} CH_3\bullet + OH*$	$R_{CH_4}^S = -k_1 p_{CH_4} \theta_O$
$C_2H_6 + O* \xrightarrow{k_2} C_2H_5\bullet + OH*$	$R_{C_2H_6}^S = k_8 p_{C_2H_3\bullet}^2 - (k_2 \theta_O + k_{13}) p_{C_2H_6}$
$C_2H_5\bullet + O* \xrightarrow{k_3} C_2H_4 + OH*$	$R_{C_2H_4}^S = (k_3 \theta_O + k_{14} p_{H\bullet}) p_{C_2H_5\bullet} - k_7 p_{C_2H_4} \theta_O$
$CH_3\bullet + 3 O* \xrightarrow{k_4} CH_3O* + 2 OH*$	$R_{CO}^S = k_5 \theta_{CHO} + k_{11} p_{CHO\bullet} p_{O_2} - (k_6 \theta_O + k_{12} p_{HO_2\bullet}) p_{CO}$
$CHO* + O* \xrightarrow{k_5} CO + OH* + *$	$R_{CO_2}^S = (k_6 \theta_O + k_{12} p_{HO_2\bullet}) p_{CO}$
$CO + O* \xrightarrow{k_6} CO_2 + *$	$R_{C_2H_3\bullet}^G = k_1 p_{CH_4} - (k_4 + 2k_8 + k_9 p_{O_2}) p_{C_2H_3\bullet}$
$C_2H_4 + O* \xrightarrow{k_7} C_2H_3\bullet + OH*$	$R_{H\bullet}^G = k_{13} p_{C_2H_6} - k_{14} p_{C_2H_5\bullet} p_{H\bullet}$
$2 CH_3\bullet \xrightarrow{k_8} C_2H_6$	$R_{C_2H_5\bullet}^G = (k_2 + k_{13}) p_{C_2H_6} - (k_3 + k_{14} p_{H\bullet}) p_{C_2H_5\bullet}$
$CH_3\bullet + O_2 \xrightarrow{k_9} CHO\bullet + H_2O$	$R_{C_2H_3\bullet}^G = k_7 p_{C_2H_4} - k_{10} p_{O_2} p_{OH\bullet} p_{C_2H_3\bullet}$
$C_2H_3\bullet + O_2 + OH\bullet \xrightarrow{k_{10}} CHO\bullet + H_2O$	$R_{OH\bullet}^G = k_{12} p_{CO} p_{HO_2\bullet} - k_{10} p_{O_2} p_{OH\bullet} p_{C_2H_3\bullet}$
$CHO\bullet + O_2 \xrightarrow{k_{11}} CO + HO_2\bullet$	$R_{OH_2\bullet}^G = k_{11} p_{O_2} p_{CHO\bullet} - k_{12} p_{CO} p_{HO_2\bullet}$
$CO + HO_2\bullet \xrightarrow{k_{12}} CO_2 + OH\bullet$	$R_{CHO\bullet}^G = (k_9 p_{CH_3\bullet} + 2k_{10} p_{C_2H_3\bullet} p_{OH\bullet} - k_{11} p_{CHO\bullet}) p_{O_2}$
$C_2H_6 \xrightarrow{k_{13}} C_2H_5\bullet + H\bullet$	
$C_2H_5\bullet + H\bullet \xrightarrow{k_{14}} C_2H_4 + H_2$	

Os parâmetros referentes às frações de sítios vazios e de sítios ativos cobertos pelas espécies químicas intermediárias O e CHO foram calculados pela Equação 3.8 a Equação 3.12. Os 16 parâmetros desse modelo, referentes às constantes cinéticas e de

equilíbrio, foram estimados a partir da minimização da função de mínimos quadrados ponderados. Essa função foi avaliada pela diferença entre os valores experimentais e os valores calculados por meio da simulação do processo em um modelo de reator unidimensional heterogêneo e não isotérmico, utilizando os parâmetros estimados. O método de otimização escolhido pelos autores foi o algoritmo genético usando o *toolbox* disponível no MATLAB [91].

$$\beta = 1 + \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}} + \sqrt{\frac{p_{H_2O} \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}}}{K_{H_2O}}} \quad (3.8)$$

$$\alpha = \frac{k_4 K_{O_2}}{k_5} p_{O_2} p_{CH_3} \quad (3.9)$$

$$\theta_* = \frac{-\beta + \sqrt{\beta^2 + 4\alpha}}{2\alpha} \quad (3.10)$$

$$\theta_O = \sqrt{K_{O_2} p_{O_2}} \theta_* \quad (3.11)$$

$$\theta_{CHO} = \alpha \theta_*^2 \quad (3.12)$$

em que:

- $K_j$  é a constante de equilíbrio de adsorção do componente  $j$ .
- $p_j$  é a pressão parcial do componente  $j$ .
- $k_i$  é a taxa intrínseca da reação  $i$ .
- $\theta_*$  é a fração de sítios vazios.
- $\theta_j$  é o grau de cobertura na superfície pela espécie  $j$ .
- $\alpha$  e  $\beta$  são variáveis auxiliares para o cálculo de fração de sítios ativos.

O resultado da estimação dos parâmetros apontou que o modelo apresentou um erro relativo de 27,4% para a conversão de metano e um erro relativo no intervalo de 11,6 a 26,3% para a seletividade dos principais produtos desse mecanismo cinético ( $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $CO$  e  $CO_2$ ). Os autores consideraram os valores avaliados de erro como toleráveis (o que é criticamente questionável) e atribuíram os mesmos à possível presença de reações secundárias desconhecidas ou à falta de compreensão dos efeitos do tamanho da partícula catalisador. Essa afirmação foi comprovada por meio da realização de F-testes e t-testes para todas as condições experimentais.

Assim, os autores indicaram o uso do modelo elaborado para fins de otimização no desenvolvimento de reatores em escala comercial.

Após um salto temporal, foi publicado em 2021 o modelo cinético de Petrov, Reshetnikov e Ivanova [34]. Os autores descreveram a rota química OCM sobre o catalisador de SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a partir de experimentos conduzidos em um reator de leito fixo isobárico na pressão de 100 kPa, em condições distintas de temperatura (650 a 850 °C) e tempo de contato (0,01 a 0,06 s<sup>-1</sup>), para obtenção de valores experimentais de conversão de metano e seletividade.

Os pesquisadores propuseram a rede de reações heterogêneas com base em cálculos termodinâmicos e análise estequiométrica molar dos produtos gerados nos experimentos. Dessa forma, foi obtido um conjunto de sete reações globais decorrentes da conversão de metano (oxidação parcial e combustão) e da conversão de etileno (desidrogenação oxidativa, desidrogenação reversível e combustão), esquematizado na Tabela 3.9. Como mostra a Tabela 3.9, as reações escolhidas para o modelo tiveram as respectivas equações de taxa de reação estabelecidas por um procedimento LHHW.

Tabela 3.9: Modelo Cinético de Petrov, Reshetnikov e Ivanova para o Acoplamento Oxidativo de Metano.

Reação Química Estequiométrica	Equação da Taxa de Reação
$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$r_1 = \frac{k_1 C_{\text{CH}_4} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$r_2 = \frac{k_2 C_{\text{C}_2\text{H}_6} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$r_3 = \frac{k_3 C_{\text{CH}_4} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2$	$r_4 = \frac{k_4 C_{\text{CH}_4} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$r_5 = k_5 C_{\text{C}_2\text{H}_6} \left( 1 - \frac{C_{\text{C}_2\text{H}_4} C_{\text{H}_2}}{K_5 C_{\text{C}_2\text{H}_6}} \right)$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2$	$r_6 = \frac{k_6 C_{\text{C}_2\text{H}_4} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2})^2}$
$\text{C}_2\text{H}_6 + 7/2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$	$r_7 = \frac{k_7 C_{\text{C}_2\text{H}_6} C_{\text{O}_2}}{(1 + K_{\text{CO}_2} C_{\text{CO}_2})^2}$

Dessa forma, os parâmetros do modelo consistem nas constantes cinéticas de cada uma das sete reações globais e na constante de adsorção do dióxido de carbono, as quais foram avaliadas experimentalmente em diferentes faixas de temperatura. A estimativa dos parâmetros foi realizada por meio da minimização da função de desvio relativo médio entre os dados de fração molar experimentais e os dados obtidos pelo modelo cinético implementado em um modelo de reator de fluxo empistonado

unidimensional pseudohomogêneo. A simulação do reator levou em consideração as variações no volume do gás durante as reações, bem como a operação do equipamento de forma isotérmica.

O método utilizado para resolver o problema de otimização não foi mencionado. No entanto, os autores afirmam que utilizaram a biblioteca SciPy do Python como ambiente de otimização. Após elaborar o modelo, os autores compararam o sistema de reação proposto com outros dois modelos relatados na literatura, que utilizam La na composição dos materiais catalíticos. Um deles tem um número de etapas reacionais superior ao do modelo proposto [73], enquanto o outro tem um número inferior de etapas de reação [92]. O resultado observado foi que o modelo proposto apresentou um desvio relativo médio de 4,6%, menor do que os dos outros dois modelos concorrentes (25,8% e 10%). Além disso, o erro relativo de previsão das variáveis foi inferior a 10%.

Por fim, nesta revisão da literatura sobre os modelos cinéticos envolvidos no processo, apresenta-se o trabalho recente de Ishikawa e Tateyama, que estudaram o processo de OCM catalisado por MgO [46]. Os autores propuseram um modelo cinético, baseado nos trabalhos de Sun, Thybaut & Marin e Kechagiopoulos, Thybaut & Marin, composto por 170 reações, sendo 109 em fase gasosa e 61 em fase catalítica. A inovação desse trabalho foi o uso da teoria da densidade funcional (DFT) para a estimação dos parâmetros cinéticos e termodinâmicos do modelo.

No geral, a revisão da literatura mostra que existem dois perfis de formulação de modelos cinéticos: baseados por meio de reações globais estequiométricas e por meio de uma rede de mecanismo de etapas elementares. Os modelos formulados por um mecanismo simplificado de reações globais apresentam uma resolução computacional mais rápida que mecanismos mais detalhados; em contrapartida, os modelos com maiores etapas de descrição do fenômeno são mais adequados para extrapolação, pois são mais precisos em valores fora da faixa de validade dos modelos [27, 42, 93].

Outro aspecto importante ao avaliar os trabalhos presentes na literatura é que a grande maioria apresenta um número elevado de parâmetros. Isso pode estar diretamente relacionado à correlação de parâmetros, quando a estrutura intrínseca das equações utilizadas no modelo depende fortemente de outros parâmetros do processo, dificultando a estimação de valores precisos dos parâmetros do modelo [94]. Além disso, a maioria dos trabalhos não inclui uma análise estatística do modelo, o que permitiria avaliar a capacidade do modelo de explicar os dados experimentais disponíveis (medição da acurácia do modelo) e a qualidade dos parâmetros estimados [95]. Dessa forma, é razoável especular que os modelos propostos podem não ser estatisticamente saudáveis e que podem estar superparametrizados.

Outra crítica aos trabalhos de modelos cinéticos propostos para o acoplamento oxidativo de metano, especialmente aqueles que adotam a abordagem de uma rede mecanística de etapas elementares, é a impossibilidade de medição experimental das espécies químicas radicalares definidas como intermediárias de reação e da fração de sítios ativos das espécies envolvidas no mecanismo. Na concepção da estimação de parâmetros, é recomendado que o modelo apresente apenas as variáveis mensuradas e os parâmetros, permitindo que os parâmetros sejam estimados corretamente em toda a faixa experimental avaliada.

### 3.3 Influência das Variáveis de Processo

Conforme mencionado no início da seção anterior, o modelo cinético tem como objetivo compreender o funcionamento da rota química do OCM durante a reação, visando a prever o impacto de diferentes variáveis de operação sobre as medidas de desempenho do processo, como conversão de metano e seletividade a eteno.. Além disso, é essencial para o projeto de reatores, pois indica a predição das quantidades de reagentes consumidos e de produtos formados nas condições de operação consideradas.

Por esse motivo, os autores costumam investigar os efeitos das variáveis de operação (ou variáveis de processo) no sistema de reação. O objetivo é identificar as melhores condições para alcançar maior seletividade e rendimento de eteno possíveis. As condições mais estudadas incluem temperatura, proporção metano/oxigênio, tempo de residência (ou velocidade espacial) e porosidade de tortuosidade do leito catalítico.

A variável de operação mais investigada na literatura é a temperatura, devido a sua natural relevância para a ativação do metano e ao fato de o sistema de reações ser exotérmico. Nas reações conduzidas com catalisadores de Li/MgO, observa-se experimentalmente que a conversão de metano e os rendimentos de etano e eteno aumentam continuamente com o crescimento da temperatura até atingirem um valor máximo, o qual varia de acordo com a composição do catalisador [16, 88].

Em valores de temperatura acima do ponto de rendimento máximo de  $C_2$ , observa-se uma redução no rendimento de eteno e um aumento no rendimento de espécies  $CO_X$  conforme a temperatura reacional evolui [16]. O mesmo perfil de conversão e rendimento é observado para o catalisador SrO -  $La_2O_3$  em experimentos realizados na faixa de temperatura de 650 °C a 850 °C [34]. Cabe ressaltar que diferentes materiais catalíticos podem apresentar diferentes faixas de temperatura de operação da reação e ativação da molécula de etano.

No entanto, esse comportamento de temperatura e seletividades de produtos de carbono não é unânime para todos os catalisadores empregados. Por exemplo, foi

observado um comportamento competitivo entre as seletividades de etano e etileno na reação catalisada por Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> durante toda a faixa de temperatura avaliada (775-875 °C) [76], possivelmente atrelado ao fato de que a produção de eteno e etano ocorre de forma consecutiva [27]. É interessante notar que, apesar disso, os dados experimentais mostraram que a seletividade C<sub>2</sub> (soma de etano e eteno) manteve-se constante em uma parte da faixa de temperatura, que começou em 800 °C e terminou em 850 °C.

A avaliação dos efeitos da temperatura no processo químico foi realizada nos trabalhos para determinar a faixa de operação adequada para a realização experimental do processo, conforme mostrado na Tabela 3.10. A informação da faixa ideal de temperatura é muito importante quando se deseja operar de forma autotérmica, pois nesse modo de operação busca-se minimizar essa faixa para que o reator entre em ignição em temperaturas baixas, permitindo reduzir os custos de aquecimento inicial do reator.

Tabela 3.10: Faixas Operacionais de Temperatura Indicadas para o Processo OCM em Diversos Catalisadores.

Catalisador	Composição Mássica	Faixa Ideal	Referência
Li/MgO	9,1% Li	800 °C – 900 °C	[16]
Li/MgO	3,3% Li	760 °C – 840 °C	[88]
SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5% SrO e 95% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	775 °C – 850 °C	[34]
Mn/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	4% Mn e 5% Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	825 °C – 875 °C	[76]
Mn/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	12% Mn e 20% Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	700 °C – 800 °C	[42]
Mn-Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	2% Mn	725 °C – 800 °C	[36]
W-Mn/SiO <sub>2</sub>	-	640 °C – 720 °C	[96]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub>	-	600 °C – 750 °C	[54]

Outra variável operacional importante é a proporção entre metano e oxigênio na entrada do reator, que exerce influência direta na formação dos produtos finais da reação. Isso se deve ao fato de que, conforme observado no mecanismo da rota química de acoplamento oxidativo, a formação de radicais metila no meio reacional ocorre por meio de espécies de oxigênio disponíveis na superfície do catalisador [42, 54]. Uma das formas de obtenção dessas espécies é pela adsorção dissociativa de O<sub>2</sub> presente no meio, a qual está diretamente associada à proporção entre os reagentes alimentados ao reator.

Estudos sobre o processo OCM com catalisadores Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> e

Li/MgO indicam que o aumento da razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ , devido ao aumento da concentração de metano na entrada do reator, resulta em um aumento significativo na seletividade de etano, sugerindo que as reações de oxidação são prejudicadas com o aumento da concentração de metano no meio reacional [76, 88]. O mesmo comportamento de seletividade é observado em catalisadores a base de Li [15].

Esse resultado experimental pode ser explicado pelo aumento da formação de radicais metila, quando há um aumento da temperatura e pressão no interior do reator, independentemente do catalisador usado [42]. A existência de uma concentração elevada de metano e uma concentração limitada de gás oxigênio favorece a formação de etano a partir da união dos radicais metila. Além disso, foi comprovado que o excesso de metano compete com os produtos etano e eteno nas reações na superfície do catalisador [72], o que resulta em uma redução das reações de oxidação profunda no meio.

Ademais, os autores Idil Tezcan e Ahmet Avcı realizaram estudos envolvendo simulações das reações com catalisadores  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CeO}$  em reatores tubulares axiais e observaram que a proporção  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  exercia uma influência direta na temperatura no interior do reator [47]. O estudo indicou que, à medida que a razão  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  de entrada aumentava, ocorria uma redução da temperatura ao longo do reator, mas também uma redução no rendimento de etileno. Dessa forma, os autores indicaram que a melhor proporção para o processo seria de 2,5, pois era essa a razão que resultava no maior rendimento de etileno na faixa estudada (2 a 10).

O tempo de residência ou tempo espacial é outra variável cuja importância é crucial para a descrição do sistema em questão. A literatura aponta que a complexidade dessa variável se deve à importância na formação de radicais metila e na difusão dos radicais formados para a fase gasosa, onde ocorre a formação do etano por meio do acoplamento dos radicais [51]. Entretanto, em reações realizadas com o uso do catalisador Li/MgO, não foi observado qualquer efeito significativo na seletividade dos compostos, apesar da ampla gama de condições experimentais utilizadas [16].

Entretanto, com o emprego dos catalisadores  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  e  $\text{SrO-La}_2\text{O}_3$  no sistema de reação, foi observado que o aumento do tempo de residência resultou no aumento da seletividade a etano e da conversão do metano, como também a redução na seletividade a eteno [34, 76]. A literatura aponta que a justificativa mais pertinente para o resultado experimental observado é que a velocidade espacial mais alta (menor tempo espacial) reduz significativamente a produção de eteno via desidrogenação de etano devido ao menor tempo de contato entre as moléculas do reagente alimentado e a superfície do catalisador [54, 72]. Esse comportamento persistiu até atingir um valor de equilíbrio, que variava de acordo com o catalisador e as condições de temperatura utilizadas, apresentados na Tabela 3.11.

Tabela 3.11: Tempos de Residência para Atingir o Equilíbrio do Sistema de Reação em Diversas Condições.

Catalisador	Temperatura	Tempo de Equilíbrio	Referência
Mn/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	850 °C	30 kg · s · m <sup>-3</sup>	[76]
SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800 °C	0,010 s	[34]
SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750 °C	0,045 s	[34]
SrO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700 °C	0,050 s	[34]
Li/MgO	800 °C	102,857 s	[88]

A partir das informações descritas na Tabela 3.11, observa-se que, para o catalisador SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, os efeitos do tempo de residência se estenderam para diversas temperaturas, indicando que o tempo necessário para alcançar o equilíbrio é menor em sistemas operados em temperaturas elevadas [34]. Entretanto, os autores não apresentaram um significado fenomenológico para o resultado encontrado.

Investigações sobre o acoplamento oxidativo de metano catalisado por La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>, submetidos a experimentos numa faixa de velocidade espacial entre 5000 a 40000 cm<sup>3</sup>/(g · min), indicaram que a conversão de metano era favorecida na região de valores baixos de velocidade espacial (tempo espacial elevado), enquanto a seletividade das espécies C<sub>2</sub> era favorecida na região de maiores valores de velocidade espacial (baixo tempo espacial) da faixa utilizada [54], bastante semelhante ao comportamento observado nos outros catalisadores mencionados no parágrafo anterior.

A influência das propriedades texturais de porosidade e tortuosidade dos catalisadores Sn-Li/MgO na seletividade dos produtos e conversão de metano foi avaliada no trabalho de Thybaut e colaboradores [85]. Os autores observaram que o aumento da porosidade influenciou positivamente a seletividade do etano e do eteno, devido ao aumento da contribuição da fase gasosa no sistema de reação. Por outro lado, a tortuosidade exerceu influência negativa na conversão do metano e nas seletividades dos produtos C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, que diminuíram levemente com o aumento dessa variável, possivelmente relacionado ao aumento da resistência à difusão.

Posteriormente, a influência da porosidade do *pellet* para o mesmo catalisador no processo de acoplamento oxidativo de metano foi investigada por Kechagiouppoulos e colaboradores [87], que observaram o mesmo resultado experimental descrito anteriormente. Além disso, os experimentos realizados mostraram que também a conversão de metano aumenta à medida que a porosidade do catalisador aumenta e, conseqüentemente, proporciona um maior rendimento na produção de espécies

C<sub>2</sub>. Outro variável que os autores investigaram foi a área específica do catalisador, observando que o aumento desta variável implica em um aumento na seletividade de CO<sub>2</sub>, que, segundo os autores, é ocasionado pelo aumento da participação da fase sólida no mecanismo de reação.

A pressão de operação do reator, apesar de não ser uma variável muito investigada na literatura, é extremamente importante quando o foco é o escalonamento do processo, visto que os processos industriais são realizados usualmente em pressões elevadas para aumentar a produtividade e reduzir custos de capital [97], embora o aumento da pressão resulte em maiores custos associados a materiais e segurança. Essa importância foi destacada no trabalho de Yuhang Yu e colaboradores, que desenvolveram um mecanismo microcinético para o processo de oxidação parcial de metano (OCM) utilizando o catalisador La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CeO<sub>2</sub> em condições experimentais de operação de baixa pressão (101 kPa) e alta pressão (101 até 901 kPa) [14].

Os resultados experimentais obtidos pelos pesquisadores indicaram que a seletividade para eteno e espécies CO<sub>X</sub> aumentou monotonicamente com a pressão do reator, enquanto a conversão de metano permaneceu constante em toda a faixa de experimentação. Essa observação experimental foi atribuída pelos autores à sensibilidade da pressão nas reações em fase gasosa, que são majoritariamente responsáveis pela formação de eteno no mecanismo de acoplamento.

Sultan Alturkistani e colaboradores investigaram a importância de algumas variáveis de processo no acoplamento oxidativo de metano utilizando o catalisador La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> [98]. Entre as variáveis de processo estudadas, a pressão foi uma delas, destacando-se pelo fato do estudo utilizar uma faixa de trabalho para a variável mencionada semelhante à do estudo anterior (1 a 10 bar). Os resultados dos experimentos mostraram que o aumento da pressão no reator resultou em uma queda na conversão de metano e da seletividade de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ao passo que aumentou a seletividade de CO e CO<sub>2</sub> no processo.

Um estudo semelhante foi recentemente conduzido por Yuhang Yu e colaboradores, desta vez para o catalisador Mn-K<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, com resultados notavelmente diferentes dos descritos para os demais catalisadores [99]. Os resultados experimentais revelaram que a conversão de metano e o rendimento das espécies C<sub>2</sub> aumentam até atingir o máximo em 200 kPa e, em seguida, diminuem, alcançando valores próximos ao limite inferior de pressão utilizado (100 kPa) quando a pressão atinge seu limite superior (900 kPa). Ao analisar a seletividade por componente, observou-se que a seletividade do eteno segue um padrão semelhante à conversão de metano, enquanto a seletividade do etano e do monóxido de carbono apresentam um comportamento monotonicamente decrescente com o aumento da pressão do equipamento.

### 3.4 Aspectos Termodinâmicos do Processo

A complexidade da rota de acoplamento oxidativo de metano ressalta a necessidade de uma análise termodinâmica para compreender a viabilidade de algumas reações do sistema e as limitações termodinâmicas que dificultam, ou até mesmo inviabilizam, a operação do OCM em escala industrial por meio de um único passo.

Na literatura, um trabalho relevante nesse contexto foi publicado por Ortiz-Bravo, Toniolo e Chagas [19], que abordaram os principais desafios do acoplamento oxidativo de metano, destacando as limitações termodinâmicas e cinéticas da tecnologia. No estudo das limitações termodinâmicas, os autores estimaram a energia livre de Gibbs de quatro reações globais encontradas nos modelos cinéticos do OCM presentes na literatura, abrangendo um intervalo de temperatura compatível com a faixa de operação do processo, conforme ilustrado na Figura 3.3.

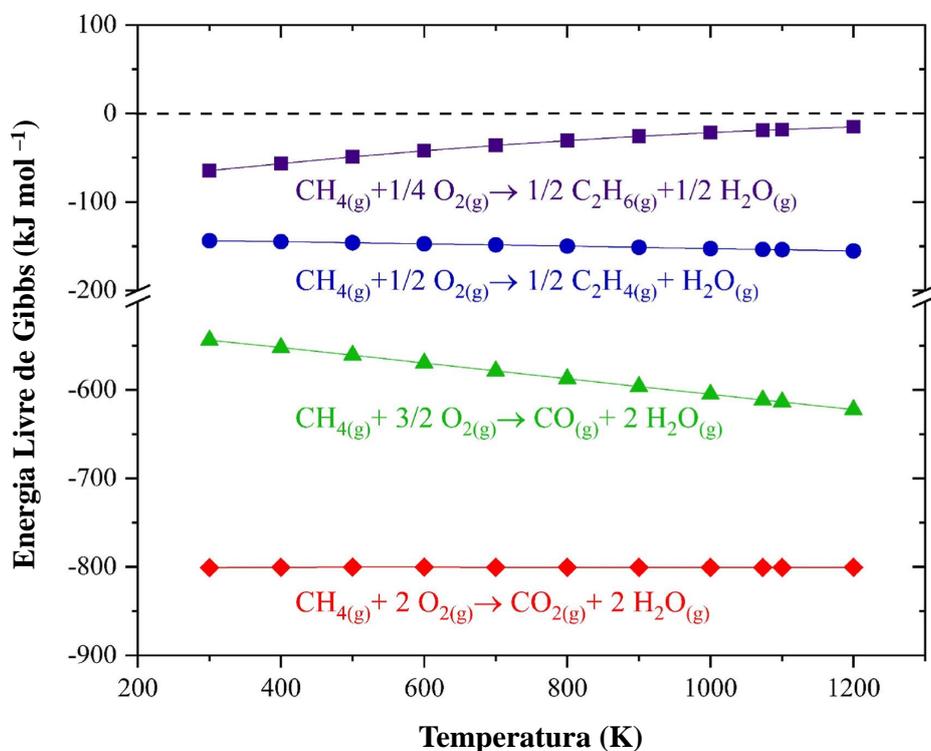


Figura 3.3: Energia Livre de Gibbs em Função da Temperatura para Reações do Processo OCM.

Fonte: Ortiz-Bravo et al., 2021 [19].

O resultado encontrado pelos autores mostra que, apesar de todos os produtos serem termodinamicamente favoráveis (apresentando um valor de energia de Gibbs negativo), a formação de produtos  $\text{CO}_X$  é energeticamente mais favorável em comparação aos hidrocarbonetos desejáveis. Além disso, essa preferência pela formação de  $\text{CO}_X$  se torna mais acentuada nas condições de temperatura utilizadas para ativar o metano. Essa conclusão é corroborada por outros trabalhos presentes na literatura [5, 43].

Outro trabalho na literatura que merece destaque quanto à análise termodinâmica do sistema é o trabalho de revisão de Da Ros e colaboradores sobre a produção de etileno via acoplamento oxidativo de metano [12]. No trabalho mencionado, os autores conduziram uma análise detalhada da termodinâmica do processo e dos efeitos das variáveis operacionais nas limitações termodinâmicas observadas no fenômeno químico. Por meio dessa análise, os autores identificaram que o rendimento máximo esperado para o processo, conforme as limitações termodinâmicas, é de aproximadamente 36% a 950 °C e 1 bar de pressão, e cerca de 27% para a mesma temperatura, porém a uma pressão de 10 bar.

### 3.5 Transferência de Calor e Massa

Na construção de um modelo cinético para compreender um processo químico, os autores buscam condições experimentais em escala de laboratório para minimizar os gradientes de massa e temperatura, de modo que o regime de operação seja limitado apenas pela cinética, mitigando assim os efeitos de transferência de calor e massa [34, 72]. Entretanto, no projeto de reatores em escala industrial (e em alguns casos na própria escala laboratorial), essas condições nem sempre são alcançadas, o que requer o conhecimento dos efeitos de transferência de calor e massa no sistema em questão, a fim de garantir uma operação eficiente e segura do processo.

Como mencionado nas seções anteriores, a reação ocorre em condições de alta temperatura (entre 600 °C e 1200 °C), e certas faixas de temperatura favorecem a formação de eteno e etano, que são os produtos de maior valor agregado do processo. Além disso, em certas condições é possível que ocorra a formação de pontos quentes no interior do reator. Nesse caso, a transferência de calor torna-se importante para manter o meio reacional na faixa de temperatura mais adequada para o processo, a qual varia de acordo com o catalisador utilizado no projeto.

Portanto, um reator para o processo OCM em nível industrial deve ser idealmente construído com um material catalítico de alta condutividade térmica [6], proporcionando uma melhor distribuição do calor gerado pelas reações e evitando picos de temperatura, o que permite que o sistema opere com aumento da conversão de metano e do rendimento de etano e eteno [47]. O trabalho de Tezcan e Avci (2014) mostrou que, além de ter alta condutividade térmica, a parede do reator deve ter espessura superior a 500  $\mu\text{m}$  para garantir pequena variação na distribuição de temperatura ao longo do reator.

A importância da transferência de massa no processo pode ser crucial devido ao transporte dos reagentes da fase fluida para o catalisador, bem como o transporte dos produtos formados a partir do catalisador para a corrente principal [100], conforme indicado na Figura 3.4. Isto é particularmente relevante no processo de

OCM, em que as etapas de transferência de massa são responsáveis por transportar os intermediários de reação entre as duas fases do sistema: a fase sólida e a fase gasosa.

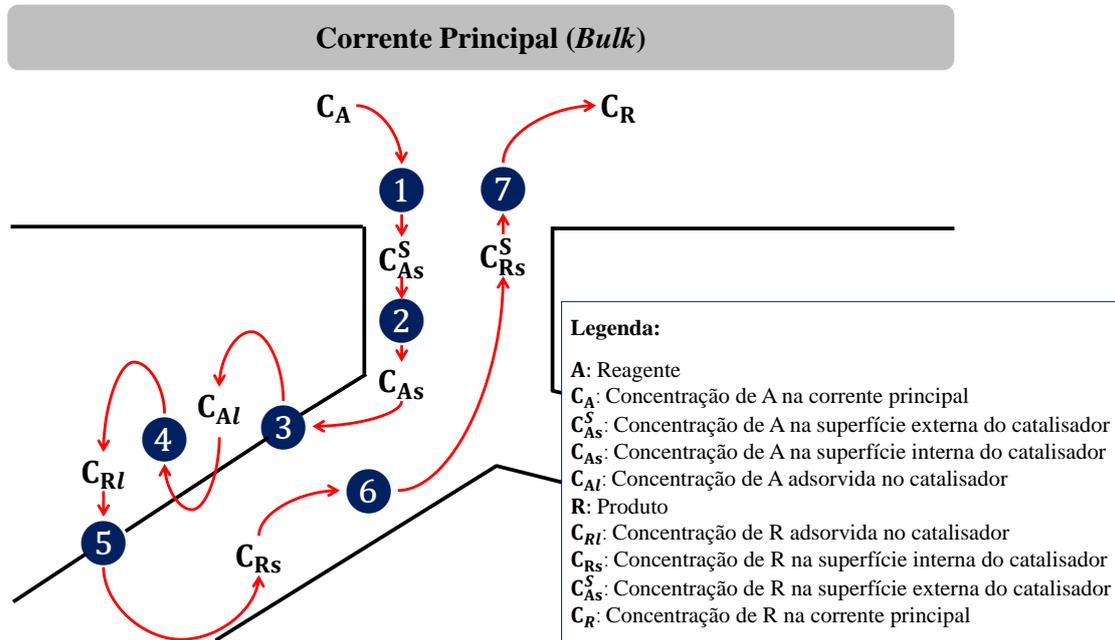


Figura 3.4: Etapas de um Processo Catalítico Heterogêneo.

Fonte: Elaborado pelo autor (Adaptado de Froment, Bischoff e De Wilde, 2011 [101]).

No estudo conduzido por Laurien Vanderwalle e colaboradores [6] para avaliar o papel da transferência de calor e massa no projeto de reatores para OCM, os autores concluíram que as limitações da transferência de massa são inevitáveis devido à presença de intermediários reativos nos poros do catalisador. Além disso, observaram que o efeito dessas limitações de difusão no rendimento de  $C_2H_4$  e  $C_2H_6$  varia entre os diferentes tipos de catalisadores encontrados na literatura: em alguns materiais, a presença de resistências internas para a transferência de massa resultou em um aumento na seletividade para  $C_2$ , enquanto em outros materiais o efeito foi prejudicial para o rendimento de  $C_2$ , produzindo uma menor seletividade.

A literatura apresenta alguns critérios para estabelecer a presença de efeitos de transferência de massa e calor no sistema [102–104], conforme indicado na Tabela 3.12. No entanto, um ponto importante a ser considerado é que a rede de reações do acoplamento oxidativo é complexa e, portanto, alguns critérios podem ser inadequados para esse processo, como observado no trabalho de Vanderwalle e colaboradores (2019) [6]. Nesse aspecto, a única forma de avaliar a presença dos efeitos mencionados é por meio da análise dos dados experimentais adquiridos durante a operação do processo, em experimentos especificamente projetados para esse fim.

Tabela 3.12: Critérios de Limitações de Transferência de Calor e Massa.

Critério	Avaliação	Efeito Negligenciável
Mears	$\frac{R_j^{obs} r_{cat}}{k_{ext} C_j^{bulk}} < 0,15$	Transferência de Massa Externa
Weisz–Prater	$\frac{-R_j^{obs} r_{cat}^2}{D_{eff} C_j^{bulk}} < 1,0$	Transferência de Massa Interna
Mears	$\frac{ \Delta H_R  R_j^{obs} r_{cat}^2}{\lambda T_0} < 0,75 \frac{T_0 R}{E_A}$	Transferência de Calor Interna
Mears	$\frac{ \Delta H_R  R_j^{obs} r_{cat}}{h_s T_0} < 0,15 \frac{T_0 R}{E_A}$	Transferência de Calor Externa

em que:

- $R_j^{obs}$  é a taxa de reação do componente  $j$  observada por unidade de volume do catalisador.
- $r_{cat}$  é o raio do *pellet* do catalisador.
- $k_{ext}$  é o coeficiente de transferência de massa externa da camada de filme.
- $C_j^{bulk}$  é a concentração do reagente  $j$  na corrente principal.
- $D_{eff}$  é a difusividade efetiva no poro do catalisador.
- $T_0$  é a temperatura na superfície do catalisador.
- $\Delta H_R$  é a entalpia de reação.
- $\lambda$  é a condutividade térmica do catalisador.
- $h_s$  é o coeficiente de transferência de calor entre o catalisador e o meio.

### 3.6 Multiplicidade de Estados Estacionários e Operação Autotérmica

Na modelagem de processos, o modelo matemático é definido como a equação ou conjunto de equações que estabelecem uma relação precisa entre as diversas variáveis de um sistema [105]. Essas variáveis podem ser classificadas como variáveis de entrada, variáveis de estado e variáveis de saída. As variáveis de entrada são aquelas que podem ser manipuladas para causar perturbações na operação do processo.

As variáveis de estado constituem o conjunto mínimo de variáveis cujo conhecimento em  $t = t_0$ , combinado com o conhecimento das variáveis de entrada para

$t \geq t_0$ , determina completamente o comportamento do sistema em qualquer momento posterior a  $t_0$  [106]. Essas variáveis são essenciais para entender a dinâmica interna do sistema e como ele responde às mudanças nas variáveis de entrada.

Por fim, as variáveis de saída são as variáveis escolhidas para serem utilizadas na análise do processo, podendo incluir tanto as variáveis de estado quanto os resultados de cálculos baseados nelas, como por exemplo a conversão de reagentes. Elas representam os resultados ou observações de interesse para avaliar o desempenho ou comportamento do sistema ao longo do tempo.

De maneira mais objetiva, o modelo matemático de um processo representa a relação matemática entre as variáveis de saída, as variáveis de entrada e as variáveis de estado [107]. Assim, a dinâmica de um sistema ao longo do tempo  $t$  é representada pelo conjunto dessas variáveis e dos parâmetros do sistema (grandezas que completam os modelos de processo e que não variam durante a operação ou simulação), conforme indicado pela Equação 3.13 e pela Equação 3.14.

$$\frac{dx(t)}{dt} = f(\mu, x(t)) \quad (3.13)$$

$$y(t) = g(x(t), u(t)) \quad (3.14)$$

em que:

- $t$  é o tempo.
- $\mu$  é o vetor de parâmetros no sistema dinâmico.
- $y(t)$  é o vetor de variáveis de saída no sistema dinâmico.
- $x(t)$  é o vetor de variáveis de estado no sistema dinâmico.
- $u(t)$  é o vetor de variáveis de entrada no sistema dinâmico.
- $f$  e  $g$  são vetores  $n$ -dimensionais de funções autônomas não lineares.

No contexto de um sistema dinâmico, um estado estacionário é aquele em que as variáveis de estado não mudam com o tempo; ou seja, em que a taxa de variação dessas variáveis é zero. O conjunto de valores das variáveis de estado que satisfazem tal condição matemática são denominados de pontos fixos ou soluções de equilíbrio do sistema [108]. A multiplicidade de estados estacionários ocorre quando existem múltiplos conjuntos de valores para as variáveis de estado que satisfazem as

condições de equilíbrio (taxas de variação nulas para as variáveis de estado) sob um conjunto fixo de condições ou parâmetros [109].

A multiplicidade de estados estacionários é um fenômeno amplamente estudado em diversos sistemas dinâmicos, incluindo sistemas físicos como pêndulos, sistemas biológicos como modelos populacionais, e sistemas de engenharia química como reatores químicos [110]. Esse fenômeno tem sido objeto de estudo desde a década de 1910 e sua ocorrência pode ser atribuída a não linearidades no sistema, interações complexas entre as variáveis do sistema, retroalimentação positiva ou negativa, entre outros fatores [111, 112].

Para ilustrar o fenômeno da multiplicidade de forma mais objetiva, é utilizado como exemplo um reator de tanque agitado (CSTR) de volume constante, encamisado com fluido refrigerante, onde ocorre uma reação elementar irreversível exotérmico  $A \rightarrow B$  em fase líquida. Nesse cenário, o interesse é calcular a concentração do reagente na saída e a temperatura do reator no seu estado estacionário.

Os parâmetros operacionais do sistema e a imagem do equipamento são ilustrados na Figura 3.5. O modelo matemático desse sistema é formado pela combinação do balanço de massa do componente A e do balanço de energia do reator, apresentados respectivamente pela Equação 3.15 e Equação 3.16.

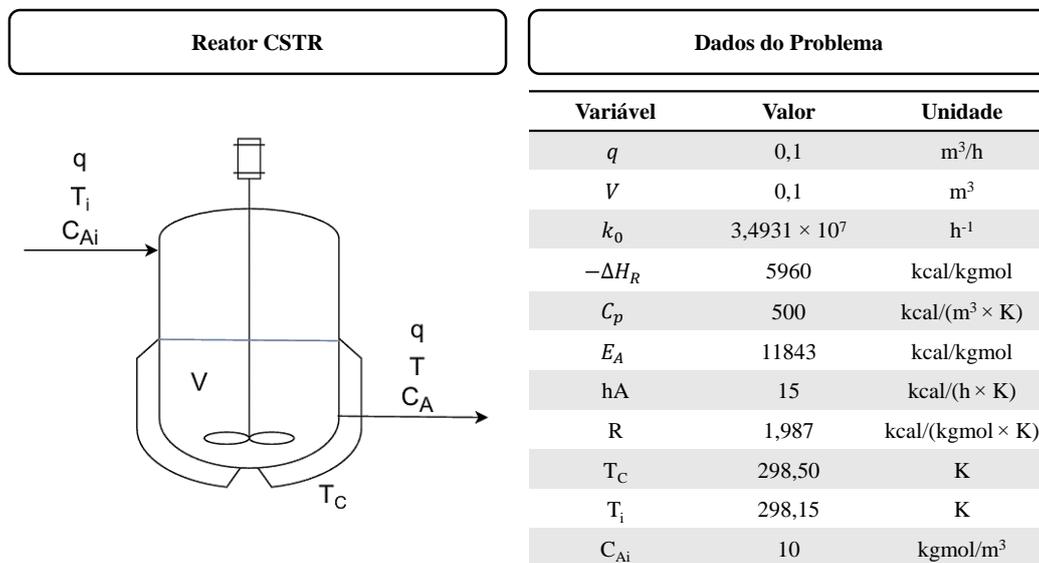


Figura 3.5: Ilustração do Reator CSTR e Valores de Parâmetros para o Exemplo de Multiplicidade.

Fonte: Elaborado pelo autor.

$$V \frac{dC_A}{dt} = q(C_{Ai} - C_A) - V k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} C_A \quad (3.15)$$

$$V C_p \frac{dT}{dt} = q C_p (T_i - T) + (-\Delta H_R) V k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} C_A - h_A T (T - T_C) \quad (3.16)$$

em que:

- $t$  é o tempo.
- $C_{Ai}$  é a concentração molar do componente A na alimentação do reator.
- $C_A$  é a concentração molar do componente A na saída do reator.
- $k_0$  é o fator pré-exponencial da constante cinética da reação.
- $E_A$  é a energia de ativação da reação.
- $\Delta H_R$  é a entalpia de reação.
- $A_T$  é a área disponível de troca térmica.
- $h$  é o coeficiente convectivo do fluido refrigerante.
- $V$  é o volume do meio reacional.
- $C_p$  é a capacidade calorífica do fluido de alimentação.
- $q$  é a vazão volumétrica de alimentação no reator.
- $T$  é a temperatura da corrente de saída do reator.
- $T_i$  é a temperatura da corrente de alimentação do reator.
- $T_C$  é a temperatura do fluido da camisa refrigerante.

Ao aplicar a hipótese de estado estacionário ao balanço de massa, obtém-se uma equação para a concentração de saída do reagente no estado estacionário, conforme a Equação 3.17. Da mesma forma, ao aplicar essa hipótese ao balanço de energia do sistema e substituir a equação da concentração de saída no estado estacionário, obtém-se a Equação 3.18, que descreve o equilíbrio entre o calor gerado devido à reação química e o calor removido devido ao escoamento e à troca térmica.

$$C_{AR} = \frac{qC_{Ai}}{q + Vk_0e^{-\frac{E_A}{RT_R}}} \quad (3.17)$$

$$(-\Delta H_R)qC_{Ai} \frac{Vk_0e^{-\frac{E_A}{RT_R}}}{q + Vk_0e^{-\frac{E_A}{RT_R}}} = hA_T(T_R - T_C) + qC_p(T_R - T_i) \quad (3.18)$$

em que:

- $C_{AR}$  é a concentração molar do componente A na saída do reator no estado estacionário.

- $T_R$  é a temperatura da corrente de saída do reator no estado estacionário.

Ao analisar a Equação 3.18, que é derivada do balanço de energia em regime permanente, é possível construir duas curvas: uma representando o calor gerado, definida pela Equação 3.19, e outra representando o calor retirado, definida pela Equação 3.20. Ambas as curvas são funções apenas da temperatura do estado estacionário, observando-se que o sistema apresenta três estados estacionários, como ilustrado na Figura 3.6.

$$Q_G(T_R) = (-\Delta H_R)qC_{Ai} \frac{Vk_0 e^{-\frac{E_A}{RT_R}}}{q + Vk_0 e^{-\frac{E_A}{RT_R}}} \quad (3.19)$$

$$Q_R(T_R) = hA_T(T_R - T_C) + qC_p(T_R - T_i) \quad (3.20)$$

em que:

- $Q_G$  é a taxa de calor gerado pela reação química.
- $Q_R$  é a taxa de calor retirado pelo escoamento e troca térmica.

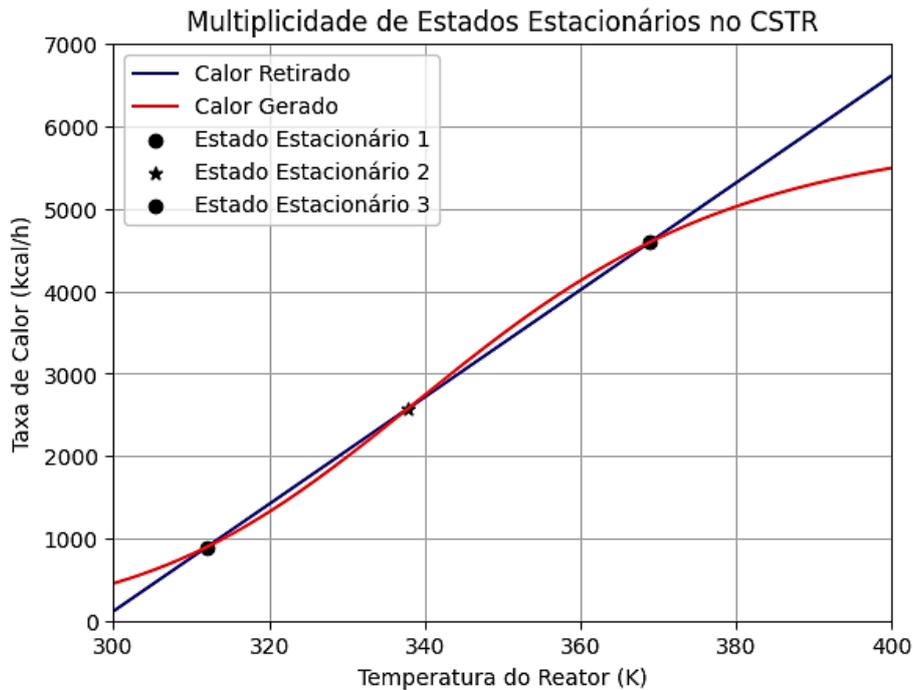


Figura 3.6: Multiplicidade de Estados no Reator CSTR.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Nesse caso, a existência de múltiplos estados estacionários decorre do fato de que a taxa de geração de calor cresce de forma sigmoideal com o aumento da temperatura do reator, enquanto a taxa de remoção cresce linearmente com a temperatura, possibilitando o equilíbrio entre geração e remoção em mais de uma temperatura do equipamento [110].

Os estados estacionários 1 e 3 encontrados no sistema são classificados como estáveis, pois são pontos de equilíbrio atraentes [113]. Isso significa que qualquer trajetória dinâmica cujo valor inicial esteja na vizinhança desses pontos será atraída por eles e convergirá para o estado estacionário correspondente. Por outro lado, o estado estacionário 2 é denominado instável, pois é um ponto repulsor (ou fonte). Isso significa que as trajetórias dinâmicas na vizinhança desse ponto tenderão a se afastar dele e convergirão para os pontos estacionários extremos 1 e 3.

Essa classificação é essencial para compreender a estabilidade do sistema em diferentes condições de operação. Portanto, ao operar os sistemas em várias condições iniciais, o estado estacionário do sistema pode alcançar os valores de concentração do reagente e temperatura do reator presentes no ponto 1 ou no ponto 3. Essa afirmação é ilustrada por meio da simulação do processo dinâmico em duas condições distintas, conforme explicitado na Figura 3.7.

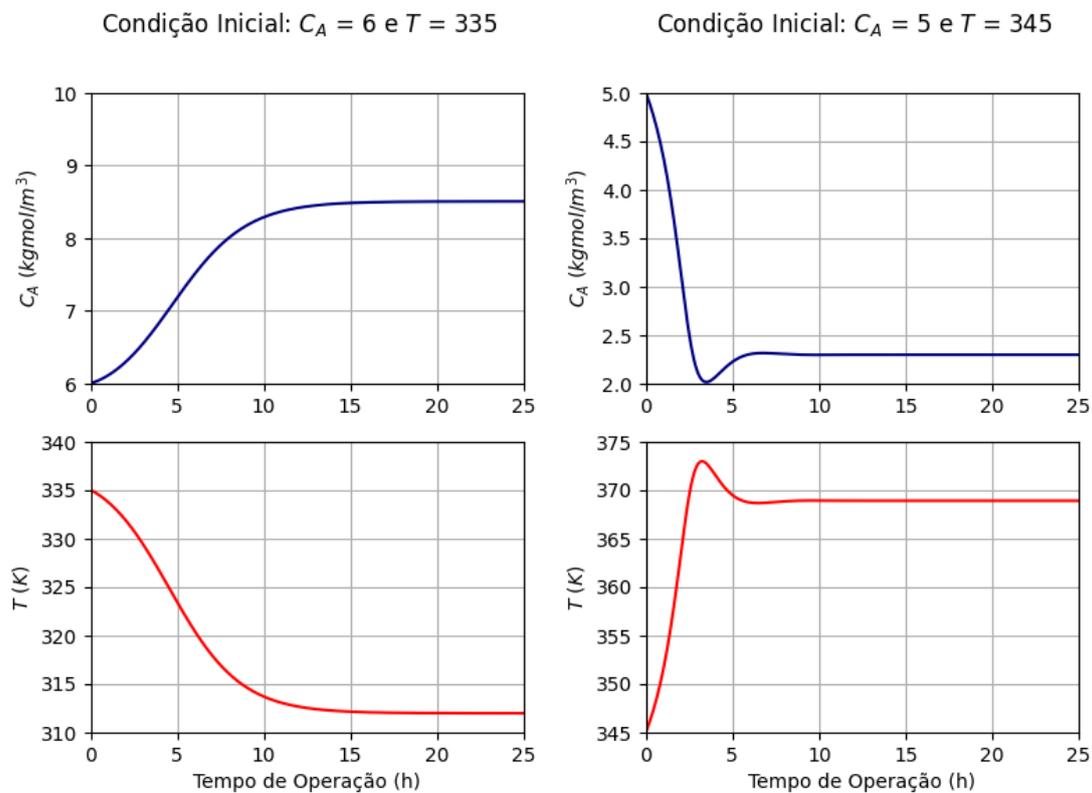


Figura 3.7: Dinâmica do Modelo do Reator CSTR para Diversas Condições Iniciais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma abordagem comum para estudar a multiplicidade de estados é avaliar como um sistema se comporta à medida que um parâmetro é variado. Isso permite identificar o intervalo de valores do parâmetro nos quais ocorrem a multiplicidade de estados estacionários. Quando há uma mudança qualitativa e/ou quantitativa nas soluções estacionárias devido à variação de um ou mais parâmetros do sistema, isso é chamado de bifurcação. O estudo dessas mudanças no comportamento do sistema conforme os parâmetros são modificados é denominado análise de bifurcação [114].

O gráfico que representa os pontos de equilíbrio do sistema dinâmico é chamado de diagrama de bifurcação. Esse diagrama é uma representação visual das mudanças nos estados estacionários do sistema à medida que um parâmetro é variado. No eixo das abscissas, temos o parâmetro de bifurcação, enquanto no eixo das ordenadas temos a variável de estado. Em resumo, o diagrama de bifurcação nos permite visualizar as transições qualitativas que ocorrem no comportamento do sistema à medida que o parâmetro é ajustado [115].

No exemplo do reator CSTR mencionado, a análise de bifurcação pode ser realizada observando os pontos de equilíbrio formados pela temperatura do reator em relação à variação do parâmetro de temperatura do fluido refrigerante. Para construir o diagrama de bifurcação nesse caso, é necessário rearranjar algebricamente a Equação 3.18 de modo a tornar explícita a dependência da temperatura da camisa com a temperatura de regime do reator, conforme mostrado na Equação 3.21.

$$T_C = T_R + \frac{qC_p(T_R - T_i)}{hA_T} - \frac{(-\Delta H_R)qC_{A_i}Vk_0e^{-\frac{E_A}{RT_R}}}{hA_T \left( q + Vk_0e^{-\frac{E_A}{RT_R}} \right)} \quad (3.21)$$

Para construir o diagrama de bifurcação, pode-se seguir o procedimento a partir da Equação 3.21: variar a temperatura do estado estacionário do reator dentro de um intervalo de interesse e, com base nessa equação, determinar a temperatura do fluido refrigerante na camisa do reator para cada valor de temperatura de regime do reator. Os pontos obtidos são então plotados em um gráfico de acordo com a disposição estabelecida pelos diagramas de bifurcação, mantendo os outros parâmetros constantes.

A título de exemplo, elaborou-se o diagrama de bifurcação do problema em questão, apresentado visualmente na Figura 3.8. Seguindo a mesma abordagem e utilizando a Equação 3.17, é possível construir um diagrama de bifurcação da conversão do reagente em função do mesmo parâmetro, disponível na Figura 3.9.

Ao analisar os diagramas de bifurcação do reator CSTR encamisado, observa-se que, se a temperatura do fluido no interior da camisa refrigerante estiver no intervalo de 289 a 305 K, o sistema apresentará multiplicidade de estados estacionários para ambas as variáveis de estado mencionadas. Fora dessa faixa, o sistema terá ape-

nas um único estado estacionário possível. É importante ressaltar que essa análise considera a manutenção dos outros parâmetros do sistema constantes. Alterações nesses parâmetros podem resultar em multiplicidade de estados devido à variação desses novos parâmetros, como observado em alguns trabalhos citados na literatura [105].

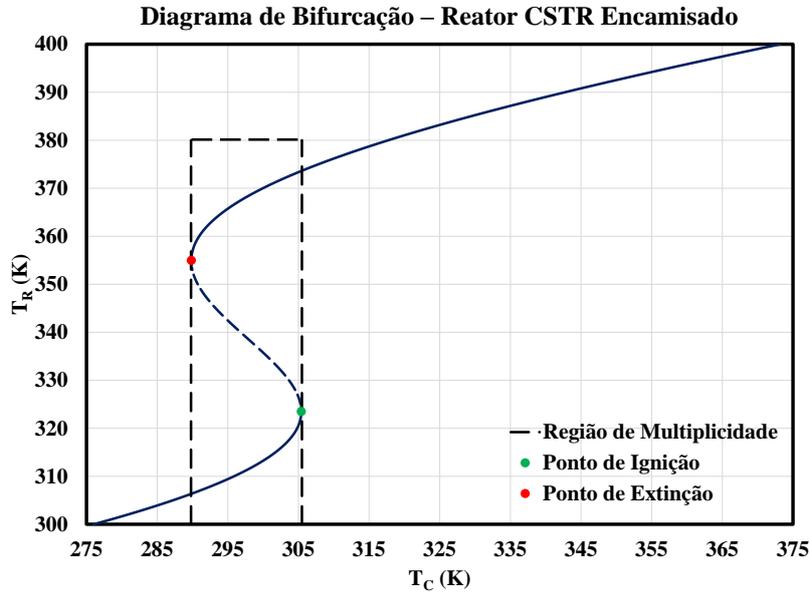


Figura 3.8: Diagrama de Bifurcação da Temperatura em Função da Temperatura da Camisa no Reator CSTR.

Fonte: Elaborado pelo autor.

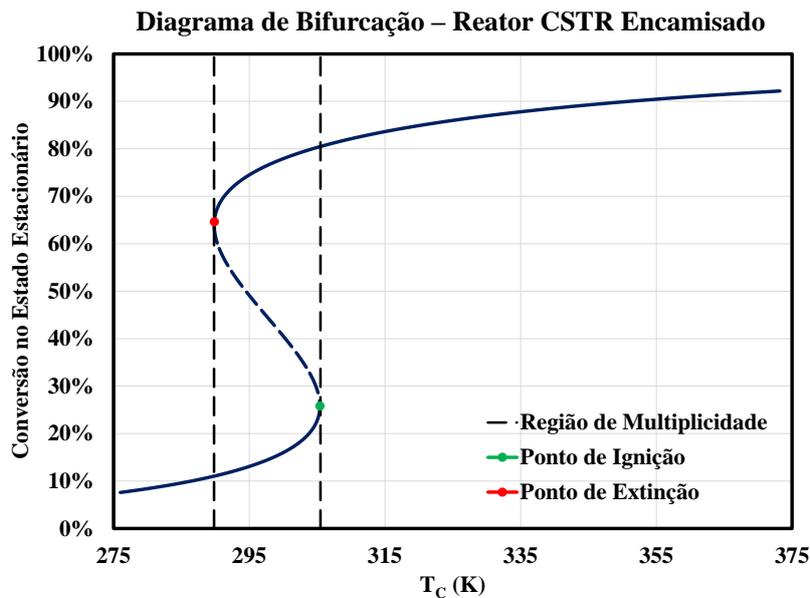


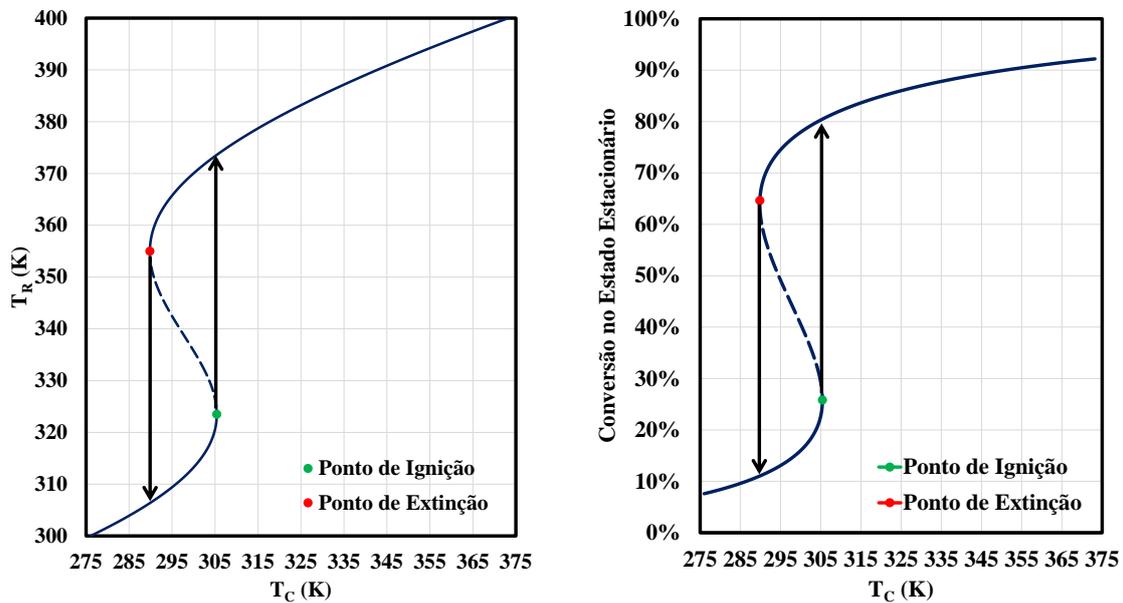
Figura 3.9: Diagrama de Bifurcação da Conversão em Função da Temperatura da Camisa no Reator CSTR.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, os diagramas de bifurcação apresentados nas duas figuras anteriores são curvas em formato de "S", compostas por três ramos distintos: o ramo superior, o ramo médio e o ramo inferior. Esses ramos são separados por dois pontos em que ocorre a mudança de direção da curva, também conhecidos como pontos de viragem. Os ramos inferior e superior são fisicamente estáveis e, por isso, são representados por curvas contínuas, enquanto o ramo médio é fisicamente instável e é representado por uma curva tracejada [116].

Os pontos de viragem, por sua vez, são os pontos de bifurcação nos quais o Jacobiano se torna singular, sendo, portanto, os pontos nos quais a curva em formato de "S" do diagrama de bifurcação muda de direção (ou se dobra) [117, 118]. Esses pontos são identificados como ponto de ignição e ponto de extinção, marcados nos diagramas em verde e vermelho, respectivamente.

No ponto de ignição, qualquer redução do parâmetro no sistema leva o sistema a se deslocar para um estado estacionário estável de maior magnitude (alta temperatura e alta conversão). Por outro lado, no ponto de extinção, qualquer redução do parâmetro faz o sistema saltar para um estado estável de menor magnitude (baixa conversão e baixa temperatura) [119]. Uma ilustração dessa dinâmica do sistema é representada na Figura 3.10.



(a) Temperatura do Reator

(b) Conversão

Figura 3.10: Dinâmica dos Pontos de Ignição e Extinção nos Diagramas de Bifurcação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Além disso, a multiplicidade de estados estacionários é acompanhada pelo fenômeno de histerese, que é definida como a dependência do estado de um sistema em relação a sua história [110, 120]. A histerese é observada em sistemas com

múltiplos estados estacionários quando um parâmetro de bifurcação é aumentado lentamente e depois diminuído lentamente [112], fazendo com que as variáveis de estado saltem para o ramo superior na ignição e depois decaiam para o ramo inferior da curva no ponto de extinção. No modelo do reator CSTR encamisado, conforme indicado na Figura 3.10, o aumento gradual e subsequente diminuição da temperatura do fluido da camisa permitiriam a observação experimental da histerese do sistema.

No OCM, a ocorrência de múltiplos estados estacionários tem sido relatada em diversos estudos na literatura. Um trabalho de destaque nesse campo é o estudo da produção em escala de eteno e etano por meio do processo OCM, utilizando catalisadores pelletizados de  $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-Mn/SiO}_2$ , realizado por Jong Lee e colaboradores [121]. O referido estudo consistiu na análise do processo de acoplamento de metano com os catalisadores pelletizados em três escalas distintas de reatores de leito fixo: diferencial (diâmetro de 1,27 cm), média escala (diâmetro de 2,54 cm) e bancada (diâmetro de 5,08 cm).

Um resultado relevante no cenário da multiplicidade de estados é que os autores observaram experimentalmente a existência de histerese na temperatura do leito catalítico em função da variação da temperatura do forno no reator de média escala. Analisando os dados experimentais fornecidos, constata-se que a ignição ocorreu a uma temperatura do forno de aproximadamente 780 °C, elevando o leito a temperaturas superiores a 1000 °C, enquanto a extinção ocorreu quando a temperatura do forno foi resfriada para um valor próximo de 660 °C. Além disso, os autores observaram que o rendimento na ignição foi aproximadamente igual a 20%, mas não mediram a composição na extinção.

Um gráfico de bifurcação referente a esse processo foi construído com base nos dados experimentais fornecidos e é ilustrado na Figura 3.11. Os autores explicam que essa histerese surgiu devido à temperatura de ignição, favorecendo a rápida oxidação do metano a espécies  $\text{CO}_X$ , que são reações altamente exotérmicas, formando pontos quentes no interior do leito. Essa afirmação é consistente com as informações experimentais obtidas pelos autores, que mostraram o aumento da conversão do metano e a diminuição da seletividade de hidrocarbonetos  $\text{C}_2$  para temperaturas de forno acima da temperatura de ignição.

Noon e colaboradores investigaram o processo de OCM utilizando nanofibras de  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  em reatores de leito fixo. Eles observaram uma histerese nesse sistema em relação à seletividade das espécies  $\text{C}_2$  e à conversão de metano, em função da variação da temperatura de alimentação do reator [122]. Quanto à análise de bifurcação do sistema, os autores observaram que a ignição ocorre a 450 °C e a extinção a 300 °C, sendo a seletividade máxima observada na redução da temperatura de alimentação do reator após a ignição, alcançando o valor em torno de 60%.

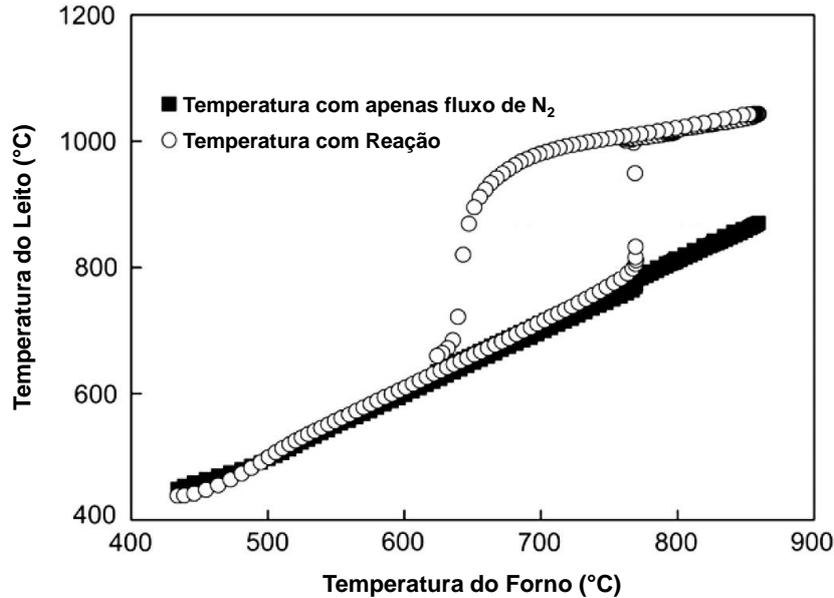


Figura 3.11: Diagrama de Bifurcação no Processo OCM em Reator de Leito Fixo de Média Escala Reportado por Lee e Colaboradores.

Fonte Lee et al., 2013 [121].

A partir dos resultados encontrados nos dois últimos trabalhos mencionados e na compreensão dos desafios do emprego da tecnologia de acoplamento oxidativo em escala industrial, surge na comunidade científica a possibilidade de realizar o processo em modo autotérmico. A operação autotérmica (AO) é a operação *intencional* do reator no ramo superior (alta conversão e alta temperatura) na região de multiplicidade de estados estacionários [123, 124].

A operação autotérmica não requer a adição de calor externo ao reator após a ignição do sistema (uma vez que a temperatura do sistema está elevada), permitindo que o sistema opere com uma alimentação mais fria. Esse modo de operação do equipamento não só reduz os custos operacionais relacionados ao fornecimento de calor adicional, mas também melhora a eficiência energética do processo, tornando-o economicamente mais atrativo [29].

Um dos trabalhos pioneiros nessa estratégia de operação do reator OCM foi realizado por Sarsani e colaboradores em 2017. Esses autores conduziram o processo de acoplamento oxidativo de metano catalisado por óxido de La-Ce em operação autotérmica de um reator de leito fixo em escala laboratorial, após a ignição do reator em 450 °C [125].

Na condição autotérmica utilizada, a temperatura de alimentação do reator ficou fixada na temperatura ambiente (em torno de 25 °C), e o mesmo foi feito para o forno, não fornecendo calor externo ao sistema. Os autores apresentaram uma fotografia comprovando a observação experimental relatada no trabalho, apresentada na Figura 3.12.

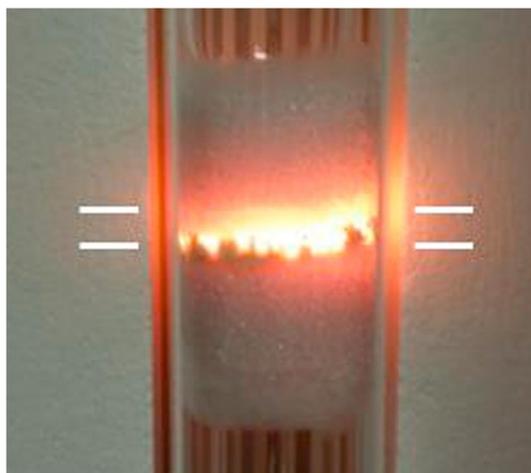


Figura 3.12: Processo OCM em Operação Autotérmica em Escala Laboratorial Reportada por Sarsani e Colaboradores.

Fonte: Sarsani et al., 2017 [125].

Não obstante, os autores estudaram o comportamento de bifurcação tanto para o catalisador de La-Ce quanto para o catalisador  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$  no sistema de reator de leito fixo de bancada, utilizando um modelo cinético e modelagem simplificada para interpretar os dados experimentais de conversão de oxigênio ( $X$ ) e temperatura do catalisador ( $T$ ) em função da temperatura do forno ( $T_f$ ). O diagrama de bifurcação obtido pelos autores é apresentado na Figura 3.13.

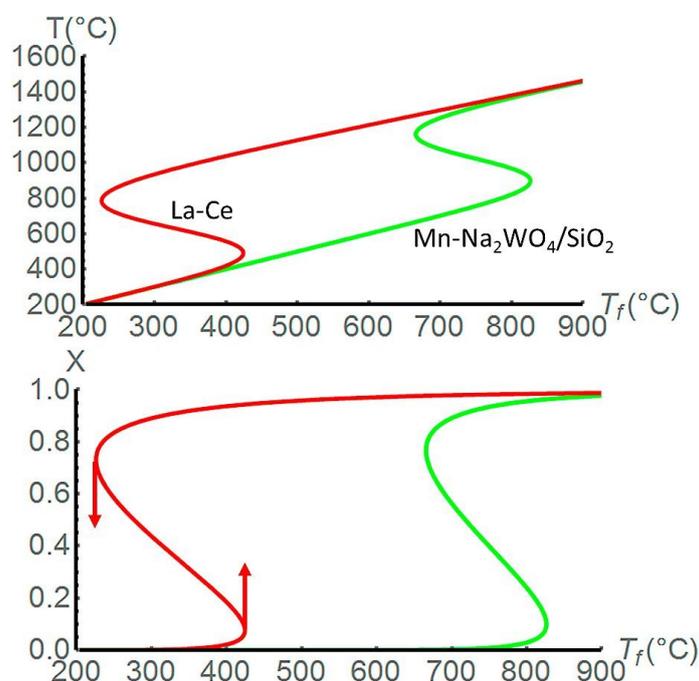


Figura 3.13: Diagramas de Bifurcação para Temperatura do Catalisador e Conversão do Oxigênio em Função da Temperatura do Forno para o Processo OCM Catalisado por La-Ce e por  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ .

Fonte: Sarsani et al., 2017 [125].

Analisando os diagramas de bifurcação construídos para cada um dos catalisadores, os autores identificaram que a ignição do catalisador La-Ce ocorre em uma temperatura de forno inferior àquela observada quando se utiliza o catalisador Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> para o processo OCM, que está diretamente relacionado à atividade do catalisador. Dessa forma, os autores indicaram que a atividade do catalisador empregado no processo é de vital importância para a operação autotérmica do processo, como já poderia ser esperado.

Posteriormente, Aseem e colaboradores investigaram a multiplicidade de estados estacionários e a durabilidade de catalisadores no processo OCM, utilizando catalisadores de óxidos metálicos mistos [44]. Os autores relataram pela primeira vez o comportamento de histerese do sistema para o catalisador em pó Cs-Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de descreverem o comportamento de histerese para o catalisador Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, corroborando os resultados experimentais visualizados por Sarsani e colaboradores para esse catalisador.

Os resultados experimentais obtidos pelos autores mostraram que a temperatura de forno necessária para a ignição no sistema foi de 695 °C para o catalisador Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> e de 465 °C para o catalisador Cs-Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além disso, constataram que a janela de histerese do último catalisador era maior do que a do primeiro nas condições experimentais utilizadas. A extinção do catalisador Cs-Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi observada quando a temperatura do forno alcançou 395 °C, enquanto para o catalisador Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> a extinção já era observada em 680 °C.

Apesar da região de múltiplos estados estacionários para o catalisador Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> ocorrer em uma faixa de temperatura de forno muito estreita (680 °C a 695 °C), o rendimento de etano e eteno no processo para esse catalisador foi superior: o rendimento foi de 21% (com conversão de metano em 35% e seletividade de C<sub>2</sub> em 60%). Em comparação, o rendimento para o catalisador Cs-Sr/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ficou em torno de 11% (com conversão de metano em 25% e seletividade de C<sub>2</sub> em 42%). Esses resultados reforçam a importância da atividade do catalisador empregado no processo.

A explicação dos autores para a histerese observada é o efeito termocinético, resultado da combinação da elevada exotermicidade da rede de reações e da incapacidade do equipamento de remover o calor gerado para condições de operação de velocidade espacial alta (WHSV = 14400 cm<sup>3</sup>/(h · g)). Além disso, os autores reforçaram a ideia de que o ponto quente permite a operação autotérmica do processo, funcionando como fonte de calor para sustentar o processo em temperaturas de alimentação mais baixas.

Um trabalho recente sobre o acoplamento oxidativo de metano autotérmico foi realizado por Ortiz e colaboradores [126]. Nesse estudo, os autores investigaram a operação autotérmica do processo utilizando o catalisador Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> em

uma unidade de bancada, com o objetivo de avaliar como diferentes parâmetros operacionais influenciam o comportamento de bifurcação do sistema. Apesar de não ter sido apresentada uma explicação detalhada sobre os efeitos exercidos por cada variável, os autores mencionaram a possibilidade da operação autotérmica, embora tivessem observado que a janela de trabalho era menor, quando feita a comparação com os resultados apresentados por Aseem e colaboradores.

Alguns outros trabalhos também abordam aspectos relacionados à multiplicidade de estados estacionários no processo de acoplamento oxidativo de metano, embora os resultados sejam similares aos já apresentados e discutidos nos parágrafos anteriores [127–129].

### 3.7 Comentários Finais

Neste capítulo foi realizado uma revisão abrangente das diferentes abordagens ao acoplamento oxidativo de metano (OCM), mostrando de forma evidente que o campo enfrenta uma série de desafios intrincados em várias frentes. Desde questões técnicas até considerações econômicas e ambientais, os desafios são multifacetados e exigem uma abordagem holística para serem superados.

Do ponto de vista técnico, a complexidade do próprio processo OCM é um ponto central de preocupação. Ainda há lacunas significativas no entendimento da reação e de seus mecanismos, especialmente no que diz respeito à cinética da clivagem da ligação C-H do metano. Além disso, o *tradeoff* entre conversão e seletividade, juntamente com desafios operacionais como a formação de pontos quentes, destaca a necessidade de uma seleção criteriosa das condições de operação e dos catalisadores.

No que diz respeito à modelagem cinética, a complexidade da rota química e o grande número de parâmetros presentes nos modelos propostos na literatura representam desafios significativos. A falta de uma análise estatística abrangente e a limitação na descrição da fase gasosa contribuem para a dificuldade na estimação de parâmetros precisos e na validação dos modelos.

Além disso, a transferência de calor e massa, juntamente com a ocorrência de múltiplos estados estacionários e a operação autotérmica, apresentam desafios adicionais no projeto e na operação eficiente dos reatores OCM. A necessidade de manter condições ideais de temperatura, lidar com a multiplicidade de estados estacionários e implementar estratégias autotérmicas requer uma compreensão profunda dos fenômenos envolvidos e métodos de controle eficazes.

Apesar desses desafios, avanços significativos estão sendo feitos, e estratégias para superá-los estão em andamento. A tentativa anterior de implementação industrial do OCM pela *Siluria Technologies* é um testemunho do interesse e potencial nessa tecnologia, apesar dos desafios enfrentados.

Em resumo, abordar os desafios enfrentados pelo OCM exigirá uma colaboração estreita entre a academia e a indústria. Somente por meio de uma abordagem integrada e holística, que reconheça e aborde as complexidades técnicas, econômicas e ambientais envolvidas, será possível alcançar avanços significativos na implementação e otimização do OCM em escala industrial.

# Capítulo 4

## Metodologia

Apresenta-se a seguir o procedimento experimental empregado na condução dos ensaios de OCM, utilizando o catalisador  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ . O propósito é avaliar os efeitos térmicos do sistema e investigar o comportamento de histerese do referido catalisador. Posteriormente, é elaborado um modelo térmico simplificado, abordando duas fases, com o intuito de ajustar os dados experimentais coletados, com o objetivo de determinar se a modelagem térmica desenvolvida reflete adequadamente a realidade dos experimentos em escala laboratorial.

### 4.1 Procedimento Experimental

As reações de acoplamento oxidativo de metano foram conduzidas em uma unidade de bancada de OCM (reator de leito fixo). A estrutura da unidade é esquematizada na Figura 4.1. Destaca-se nesta configuração o reator tubular de quartzo, com diâmetro de 1 cm, escolhido dentre a faixa de valores especificados na ilustração, projetado para minimizar a resistência à transferência de calor devido às suas dimensões reduzidas. Adicionalmente, a unidade é equipada com dois termopares para monitorar a temperatura do leito catalítico e a temperatura de saída do reator.

O reator de leito fixo, também conhecido como reator de leito empacotado, é um tipo de reator químico empregado para conduzir reações químicas heterogêneas. Nesse tipo de reator tubular, uma estrutura imóvel e compacta de partículas de catalisador (em forma de *pellets* ou granular, conforme as dimensões do equipamento) está presente em seu interior, através da qual os reagentes da reação, frequentemente gases e líquidos, fluem. A literatura destaca como principais benefícios da utilização de reatores PFR na reação OCM a sua ampla disponibilidade em escala laboratorial e a facilidade de dimensionamento para aplicações em escala industrial [12, 130].

O catalisador utilizado na unidade de bancada foi sintetizado por meio do método de impregnação incipiente, como descrito na literatura [36, 131]. O processo de fabricação do catalisador iniciou-se com a ativação e tratamento térmico do su-

porte de sílica (*Davisil Grade 646*, 35-60 mesh, área superficial BET = 401 m<sup>2</sup>/g) a 500 °C. Posteriormente, soluções de Mn e Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> foram adicionadas simultaneamente ao SiO<sub>2</sub> por meio de impregnação incipiente, mantendo a sílica em pó sob agitação constante, obtendo-se um catalisador com o teor mássico de 2% de Mn, 5% de Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> e 92,3% de SiO<sub>2</sub>. Em seguida, a amostra foi seca a 110 °C durante a noite e calcinada a 800 °C (com uma taxa de aquecimento de 1 °C/min) por 5 h em mufla sob ar estático. A área específica BET do catalisador após impregnação foi inferior a 10 m<sup>2</sup>/g.

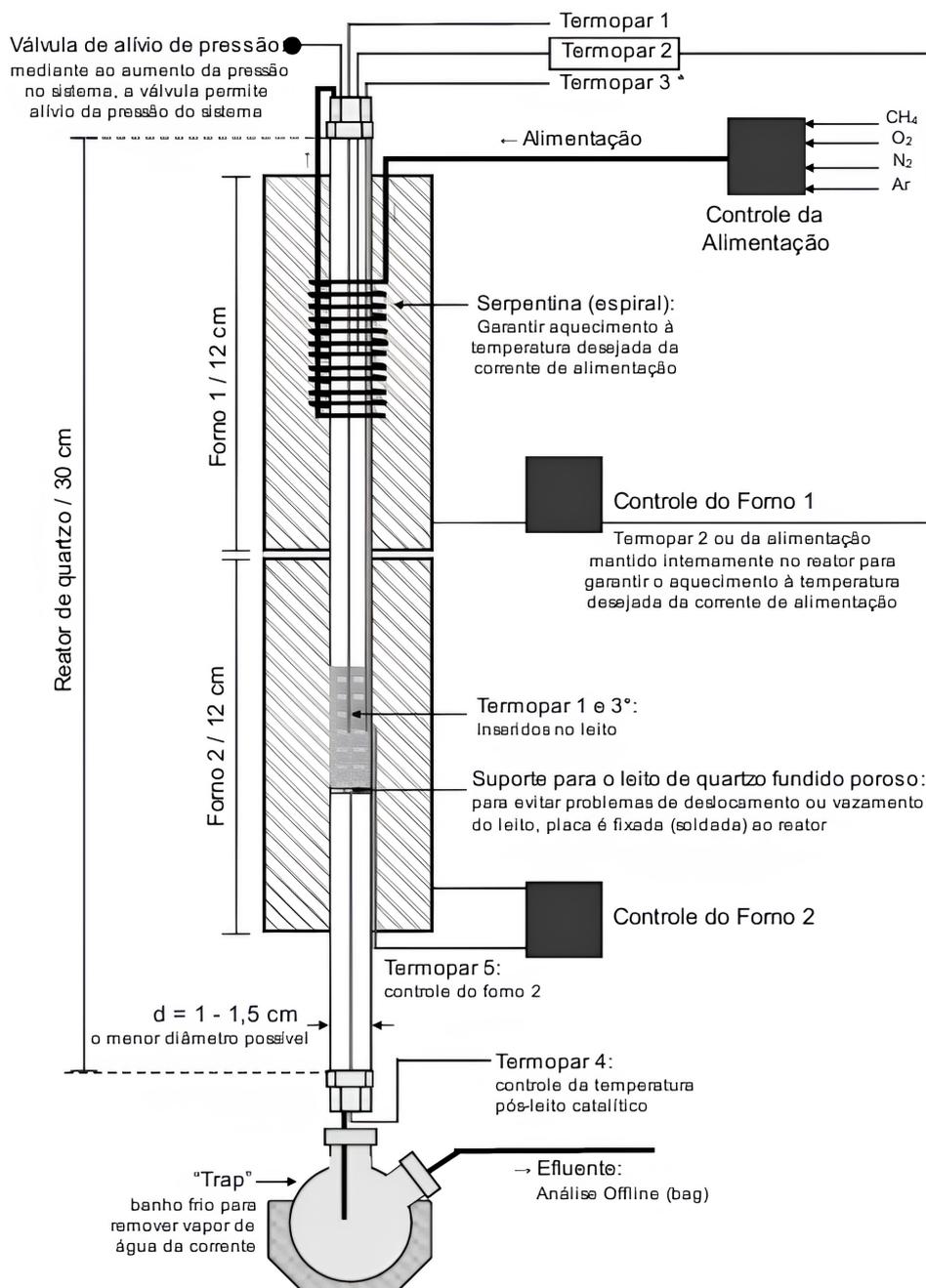


Figura 4.1: Esquema Ilustrativo da Unidade de OCM.

Fonte: Lage et al., 2024 [131].

Os catalisadores foram caracterizados por procedimentos de difratometria de raios X (DRX), fluorescência de raios X (FRX), fisissorção de nitrogênio e técnicas de termodessorção. Adicionalmente, técnicas avançadas de caracterização, como Raman *operando* e absorção de raios X (XAS, sigla em inglês para *X-ray Absorption Spectroscopy*), também foram aplicadas aos materiais. Os resultados, todavia, fogem ao escopo do presente trabalho. Para uma descrição detalhada dos procedimentos adotados em cada técnica e dos achados, o leitor é gentilmente convidado a consultar os trabalhos de Ortiz-Bravo e colaboradores [36] e Lage e colaboradores [131]. Os experimentos foram realizados em parceria com o NUCAT, dentro dos objetivos de projeto de pesquisa com parceiro industrial.

O planejamento experimental adotado para a análise térmica do processo consistiu na realização de nove experimentos, nos quais as variáveis manipuladas foram a temperatura do forno, a vazão volumétrica de alimentação do reator e a fração mássica de catalisador no leito (razão entre a massa de catalisador e a massa do leito). A vazão de alimentação variou de 50 a 150 mL/min, enquanto a fração mássica de catalisador foi ajustada entre 20% e 80%. É importante ressaltar que em todos os experimentos a altura do leito catalítico foi mantida em 1 cm, enquanto a proporção volumétrica de metano:oxigênio:nitrogênio foi mantida constante e igual a 2:1:1, como sugerido na literatura [131].

Em cada experimento, a vazão e a fração mássica de catalisador no leito foram mantidas constantes, enquanto a temperatura do forno foi aumentada em intervalos de 50 °C, começando em 650 °C e chegando a 850 °C, momento em que o experimento era concluído. Em cada faixa de temperatura do forno, as temperaturas de saída do reator e do leito foram registradas como respostas estacionárias. A configuração da matriz de experimentos e as condições de vazão e fração mássica de catalisador para cada ponto da matriz são detalhadas na Figura 4.2.

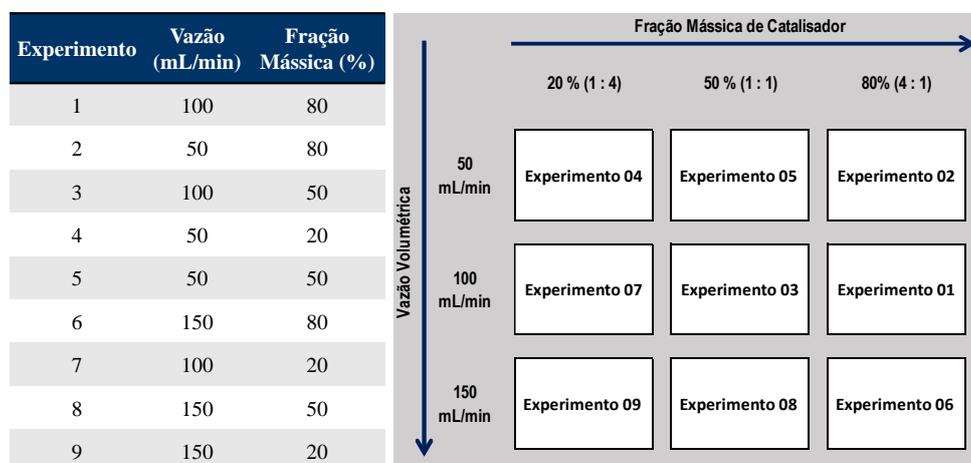


Figura 4.2: Matriz de Experimentos e Planejamento Experimental.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A abordagem experimental proposta buscou capturar as nuances térmicas do processo de acoplamento oxidativo de metano, fornecendo dados fundamentais para análise e modelagem do comportamento do sistema. A estruturação cuidadosa dos experimentos e a análise minuciosa das variáveis em jogo são essenciais para uma interpretação robusta dos resultados e para a identificação de padrões significativos nas respostas térmicas do sistema catalítico em estudo.

Adicionalmente às medições de temperatura do leito e da saída do reator na unidade de OCM, foram realizadas medições da composição da saída do reator para os experimentos do planejamento experimental com a menor condição de fração mássica de catalisador (20%), na faixa de temperatura do forno compreendida entre 700 °C a 800 °C. O objetivo dessas medições era avaliar a produção de etano e eteno ao final do processo químico.

As simulações do equipamento em escala industrial e a estimação de parâmetros dos modelos, que serão abordadas posteriormente, foram realizadas em um notebook *Dell* modelo *Inspiron* 15 i1101-M60S. Este equipamento possui um processador *Intel Core* i7-11390H (11<sup>a</sup> geração) com velocidade de até 5,0 GHz, 16 GB de RAM DDR4, armazenamento SSD de 512 GB PCIe NVMe M.2 e GPU NVIDIA *GeForce MX450* 2GB GDDR5.

A escolha desse *hardware* foi fundamentada em sua capacidade de processamento e memória, essenciais para a execução eficiente de simulações complexas e para a resolução de modelos matemáticos detalhados. Essas especificações garantem a execução rápida e precisa dos algoritmos implementados, proporcionando um desempenho robusto e confiável durante a realização das análises computacionais.

## 4.2 Modelagem Térmica

A investigação da modelagem térmica aplicada ao reator de acoplamento oxidativo de metano foi baseada em um modelo caracterizado como unidimensional, estacionário e heterogêneo, visando a aprofundar a compreensão dos principais aspectos operacionais desse processo químico em escala laboratorial. Embora modelos unifásicos sejam amplamente discutidos na literatura [18, 27, 132, 133], sua validade está condicionada à suposição de que a temperatura do sólido seja igual à temperatura do gás, uma premissa que, como será detalhado no próximo capítulo, se mostrou inválida por meio de experimentação. Portanto, a estratégia de modelagem mais apropriada é a de um modelo bifásico, um avanço que será documentado pela primeira vez na literatura, baseado em dados de temperatura medidos para ambas as fases.

Durante a análise preliminar do OCM nessa escala, evidencia-se que o perfil de aumento de temperatura ao longo da direção axial do reator resulta da interação

entre os efeitos cinéticos (exotermia do sistema de reação) e os processos de transferência de calor (convecção do forno e convecção do sólido), sendo descrito em duas fases distintas: a fase gasosa e a fase sólida. Na fase gasosa, o aumento de temperatura decorre das trocas de calor entre o forno e o gás, e entre o gás e o sólido. Por outro lado, na fase sólida estabelece-se uma estabilidade entre o calor gerado pela reação com as trocas térmicas entre o sólido e o gás.

A abordagem inicial da modelagem proposta baseia-se nos balanços de energia do reator de leito fixo (PFR, do inglês *plug flow reactor*) para cada uma das fases do problema, conforme expresso na Equação 4.1 para a fase gasosa e na Equação 4.2 para a fase sólida. Nesse modelo, são adotadas três hipóteses fundamentais: a reação do sistema ocorre majoritariamente na fase sólida; as taxas intrínsecas do sistema são descritas pela Lei de Arrhenius, independentemente do modelo cinético utilizado para descrever o processo; e a temperatura na fase sólida permanece constante ao longo do reator, ou seja, a temperatura do leito constitui um dado conhecido no modelo. Essa hipótese admite implicitamente que a condutividade térmica no leito é suficientemente grande para manter a temperatura do leito homogênea e se deve parcialmente ao fato de que o leito catalítico é de fato curto. Além disso, o aparato experimental permite a medição de um único valor de temperatura para o leito sólido, que é tomado aqui como referência de temperatura conhecida.

$$\rho_g u_z C_{pg} \frac{dT_g}{dx} = h_f a (T_f - T_g) + h_s a_s^{cat} (T_s - T_g) \quad (4.1)$$

$$\sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) R_i^s - h_s a_s^{cat} (T_s - T_g) = 0 \quad (4.2)$$

em que:

- $T_g$  é a temperatura da fase gasosa.
- $T_s$  é a temperatura da fase sólida.
- $T_f$  é a temperatura do forno.
- $\rho_g$  é a massa específica do meio reacional na fase gasosa.
- $u_z$  é a velocidade superficial do gás.
- $C_{pg}$  é a capacidade calorífica da fase gasosa.
- $x$  é o comprimento dimensional na direção axial do reator.
- $h_f$  é o coeficiente de troca de calor entre a fase gasosa e o do forno.

- $a$  é a área específica do reator.
- $h_s$  é o coeficiente de troca de calor entre a fase gasosa e o leito de catalisador.
- $a_s^{cat}$  é a área específica do catalisador.
- $R_i^s$  é a taxa de reação por unidade volumétrica na fase sólida.
- $\Delta H_i$  é a variação de entalpia da reação  $i$  presente no mecanismo cinético.
- $N_R$  é o número de reações do mecanismo cinético.

Usando as regras de Boudart, a taxa de reação de cada etapa do mecanismo pode ser expressa como o produto de duas funções matemáticas, em que uma função é dependente da composição do sistema pelas concentrações das espécies químicas envolvidas, e a outra função é exclusiva da temperatura do meio reacional, comumente denominada constante da taxa de reação ou taxa intrínseca de reação [134], conforme ilustrado na Equação 4.3. Essa última equação é então substituída na Equação 4.2, resultando na Equação 4.4, que descreve o balanço de energia na fase sólida.

$$R_i^s = k_i(T_s)F_i(C_j^s, T_s) \quad (4.3)$$

$$\sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) k_i(T_s)F_i(C_j^s, T_s) - h_s a_s^{cat} (T_s - T_g) = 0 \quad (4.4)$$

em que:

- $R_i^s$  é a taxa de reação por unidade volumétrica na fase sólida.
- $k_i(T_s)$  é a taxa intrínseca da reação  $i$  na temperatura do sólido.
- $C_j^s$  é a concentração molar da espécie química  $j$  na fase sólida.
- $F_i(C_j^s, T_s)$  é a função representativa da composição do sistema e da temperatura do sólido.

Visando a simplificar numericamente o modelo, foi conduzido o adimensionamento da variável de posição axial do reator por meio da introdução de uma variável adimensional de posição axial ( $z$ ), definida como a razão entre a posição axial e o comprimento do leito do reator, conforme apresentado na Equação 4.5. Essa variável

adimensional foi então incorporada à Equação 4.1, gerando uma nova equação para a descrição da temperatura nessa fase, apresentada na Equação 4.6.

$$z = \frac{x}{L} \quad (4.5)$$

$$\frac{\rho_g u_z C_{pg}}{L} \frac{dT_g}{dz} = h_f a (T_f - T_g) + h_s a_s^{cat} (T_s - T_g) \quad (4.6)$$

em que:

- $x$  é o comprimento dimensional na direção axial do reator.
- $z$  é o comprimento adimensional na direção axial do reator.
- $L$  é o comprimento do leito catalítico do reator.

Por meio de uma reorganização algébrica, a Equação 4.6 pode ser transformada em uma nova equação diferencial ordinária, como indicado na Equação 4.7. A partir dessa última equação obtida para o balanço de energia da fase gasosa, um conjunto de variáveis do sistema pode ser agrupado para obter a equação do modelo simplificado para essa fase, conforme apresentado na Equação 4.8.

$$\frac{dT_g}{dz} = \frac{h_f La}{\rho_g u_z C_{pg}} (T_f - T_g) + \frac{h_s La_s^{cat}}{\rho_g u_z C_{pg}} (T_s - T_g) \quad (4.7)$$

$$\frac{dT_g}{dz} = U_1 \cdot (T_f - T_g) + U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (4.8)$$

Essa equação do modelo simplificado faz uso de dois parâmetros ( $U_1$  e  $U_2$ ), definidos na Equação 4.9 e na Equação 4.10, que representam a variação de temperatura da fase gasosa do reator devido aos efeitos convectivos de troca de calor com o forno utilizado na unidade de bancada ( $U_1$ ) e com as partículas de catalisador empregadas no leito ( $U_2$ ), respectivamente. Esses parâmetros são dependentes da geometria do reator, das propriedades termodinâmicas da corrente gasosa e das condições do processo (vazão e composição de alimentação).

$$U_1 = \frac{h_f La}{\rho_g u_z C_{pg}} \quad (4.9)$$

$$U_2 = \frac{h_s L a_s^{cat}}{\rho_g u_z C_{pg}} \quad (4.10)$$

em que:

- $U_1$  é o parâmetro do modelo térmico relacionado à troca de calor por convecção entre a fase gasosa e o forno.
- $U_2$  é o parâmetro do modelo térmico relacionado à troca de calor por convecção entre a fase gasosa e a fase sólida.

Para a equação algébrica que representa a fase sólida do sistema OCM, aplica-se a hipótese relacionada à influência da cinética na previsão da temperatura do reator, utilizando a Lei de Arrhenius, conforme indicado na Equação 4.11. Ao multiplicar todos os termos da equação por um fator comum, conforme indicado na Equação 4.12, obtém-se a equação simplificada para a fase sólida em termos dos parâmetros utilizados, conforme representado na Equação 4.13.

$$\sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{Ai}}{RT_s}\right) F_i(C_j^s, T_s) - h_s a_s^{cat} (T_s - T_g) = 0 \quad (4.11)$$

$$\frac{L}{\rho_g u_z C_{pg}} \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) k_{0i} \exp\left(-\frac{E_{Ai}}{RT_s}\right) F_i(C_j^s, T_s) - \frac{h_s L a_s^{cat}}{\rho_g u_z C_{pg}} (T_s - T_g) = 0 \quad (4.12)$$

$$A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_s}\right) - U_2 \cdot (T_s - T_g) = 0 \quad (4.13)$$

A equação do modelo simplificado que descreve a fase sólida do sistema de acoplamento oxidativo, além do parâmetro  $U_2$ , incorpora os parâmetros A e B, definidos na Equação 4.14 e na Equação 4.15, que são responsáveis pelas variações térmicas decorrentes da exotermia do processo. O parâmetro A considera as variações de entalpia das reações envolvidas e os fatores pré-exponenciais no mecanismo cinético, enquanto o parâmetro B depende das energias de ativação das reações contidas na rota química estudada.

$$A = \frac{L}{\rho_g u_z C_{pg}} \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) k_{0i} F_i(C_j, T) \quad (4.14)$$

$$B = \frac{1}{R} \sum_{i=1}^{N_R} E_{Ai} \quad (4.15)$$

em que:

- $A$  é o parâmetro do modelo térmico devido à exotermia da rede de reações.
- $B$  é o parâmetro do modelo térmico devido à energia de ativação aparente da rede de reações.

Um ponto importante a ser destacado é que a função representativa da composição do sistema e da temperatura do sólido,  $F_i(C_j^s, T_s)$ , é rigorosamente variável. No entanto, por uma hipótese simplificadora adotada na modelagem proposta, essa função será tratada como uma constante unitária, ou seja,  $F_i(C_j^s, T_s) = 1$ . Dessa forma, o parâmetro  $A$  é considerado constante ao longo do reator. Caso  $F_i(C_j^s, T_s)$  fosse tratado como variável no modelo matemático, o valor numérico do parâmetro mencionado sofreria alterações ao longo do reator.

Assim, o modelo simplificado do sistema térmico do reator OCM em escala laboratorial, em duas fases, é descrito por um sistema de equações algébrico-diferenciais, resultante da combinação das equações Equação 4.8 e Equação 4.13. Antes da estimação de parâmetros, observa-se uma relação direta entre os parâmetros  $A$  e  $U_2$ , conforme indicado na Equação 4.13.

Baseado na Equação 4.13, como a temperatura do leito e a temperatura da saída são medidas e os parâmetros  $A$  e  $B$  serão estimados (conforme será explicado posteriormente), o valor do parâmetro  $U_2$  é a única grandeza não especificada, podendo ser calculada conforme a Equação 4.16. Utilizando a correlação apresentada Equação 4.16 na equação diferencial ordinária referente à fase gasosa, ilustrada na Equação 4.8, obtém-se uma equação que relaciona as temperaturas em ambas as fases, explicitada na Equação 4.17.

$$U_2 = \frac{A}{(T_s - T_g)} \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_s}\right) \quad (4.16)$$

$$\frac{dT_g}{dz} = U_1 \cdot (T_f - T_g) + A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_s}\right) \quad (4.17)$$

A partir dessa última equação, foram estimados os parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $U_1$  em escala laboratorial, utilizando resultados experimentais de temperatura do leito

e temperatura da saída do reator nos experimentos planejados. Esses parâmetros foram estimados para cada experimento realizado, visto que eles são diretamente influenciados pelas condições do processo, como vazão e atividade do catalisador, as quais são alteradas de um experimento para o outro.

Para a resolução matemática da equação diferencial ordinária descrita na Equação 4.17, foi utilizado o método numérico de Euler Explícito [135], discretizando o comprimento axial adimensional do reator. Adotou-se como condição inicial a temperatura de entrada do reator a 400 °C na fase gasosa e uma hipótese adicional de temperatura constante no leito, tratando as informações experimentais como dados para estimar os parâmetros. O método numérico empregado é detalhado na Equação 4.18 e na Equação 4.19.

$$[T_g]_{k+1} = [T_g]_k + \Delta z \cdot f([T_g]_k) \quad (4.18)$$

$$f([T_g]_k) = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_s}\right) + U_1 \cdot (T_f - [T_g]_k) \quad (4.19)$$

em que:

- $[T_g]_{k+1}$  é a temperatura da fase gasosa no comprimento adimensional  $z(k+1)$ .
- $[T_g]_k$  é a temperatura da fase gasosa no comprimento adimensional  $z(k)$ .
- $f([T_g]_k)$  é a função derivada da temperatura em relação ao comprimento adimensional em  $z(k)$ .
- $\Delta z$  é o passo de integração referente à variação de comprimento axial adimensional.

A função objetivo adotada no problema de estimação de parâmetros foi a função de mínimos quadrados, conforme detalhado na Equação 4.20, que utiliza como métrica a comparação entre os dados experimentais de temperatura de saída e as previsões do modelo. Para minimizar essa função objetivo, foi empregado o método do Gradiente Reduzido Generalizado, utilizando o suplemento *Solver* do Microsoft Office Excel [136, 137]. A partir dos parâmetros A, B e  $U_1$  estimados o parâmetro  $U_2$  foi então calculado conforme a Equação 4.16.

$$\min_{A,B,U_1} F_{Obj} = \sum_1^{N_{exp}} (T_g^{exp}(z=1) - T_g^{model}(z=1))^2 \quad (4.20)$$

em que:

- $F_{Obj}$  é a função objetivo.
- $T_g^{exp}(z = 1)$  é a temperatura da fase gasosa experimental na saída do reator.
- $T_g^{model}(z = 1)$  é a temperatura da fase gasosa predita pelo modelo na saída do reator.
- $N_{exp}$  é o número de experimentos.

Após a estimação dos parâmetros, torna-se imperativo avaliar a significância estatística dos resultados obtidos, considerando a capacidade do modelo para explicar os dados experimentais disponíveis (medição da acurácia do modelo) e a qualidade dos parâmetros estimados [95]. Neste trabalho, escolheu-se o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) como a métrica para avaliar a qualidade do ajuste entre os dados experimentais e os preditos pelo modelo após a estimação dos parâmetros. O coeficiente de determinação é definido como o quadrado do coeficiente de correlação ( $r$ ), conforme a Equação 4.21, sendo uma medida amplamente utilizada para avaliar a qualidade do ajuste em diversos modelos, especialmente quando não há replicatas dos experimentos.

$$R_j^2 = (r_j)^2 \quad (4.21)$$

em que:

- $R_j^2$  é o coeficiente de determinação entre variáveis na condição experimental  $j$ .
- $r_j$  é o coeficiente de correlação entre variáveis na condição experimental  $j$ .

O coeficiente de correlação paramétrica entre os dados previstos pelo modelo e os dados observados experimentalmente é usualmente definido de acordo com a Equação 4.22. Neste contexto, a barra indica o valor médio dos valores de temperatura da saída da unidade piloto, previstos pelo modelo (sobrescrito m) e medidos experimentalmente (sobrescrito e). Assim, quando  $r$  é superior, em módulo, a 0,9, o modelo pode ser considerado adequado [95, 138].

$$r_j = \frac{\sum_{k=1}^{NP} (T_{gk}^e - \bar{T}_{gj}^e) (T_{gk}^m - \bar{T}_{gj}^m)}{\sqrt{\left[ \sum_{k=1}^{NP} (T_{gk}^e - \bar{T}_{gj}^e)^2 \right] \cdot \left[ \sum_{k=1}^{NP} (T_{gk}^m - \bar{T}_{gj}^m)^2 \right]}} \quad (4.22)$$

em que:

- $r_j$  é o coeficiente de correlação entre variáveis na condição experimental  $j$ .
- $T_{gk}^e$  é a temperatura experimental da saída do reator na medição  $k$ .
- $T_{gk}^m$  é a temperatura da saída do reator prevista pelo modelo na medição  $k$ .
- $\bar{T}_{gj}^e$  é a média das temperaturas experimentais da saída do reator na condição experimental  $j$
- $\bar{T}_{gj}^m$  é a média das previsões do modelo para a temperatura da saída do reator na condição experimental  $j$

Cabe destacar que existem outras métricas de qualidade dos parâmetros estimados que podem ser utilizadas, como a covariância dos parâmetros, a capacidade de predição, e a significância estatística dos parâmetros, entre outros [95, 139]. No entanto, como o modelo utilizado no presente trabalho tem natureza empírica e como o foco deste trabalho é caracterização do comportamento dinâmico do processo, a análise estatística detalhada dos parâmetros obtidos não foi conduzida no presente estudo.

# Capítulo 5

## Resultados

A partir do aparato experimental configurado para medir a temperatura estacionária no leito catalítico e na saída do reator, foram conduzidos os nove experimentos planejados, conforme descrito no procedimento experimental anteriormente detalhado. Os dados experimentais de temperatura do leito catalítico e da saída do reator para cada um desses experimentos estão disponíveis na Figura 5.1, na forma da matriz de experimentos mostrada na Figura 4.2.

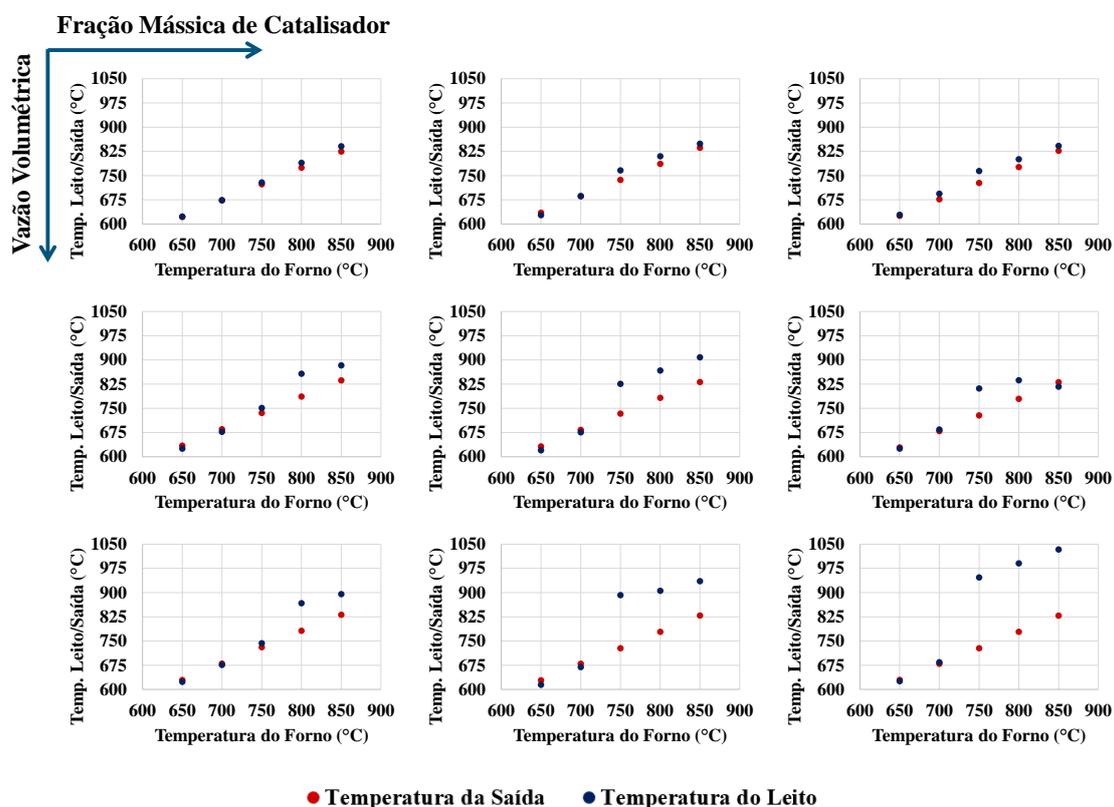


Figura 5.1: Dados Experimentais de Temperatura do Leito Catalítico e da Saída do Reator para os Experimentos do Planejamento Experimental.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise desses dados revelou que tanto a temperatura do leito catalítico quanto a temperatura na saída do reator apresentaram valores distintos em todos os experimentos realizados. Essa observação conduziu à conclusão de que o modelo térmico do reator OCM de fato deve ser mais adequadamente descrito por duas fases distintas (sólida e gasosa), como indicado na modelagem térmica discutida anteriormente. Essa constatação experimental é notável, uma vez que não há registros na literatura de um trabalho que demonstre a heterogeneidade do sistema OCM por meio da medição direta da temperatura em cada uma das fases.

Um estudo recente sobre a modelagem do acoplamento oxidativo de metano, conduzido por Fontoura e colaboradores [140], utilizou simulações de fluidodinâmica computacional (CFD) para investigar o processo em condições reais. Essas simulações destacaram a possível existência de uma diferença significativa entre as temperaturas do gás e do sólido no interior do reator, sugerindo a presença de duas fases distintas. Assim, os dados obtidos neste trabalho demonstram que as conclusões da simulação são consistentes experimentalmente.

Além disso, observou-se em muitos dos experimentos planejados um aumento abrupto na temperatura do leito, conhecido como ignição, quando a temperatura do forno está entre 750 °C e 800 °C, variando conforme o experimento. Essa faixa de temperatura do forno está alinhada com os valores experimentais de temperatura de ignição relatados para este catalisador ou materiais similares na literatura [44, 121, 125].

Outro ponto relevante é que a diferença de temperatura entre as fases aumenta à medida que tanto a fração mássica de catalisador no leito quanto a vazão volumétrica aumentam. Esse fenômeno ocorre devido ao aumento da fração mássica de catalisador no leito, resultando em uma maior quantidade de fase ativa do catalisador, o que, por sua vez, leva a um aumento na atividade catalítica e, consequentemente, em uma maior taxa de reação, favorecendo as reações de oxidação profunda, que são altamente exotérmicas. Por outro lado, o aumento da vazão volumétrica está associado ao aumento da velocidade espacial (considerando um volume de leito constante nos experimentos), favorecendo o regime de bifurcação de acordo com a literatura [126], devido aos efeitos de retromistura térmica do sistema.

Os dados experimentais de conversão, seletividade de carbono dos produtos e rendimento de componentes  $C_2$  para os experimentos conduzidos sob a condição de menor fração mássica de catalisador no leito (20%) estão apresentados na Tabela 5.1. As condições de vazão volumétrica de alimentação utilizadas em cada um dos experimentos mencionados na tabela são descritas na Figura 4.2. Adicionalmente aos dados composicionais na saída do reator para os experimentos mencionados, são reportados também os resultados composicionais para a realização do experimento com o reator vazio e com apenas o diluente no leito catalítico (representado por

SiO<sub>2</sub>), utilizando uma condição de vazão volumétrica de 100 mL/min.

Tabela 5.1: Dados Experimentais da Composição da Corrente de Saída.

<b>Exp.</b>	<b>T<sub>forno</sub></b> (°C)	<b>Conversão</b> <b>Metano (%)</b>	<b>Seletividade</b> <b>C<sub>2</sub> (%)</b>	<b>Seletividade</b> <b>CO<sub>x</sub> (%)</b>	<b>Rendimento</b> <b>C<sub>2</sub> (%)</b>
<b>Reator</b> <b>Vazio</b>	700	0,40	2,70	97,30	0,01
	750	3,70	3,80	96,20	0,14
	800	7,50	2,80	97,20	0,21
<b>SiO<sub>2</sub></b>	700	6,40	6,0	94,0	0,39
	750	9,60	8,30	91,70	0,80
	800	12,90	10,70	89,30	1,39
<b>04</b>	700	5,45	8,17	91,83	0,45
	750	14,22	14,18	85,82	2,02
	800	26,20	10,66	89,34	2,79
<b>07</b>	700	6,65	11,01	88,99	0,73
	750	22,39	35,12	64,88	7,86
	800	27,44	34,60	65,40	9,49
<b>09</b>	700	2,22	3,28	96,72	0,07
	750	26,98	21,88	78,12	5,90
	800	26,93	20,15	79,84	5,43

Ao analisar o resultado do experimento com o reator vazio, observa-se um valor baixo de conversão e quase nenhuma atividade para o acoplamento oxidativo de metano (formação de compostos C<sub>2</sub>). Por outro lado, o experimento utilizando apenas o diluente, embora apresente uma conversão significativa de metano, demonstra pouca atividade para o acoplamento. Isso é claramente evidenciado quando comparamos os resultados composicionais desse experimento com os do experimento 07, que utiliza o leito catalítico com o catalisador sob a mesma condição de vazão volumétrica empregada no experimento com apenas o diluente.

Os resultados experimentais indicam que, nessa condição de fração mássica de catalisador, à medida que a temperatura do forno aumenta (e, implicitamente, a temperatura do sistema), ocorre um incremento na conversão de metano. Em contrapartida, a seletividade para espécies C<sub>2</sub> apresenta um crescimento até atingir um valor máximo à temperatura do forno de 750 °C, decrescendo a uma temperatura de forno superior (800 °C). Simultaneamente, a seletividade para espécies CO<sub>x</sub> exhibe um comportamento inverso ao apresentado para a seletividade de etano e eteno. Esse comportamento experimental está em conformidade com o que a literatura

reporta sobre a influência da variável temperatura no sistema OCM [16, 34, 88].

A partir dos dados experimentais coletados no planejamento experimental e da modelagem proposta, procedeu-se à estimação dos quatro parâmetros (A, B,  $U_1$ , e  $U_2$ ) do modelo térmico proposto para cada experimento. Como previamente mencionado, esses parâmetros desempenham um papel fundamental no armazenamento das informações cinéticas e de transporte do sistema reacional. Os valores estimados dos parâmetros para cada experimento estão apresentados na Tabela 5.2. É importante destacar que a metodologia utilizada para a estimação dos parâmetros foi detalhadamente descrita ao final do capítulo anterior.

Uma análise preliminar dos valores dos parâmetros estimados revela que o parâmetro  $U_1$  (referente à transferência de calor por convecção com o forno) possui a mesma ordem de grandeza em todos os experimentos do planejamento experimental, o que é bastante consistente apesar da natureza empírica do modelo proposto. Além disso, em termos relativos, ele tende a ter a menor magnitude entre os parâmetros estimados presentes no modelo, na maioria dos experimentos realizados. Isso evidencia o impacto direto dos esforços feitos para minimização dos efeitos convectivos de transferência de calor com o forno no aparato usado em escala laboratorial.

Por outro lado, os parâmetros A e B (relativos à exotermia e sensibilidade à temperatura do processo) apresentam consistentemente a maior magnitude entre os quatro parâmetros estimados em todos os experimentos do planejamento. Isso pode ser atribuído à importância da exotermia da rede de reações do processo OCM para a descrição da temperatura do sólido em comparação aos efeitos convectivos de transporte de calor, uma vez que pequenas variações nas taxas de reações podem resultar em variações significativas no calor gerado no sistema.

Tabela 5.2: Estimação dos Parâmetros do Modelo Térmico Simplificado na Escala Laboratorial.

<b>Experimento</b>	<b>A</b> (K)	<b>B</b> (K)	<b><math>U_1</math></b> (-)	<b><math>U_2</math></b> (-)	<b><math>F_{Obj}</math></b>	<b><math>R_j^2</math></b>
1	2,48E+07	1,51E+04	2,60E+00	7,01E-01	63,3070	0,9985
2	1,73E+04	5,84E+03	1,95E+00	9,14E+00	2,1127	0,9999
3	8,47E+03	6,23E+03	2,57E+00	5,67E-01	5,9448	0,9998
4	7,17E+03	4,43E+03	1,59E+00	8,41E+01	11,5159	0,9996
5	6,63E+03	5,05E+03	2,36E+00	5,21E+01	1,7907	0,9999
6	3,86E+07	1,82E+04	2,59E+00	1,66E-01	8,5092	0,9997
7	9,63E+03	6,03E+03	2,63E+00	1,72E+00	7,0790	0,9998
8	3,94E+05	1,13E+04	2,53E+00	3,15E-01	28,2060	0,9991
9	9,04E+03	5,92E+03	2,40E+00	2,17E+00	15,4714	0,9995

Os valores dos parâmetros estimados para cada experimento, conforme apresentados na Tabela 5.2, seguem a organização da matriz de experimentos ilustrada na Figura 5.2. Essa disposição facilita a visualização dos valores dos parâmetros para as diferentes condições de vazão volumétrica e fração mássica de catalisador utilizadas no planejamento experimental. Ao examinar a exposição dos parâmetros do modelo térmico em relação às condições experimentais, é possível identificar quatro cenários distintos de análise dos valores dos parâmetros.

		Fração Mássica de Catalisador					
		20 % (1 : 4)		50 % (1 : 1)		80 % (4 : 1)	
Vazão Volumétrica	50 mL/min	A	7,17E+03	A	6,63E+03	A	1,73E+04
		B	4,43E+03	B	5,05E+03	B	5,84E+03
		U <sub>1</sub>	1,59E+00	U <sub>1</sub>	2,36E+00	U <sub>1</sub>	1,95E+00
		U <sub>2</sub>	8,41E+01	U <sub>2</sub>	5,21E+01	U <sub>2</sub>	9,14E+00
	100 mL/min	A	9,63E+03	A	8,47E+03	A	2,48E+07
		B	6,03E+03	B	6,23E+03	B	1,51E+04
		U <sub>1</sub>	2,63E+00	U <sub>1</sub>	2,57E+00	U <sub>1</sub>	2,60E+00
		U <sub>2</sub>	1,72E+00	U <sub>2</sub>	5,67E-01	U <sub>2</sub>	7,01E-01
	150 mL/min	A	9,04E+03	A	3,94E+05	A	3,86E+07
		B	5,92E+03	B	1,13E+04	B	1,82E+04
		U <sub>1</sub>	2,40E+00	U <sub>1</sub>	2,53E+00	U <sub>1</sub>	2,59E+00
		U <sub>2</sub>	2,17E+00	U <sub>2</sub>	3,15E-01	U <sub>2</sub>	1,66E-01

Figura 5.2: Organização dos Parâmetros Estimados na Matriz de Experimentos.

Fonte: Elaborado pelo autor.

No primeiro cenário, mantendo a fração mássica de catalisador no leito constante entre 50% e 80%, observa-se que os parâmetros A e B aumentam à medida que a vazão volumétrica cresce, enquanto o parâmetro U<sub>2</sub> diminui com o aumento da vazão. Essa relação pode ser explicada pelo fato de que condições de maior atividade estão associadas a um tempo de residência menor e maior disponibilidade de reagente no sistema, decorrente do aumento da vazão volumétrica. Isso minimiza a dispersão térmica interna do reator, pois há um menor tempo de contato entre as moléculas de gás e o catalisador [54], reduzindo a influência dos efeitos de difusão e aumentando a eficiência dos efeitos cinéticos.

Além disso, o incremento na vazão volumétrica de alimentação resulta em uma maior velocidade de entrada dos reagentes no reator, uma vez que a área trans-

versal do reator permanece constante em todos os experimentos. Nesse contexto, é importante destacar que maiores velocidades estão associadas a menores valores do parâmetro  $U_2$ , conforme definido na equação Equação 4.10.

No segundo cenário, ao analisar os parâmetros em uma fração mássica de catalisador no leito constante de 20%, observa-se que os parâmetros A e B exibem um comportamento de "*volcano*" em relação ao aumento da vazão volumétrica de alimentação. Esse fenômeno pode ser associado ao Princípio de Sabatier [141], que sugere que, em certas condições, a taxa de uma reação química atinge um máximo quando há uma quantidade intermediária de reagentes e uma atividade catalítica ideal.

Nesse contexto, os dados sugerem que, com o aumento da vazão, aumenta-se a disponibilidade de reagentes no sistema, favorecendo a atividade da reação. No entanto, por algum motivo ainda não explicado, há um aumento na barreira energética do sistema, o que desfavorece a reação a partir de um determinado valor de vazão volumétrica. Isso resulta em um decréscimo nos valores dos dois parâmetros analisados. Essa premissa é corroborada pelos dados experimentais apresentados na Tabela 5.1, que mostram os maiores valores de rendimento de  $C_2$  e conversão de metano na condição de vazão volumétrica de 100 mL/min, valor médio da faixa adotada para essa variável de entrada.

No terceiro cenário de análise, observa-se um aumento monotônico nos parâmetros A e B, bem como um decréscimo monotônico no parâmetro  $U_2$ , à medida que a fração mássica de catalisador no leito aumenta, mantendo-se a vazão volumétrica constante em 150 mL/min. Esse comportamento é coerente com a lógica do primeiro cenário, no qual uma alta vazão resulta em maior disponibilidade de reagente. Consequentemente, à medida que a atividade do catalisador aumenta, a taxa de reação do sistema se eleva, assim como a geração de calor por unidade de massa de catalisador. Isso pode levar a um cenário em que a transferência convectiva de calor do catalisador não consegue dissipar a taxa de geração de calor no sistema, resultando em um efeito termocinético como explicado no trabalho de Assem e colaboradores [44]. Esse fenômeno pode exercer um impacto direto no aumento dos parâmetros A e B, e na redução do parâmetro  $U_2$ .

No quarto e último cenário de análise, é realizada uma comparação dos parâmetros nas vazões volumétricas de 50 mL/min e 100 mL/min. Nesse cenário, observa-se que o parâmetro B apresenta crescimento monotônico com o aumento da fração mássica de catalisador, enquanto o parâmetro A exibe um comportamento parabólico convexo com o aumento da fração mássica de catalisador. Essa análise é interessante porque sugere que em condições de baixa vazão volumétrica a atividade do catalisador pode possivelmente alterar as taxas de reação do sistema por meio da modificação do fator pré-exponencial, mantendo ainda valores altos de energia

de ativação.

É importante ressaltar que o modelo proposto permitiu um ajuste muito preciso aos dados experimentais. Essa constatação é apoiada pela análise da função objetivo e do coeficiente de determinação, que revelou valores muito próximos de 1, bem como pela comparação gráfica dos resultados previstos pelo modelo em relação aos dados reais obtidos em cada experimento, como ilustrado na Figura 5.3. Ao examinar detalhadamente a figura mencionada, é evidente que o modelo de duas fases permite obter adequado ajuste aos dados experimentais em escala laboratorial. Isso confirma de forma inequívoca que esse modelo é eficaz para explicar o funcionamento do sistema OCM em comparação com os modelos de uma fase, que são comumente utilizados para abordar esse tipo de problema e não conseguiriam explicar as diferenças de temperatura medidas experimentalmente.

É essencial destacar que para a maioria dos experimentos do planejamento não foram realizadas medições da composição da corrente efluente do reator, devido a impossibilidade de ter um cromatógrafo em linha dedicado para a unidade em bancada. Portanto, a análise dos parâmetros do modelo não se baseia em dados de composição de saída para compreender como a rede de reações do OCM reage às flutuações das variáveis de entrada do planejamento experimental. Conseqüentemente, não é viável inferir em que condições as reações de acoplamento foram favorecidas em detrimento das reações de oxidação, nem determinar em que circunstâncias as reações de oxidação ganharam mais importância. Apesar disso, a ausência dessas informações não prejudica a análise dinâmica proposta, com o objetivo de identificar os pontos de ignição e extinção térmica.

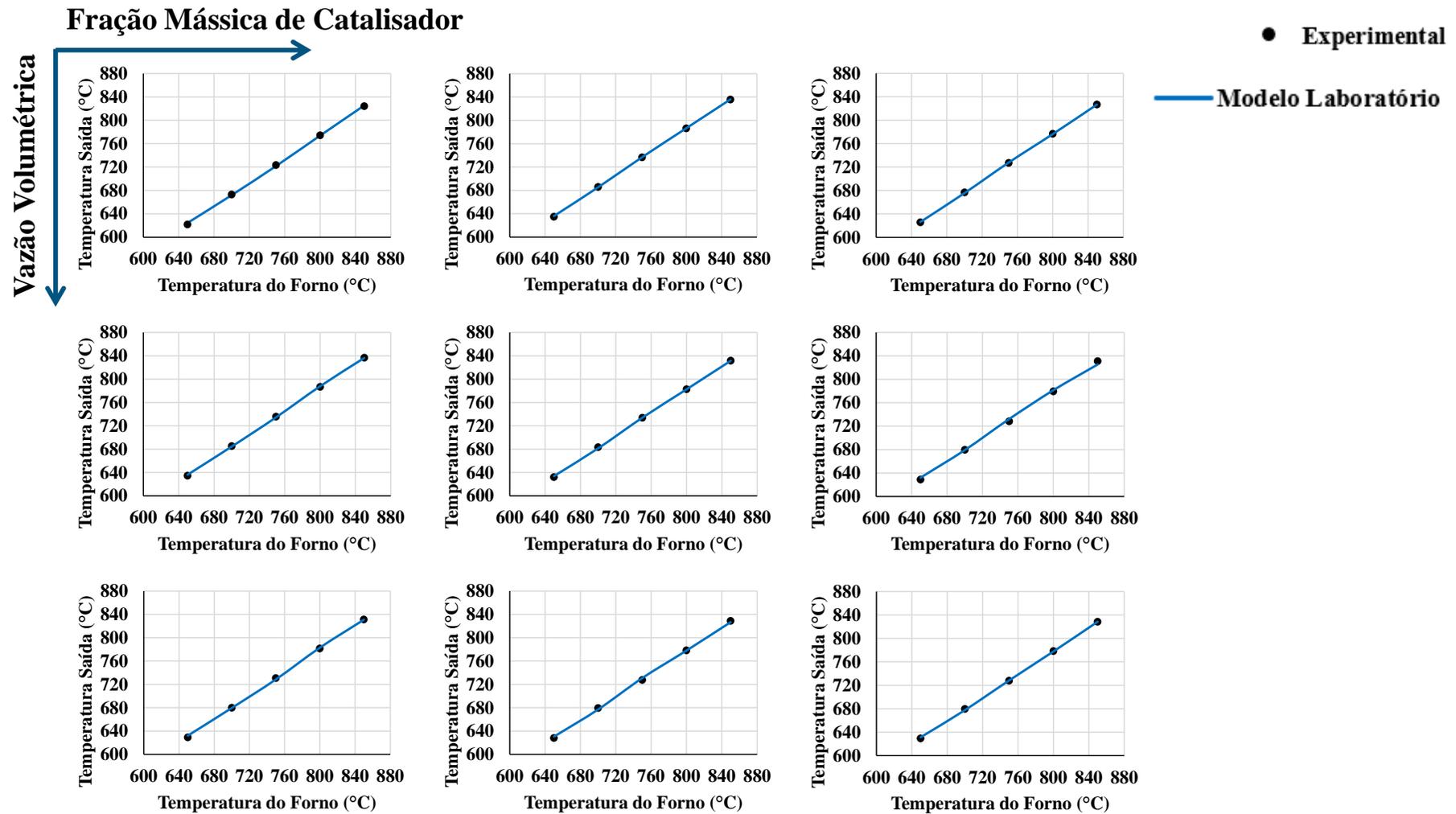


Figura 5.3: Ajuste do Modelo Térmico a Duas Fases aos Dados Experimentais.

Fonte: Elaborado pelo autor.

## Capítulo 6

# Simulação do Modelo em Escala Industrial

A partir dos resultados obtidos e da modelagem térmica simplificada proposta, deu-se início à simulação da operação do reator de leito fixo no processo de acoplamento oxidativo de metano em escala industrial. Nesse contexto, é crucial ressaltar que, nessa escala de operação, busca-se o funcionamento autotérmico do reator. Isso implica necessariamente em admitir que o coeficiente de troca de calor com o forno assume valor nulo, resultando em um modelo matemático no qual o parâmetro  $U_1$ , obtido na escala laboratorial, tem valor igual a zero. Assim, o modelo simplificado a duas fases na escala industrial é representado pela Equação 6.1 para a fase gasosa e pela Equação 6.2 para a fase sólida

$$\frac{dT_g}{dz} = U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (6.1)$$

$$A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_s}\right) - U_2 \cdot (T_s - T_g) = 0 \quad (6.2)$$

em que:

- $T_g$  é a temperatura da fase gasosa.
- $T_s$  é a temperatura da fase sólida.
- $z$  é o comprimento adimensional na direção axial do reator.
- $A$  é o parâmetro do modelo térmico devido à exotermia da rede de reações.
- $B$  é o parâmetro do modelo térmico devido à energia de ativação aparente da rede de reações.

- $U_2$  é o parâmetro do modelo térmico devido à troca de calor por convecção entre a fase gasosa e a fase sólida.

A análise das equações acima revela que a modelagem elaborada para a predição do comportamento térmico do reator OCM em escala industrial é também descrita por um sistema de equações algébrico-diferenciais (DAE) [142]. Neste caso, no entanto, a temperatura da fase sólida não pode ser considerada constante, tendo em vista o comprimento possivelmente maior do leito catalítico nas condições de operação industrial. Assim, a equação algébrica deve ser utilizada para calcular a temperatura da fase sólida ao longo da variável adimensional  $z$ , ao contrário do que foi admitido para a unidade laboratorial. A presença de DAEs é comum na modelagem matemática de problemas importantes da engenharia química (balanço de massa e energia) e da física (pêndulos) [143].

Neste capítulo, será apresentada uma estimativa inicial para os valores dos parâmetros  $A$ ,  $B$  e  $U_2$  do modelo térmico em escala industrial, baseada na análise da definição dos parâmetros e na área específica do catalisador empregado em cada escala de operação. Posteriormente, serão apresentados os resultados obtidos na simulação do modelo em escala industrial utilizando os valores dos parâmetros obtidos na estimativa inicial da análise mencionada anteriormente.

## 6.1 Análise da Área Específica do Catalisador

A análise dos quatro parâmetros do modelo simplificado na escala laboratorial, conforme definidos no Capítulo 3, revela que os parâmetros  $A$  e  $B$  são principalmente influenciados pela cinética química e pela exotermia do processo de acoplamento oxidativo. Por outro lado, os parâmetros  $U_1$  e  $U_2$  são afetados pelas condições do processo, transporte e geometria do reator e do leito, incluindo aspectos como a área específica do catalisador e a eficiência de transferência de calor.

Dessa forma, ao considerar a simulação do processo em escala industrial, é viável adotar a hipótese de que os parâmetros  $A$  e  $B$  estimados em escala laboratorial do modelo de duas fases são idênticos aos da escala industrial. Isso se deve ao fato de que, em ambas as escalas, a cinética do processo OCM não será alterada. Cabe ressaltar que essa hipótese só será válida se a razão  $L/u_z$  entre as duas escalas for próxima, o que será avaliado posteriormente.

No entanto, é necessário realizar o reajuste do parâmetro  $U_2$  de acordo com a nova escala de operação do processo, visto que a área específica do catalisador empregado na escala laboratorial pode ser muito diferente daquela utilizada em escala industrial. Além disso, é importante destacar que o parâmetro  $U_1$  deve ser

ajustado para zero, uma vez que a operação industrial é adiabática pela operação autotérmica.

A necessidade de estimar o valor da área específica está relacionada às informações sobre os catalisadores utilizados em cada escala de operação, apresentadas de forma ilustrativa na Figura 6.1. É importante destacar que o catalisador industrial retratado na figura é um catalisador de reforma, cujo formato é proposto para o sistema reacional em questão, conforme discutido posteriormente neste trabalho.

Devido às diferentes geometrias e disposições dos catalisadores nas duas escalas de processo, é esperado que apresentem valores distintos de área específica e porosidade do leito. Portanto, buscar na literatura informações que permitam compreender a diferença dessa variável de projeto constitui um ponto importante para estabelecer a relação do parâmetro  $U_2$  do modelo térmico simplificado em cada escala de trabalho, pois ele está diretamente relacionado à área específica.

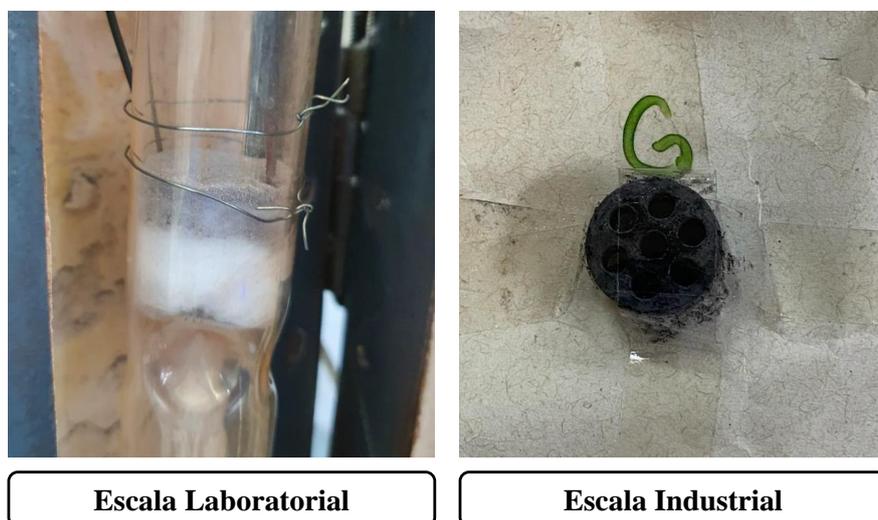


Figura 6.1: Catalisadores do Processo OCM em Diferentes Escalas de Operação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A estimação da área específica do catalisador granular utilizado na escala laboratorial foi iniciada com a obtenção da faixa *Mesh Tyler* das partículas que constituíam o leito, encontrada no trabalho de Ortiz-Bravo e colaboradores [36]. A partir da caracterização das partículas, foram utilizadas correlações entre os diâmetros de abertura de peneira e o diâmetro de partícula [144], permitindo assim estimar o diâmetro das partículas do catalisador, conforme indicado na Equação 6.3 e na Equação 6.4.

$$\bar{d}_{\#} = \sqrt{d_{\#}^{-} \cdot d_{\#}^{+}} \quad (6.3)$$

$$d_p = \frac{\bar{d}_{\#}}{0,94} \quad (6.4)$$

em que:

- $d_{\#}^-$  é o diâmetro de abertura da peneira através da qual a partícula “passa”.
- $d_{\#}^+$  é o diâmetro de abertura da peneira através da qual a partícula “não passa”.
- $\bar{d}_{\#}$  é o diâmetro da esfera que passa, sem folga, por uma peneira de abertura quadrada hipotética.
- $d_p$  é o diâmetro da esfera de mesmo volume que a partícula.

A partir do diâmetro de partícula estimado, foi realizada a estimativa da porosidade das partículas do leito utilizando a correlação entre porosidade e diâmetro da partícula apresentada no trabalho de Yu [145], conforme ilustrado na Figura 6.2. A análise da correlação no valor de diâmetro encontrado determinou que a porosidade do leito formado pelas partículas do catalisador é de 0,4.

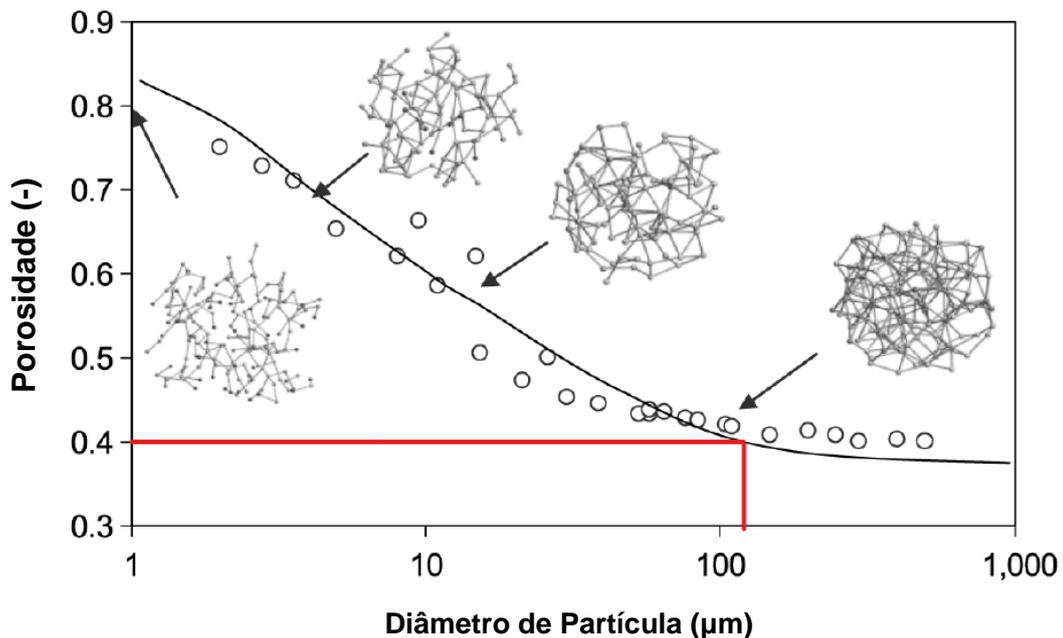


Figura 6.2: Correlação de Yu entre Porosidade do Leito e Diâmetro de Partícula.  
Fonte: Yu, 2004 [145].

Além disso, com o valor estimado do diâmetro das partículas, foi possível calcular a área específica do leito e o volume unitário das partículas do catalisador, supondo que as partículas de catalisador são esféricas, conforme demonstrado na

Equação 6.5 e na Equação 6.6, respectivamente. Por fim, calculou-se a área específica do catalisador na escala laboratorial, por meio da razão entre a área da partícula e o seu volume, indicada na Equação 6.7.

$$a_{cat} = \pi d_p^2 \quad (6.5)$$

$$v_{cat} = \frac{\pi d_p^3}{6} \quad (6.6)$$

$$a_s^{cat} = \frac{a_{cat}}{v_{cat}} \quad (6.7)$$

em que:

- $d_p$  é o diâmetro da esfera de mesmo volume que a partícula.
- $a_{cat}$  é a área específica de troca de calor externa e unitária da partícula do catalisador.
- $v_{cat}$  é o volume unitário da partícula do catalisador.
- $a_s^{cat}$  é a área específica de troca de calor externa do catalisador na escala laboratorial.

A estimativa da área específica e porosidade para catalisadores em *pellets* empregados na escala industrial do processo foi obtida por meio das informações sobre o *design* do catalisador desejado para o escalonamento do processo, apresentadas no trabalho de Alberton e colaboradores [146], que trata da otimização da geometria dos catalisadores utilizados no processo de reforma do metano.

Nesse sentido, utilizou-se como premissa que os catalisadores de reforma de metano apresentam uma interface geométrica similar aos catalisadores industriais a serem empregados no processo de acoplamento oxidativo de metano. O tipo de *pellet* adotado para este trabalho é o *pellet* cilíndrico com seis furos iguais: um central e cinco ao redor do furo central, conforme apresentado na Figura 6.1.

A partir da geometria do catalisador escolhido para o processo, foram determinadas as dimensões características do catalisador com base nas correlações fornecidas no trabalho de Alberton e colaboradores [146]. Os parâmetros geométricos do catalisador escolhido são apresentados na Tabela 6.1. Com todas as dimensões necessárias definidas, calcula-se a área específica do catalisador em escala industrial utilizando a Equação 6.8, disponibilizada no trabalho anteriormente mencionado.

$$a_s^{cat} = \frac{A_S}{V_T} = 2 \left[ \frac{1}{R_{cat}} + \frac{1}{L_{cat}} + (n_F + C) \cdot \left( \frac{r_{cat}}{R_{cat}^2} \right) - \frac{(n_F + C^2)}{L_{cat}} \cdot \left( \frac{r_{cat}}{R_{cat}} \right)^2 \right] \quad (6.8)$$

em que:

- $a_s^{cat}$  é a área específica de troca de calor externa do catalisador na escala industrial.
- $A_S$  é a área específica de troca de calor externa do *pellet*.
- $V_T$  é o volume ocupado por um cilindro cheio com o mesmo  $R$  e  $L$  do *pellet* de catalisador.
- $R_{cat}$  é o raio externo do *pellet*.
- $L_{cat}$  é a altura do *pellet*.
- $r_{cat}$  é o raio dos furos externos do *pellet*.
- $n_F$  é o número de furos externos do *pellet*.
- $C$  é a razão entre o raio do furo central e o raio dos furos externos do *pellet*.

Tabela 6.1: Parâmetros Geométricos Usados para Estimação da Área Específica do Catalisador na Escala Industrial

Parâmetro Geométrico	Valor Numérico	Unidade
$R_{cat}$	10	mm
$L_{cat}$	20	mm
$r_{cat}$	1,0	mm
$C$	1	-
$n_F$	6	-
$D$	100	cm
$A_1$	0,9198	-
$B_1$	0,3414	-
$n_1$	2	-
$d_{cat}$	5	mm

A porosidade do leito catalítico ( $\varepsilon_T$ ) é discutida pelos autores usando uma correlação que define a porosidade total do leito como função da porosidade induzida pelo empacotamento das *pellets* ( $\varepsilon_B$ ). Essa porosidade é uma função da porosidade intrínseca do catalisador ( $\varepsilon_P$ ), que, por sua vez, depende dos parâmetros geométricos e do número de furos. A correlação utilizada para estimar a porosidade do leito na escala industrial encontra-se disponível na Equação 6.9, na Equação 6.10 e na Equação 6.11.

$$\varepsilon_T = \varepsilon_B + \varepsilon_P - \varepsilon_B \varepsilon_P \quad (6.9)$$

$$\varepsilon_B = \frac{A_1}{(D/d_{cat})^{n_1}} + B_1 \quad (6.10)$$

$$\varepsilon_P = (n_F + C^2) \cdot \left( \frac{r_{cat}}{R_{cat}} \right) \quad (6.11)$$

em que:

- $\varepsilon_T$  é a porosidade do leito catalítico.
- $\varepsilon_B$  é a a porosidade induzida pelo empacotamento do leito.
- $\varepsilon_P$  é a porosidade intrínseca do catalisador.
- $D$  é o diâmetro tubular do reator.
- $d_{cat}$  é o comprimento característico do *pellet*.
- $R_{cat}$  é o raio externo do *pellet*.
- $r_{cat}$  é o raio dos furos externos do *pellet*.
- $n_F$  é o número de furos externos do *pellet*.
- $C$  é a razão entre o raio do furo central e o raio dos furos externos do *pellet*.
- $A_1$ ,  $B_1$  e  $n_1$  são constantes características referentes ao formato do *pellet*.

Seguindo a metodologia proposta nesta seção, os valores de área específica e porosidade dos catalisadores empregados em cada escala de operação foram obtidos e são apresentados na Tabela 6.2. Observou-se que a área específica do leito de catalisador industrial é cerca de 40,2 vezes menor do que a do catalisador utilizado em laboratório. Isso implica que o parâmetro  $U_2$  no modelo industrial deve ser cerca de 40,2 vezes menor do que o obtido na estimação de parâmetros do modelo

em escala laboratorial, visto que o parâmetro é diretamente proporcional à área específica do catalisador utilizado no reator.

Tabela 6.2: Estimação da Área Específica do Catalisador na Escala Industrial e na Escala Laboratorial.

Escala	Área Específica	Porosidade
<b>Laboratorial</b>	17405 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	$\varepsilon_T = 0,40$
<b>Industrial</b>	433 m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>	$\varepsilon_P = 0,70 \mid \varepsilon_T = 0,8024$

Assim, retomando o contexto inicial do capítulo, pode-se estabelecer como ponto de partida para o modelo térmico na escala industrial os valores dos parâmetros A e B como idênticos aos estimados na escala laboratorial no modelo a duas fases, enquanto o valor do parâmetro  $U_2$  é obtido dividindo o valor do parâmetro na escala laboratorial por 40,2, representando o fator de proporcionalidade entre as escalas. Dessa forma, o conjunto de parâmetros (A, B e  $U_2$ ) utilizados como estimativa inicial para a simulação do reator em escala industrial, equivalente a cada experimento realizado no planejamento experimental, é apresentado na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Estimação dos Parâmetros do Modelo Térmico em Escala Industrial.

Experimento	A (K)	B (K)	$U_2$ (-)
1	2,48E+07	1,51E+04	1,74E-02
2	1,73E+04	5,84E+03	2,27E-01
3	8,47E+03	6,23E+03	1,41E-02
4	7,17E+03	4,43E+03	2,09E+00
5	6,63E+03	5,05E+03	1,30E+00
6	3,86E+07	1,82E+04	4,13E-03
7	9,63E+03	6,03E+03	4,29E-02
8	3,94E+05	1,13E+04	7,84E-03
9	9,04E+03	5,92E+03	5,41E-02

## 6.2 Simulação do Reator OCM em Escala Industrial

A simulação do modelo térmico simplificado do reator industrial foi realizada no ambiente de programação *Python*, utilizando a biblioteca *Gekko* para simulação e otimização [147]. A biblioteca *Gekko* resolve as DAEs empregando o algoritmo de Pantelides e utiliza a colocação ortogonal de elementos finitos como técnica de discretização, juntamente com *solvers* esparsos eficientes [147–149].

Inicialmente, foi realizada a simulação do modelo em escala industrial utilizando os parâmetros A, B e  $U_2$  estabelecidos na Tabela 6.3. Esses parâmetros foram obtidos por meio da análise da área específica dos catalisadores, utilizando o comprimento axial adimensional no intervalo de 0 a 1, que é o tamanho padrão de um reator OCM laboratorial.

Posteriormente, as simulações foram conduzidas com um comprimento de reator estendido, equivalente ao aumento do comprimento relativo do reator industrial, o que implicou em ajustes no intervalo do comprimento axial adimensional do reator a ser empregado nas simulações, uma vez que essa unidade é definida com base no comprimento do reator em escala piloto. Os resultados obtidos nas simulações do reator industrial em condições de escalonamento dos experimentos do planejamento experimental são apresentados nas Figuras 6.3 a 6.11.

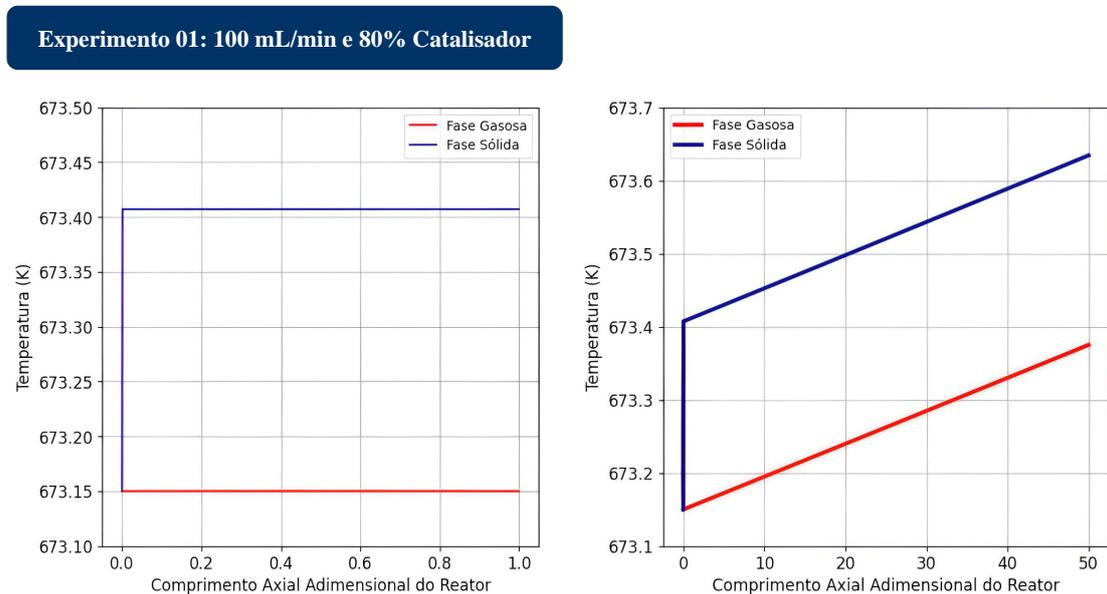


Figura 6.3: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 02: 50 mL/min e 80% Catalisador**

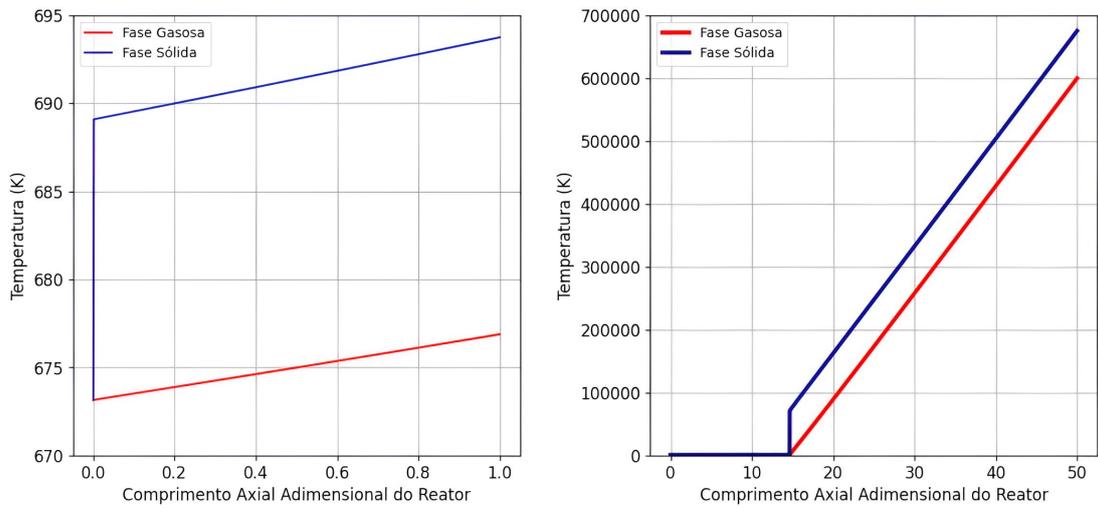


Figura 6.4: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 2.  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 03: 100 mL/min e 50% Catalisador**

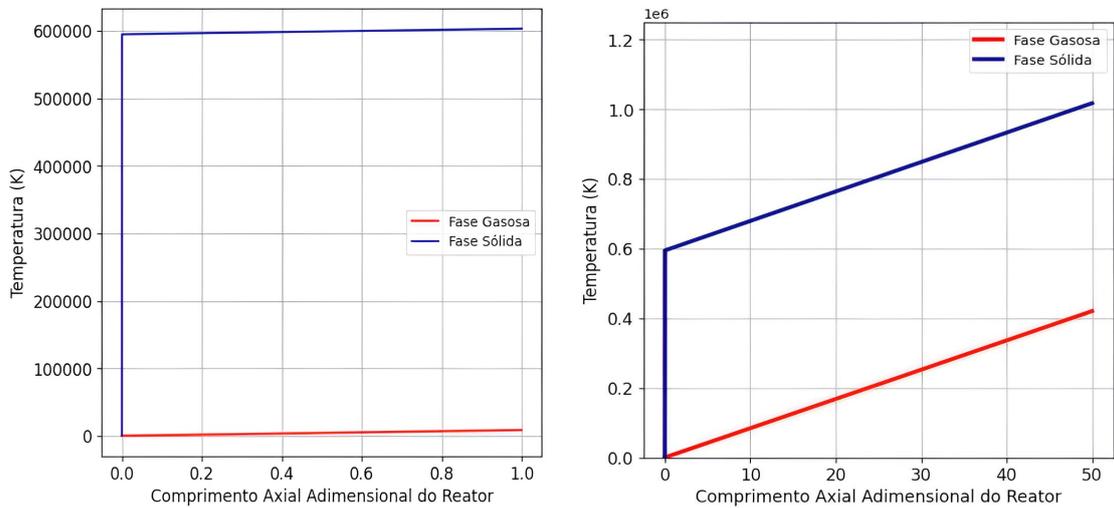


Figura 6.5: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 3.  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 04: 50 mL/min e 20% Catalisador**

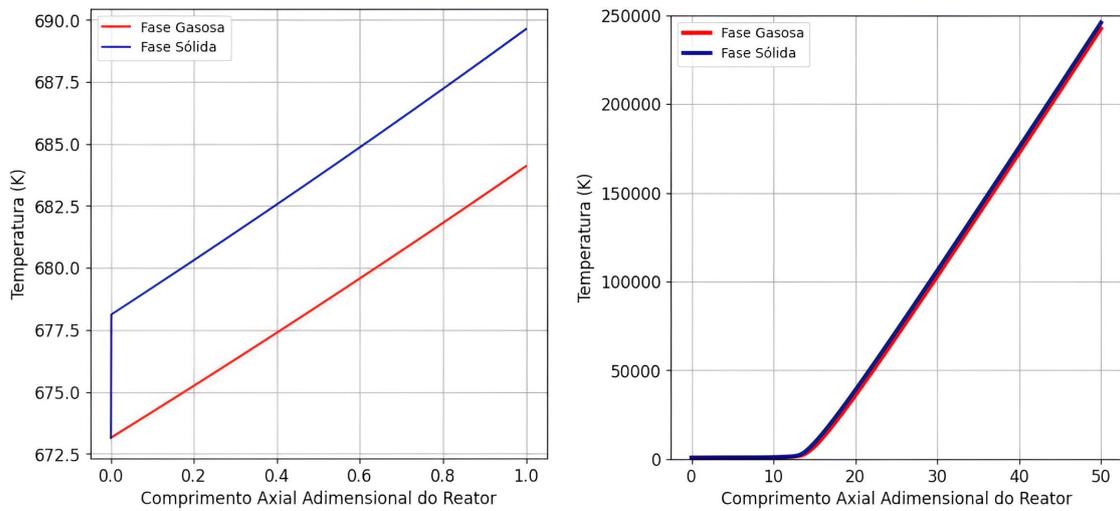


Figura 6.6: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 4.  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 05: 50 mL/min e 50% Catalisador**

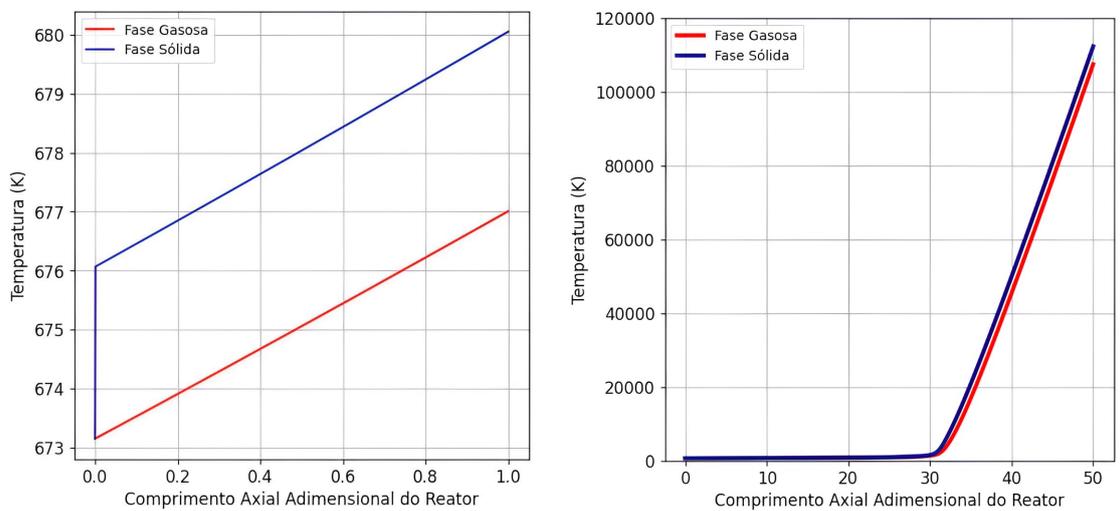


Figura 6.7: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 5.  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 06: 150 mL/min e 80% Catalisador**

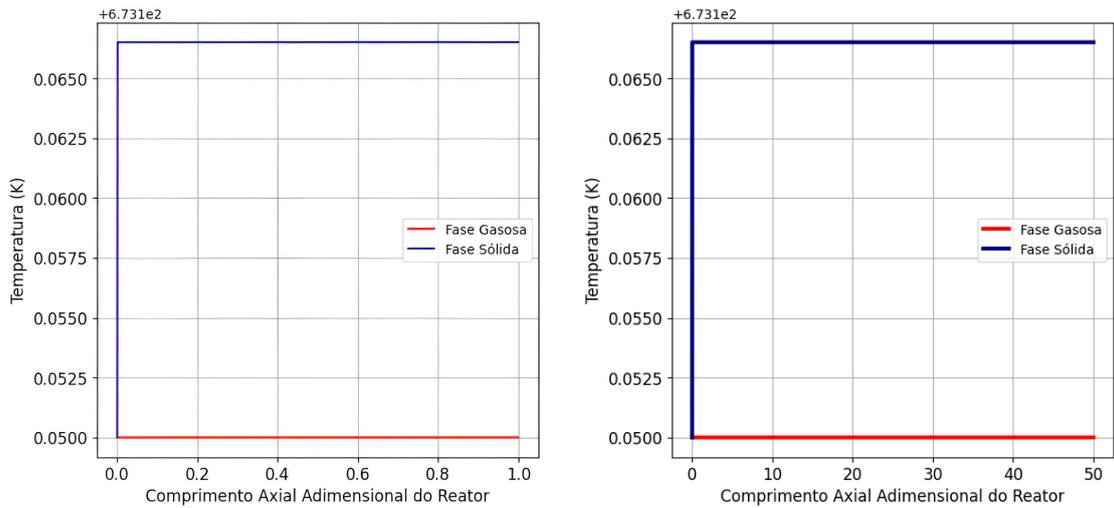


Figura 6.8: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 6.  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 07: 100 mL/min e 20% Catalisador**

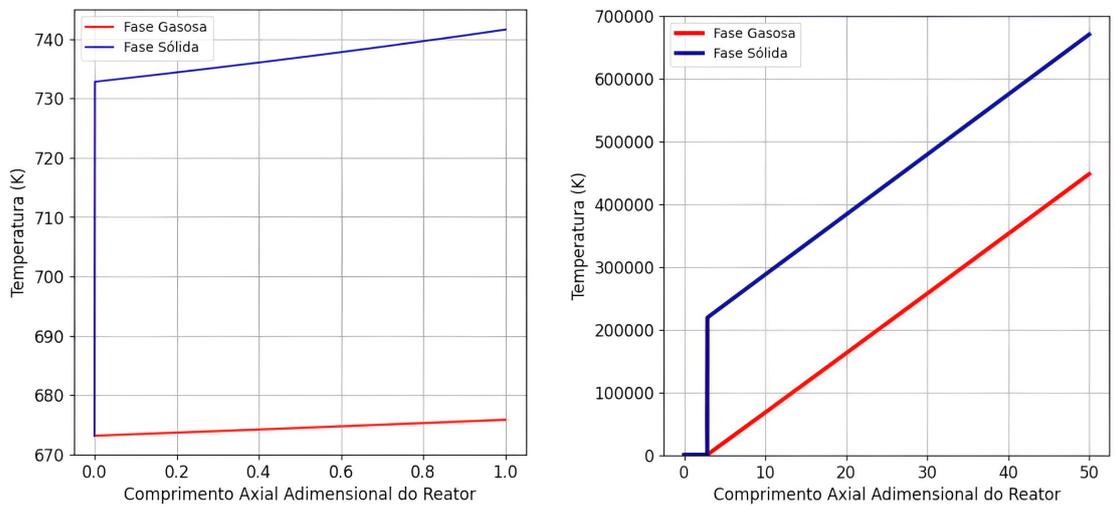


Figura 6.9: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 7.  
 Fonte: Elaborado pelo autor.

### Experimento 08: 150 mL/min e 50% Catalisador

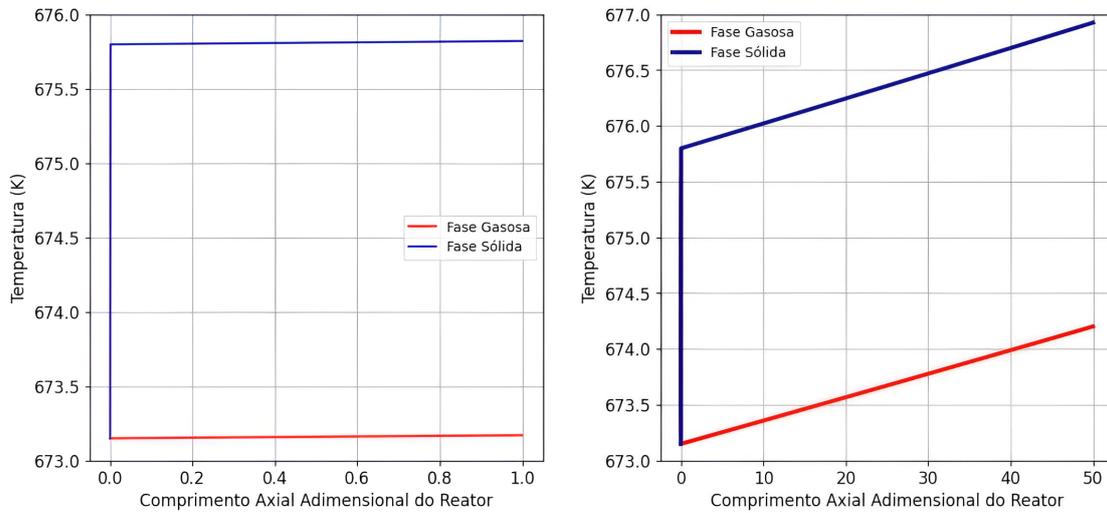


Figura 6.10: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 8.

Fonte: Elaborado pelo autor.

### Experimento 09: 150 mL/min e 20% Catalisador

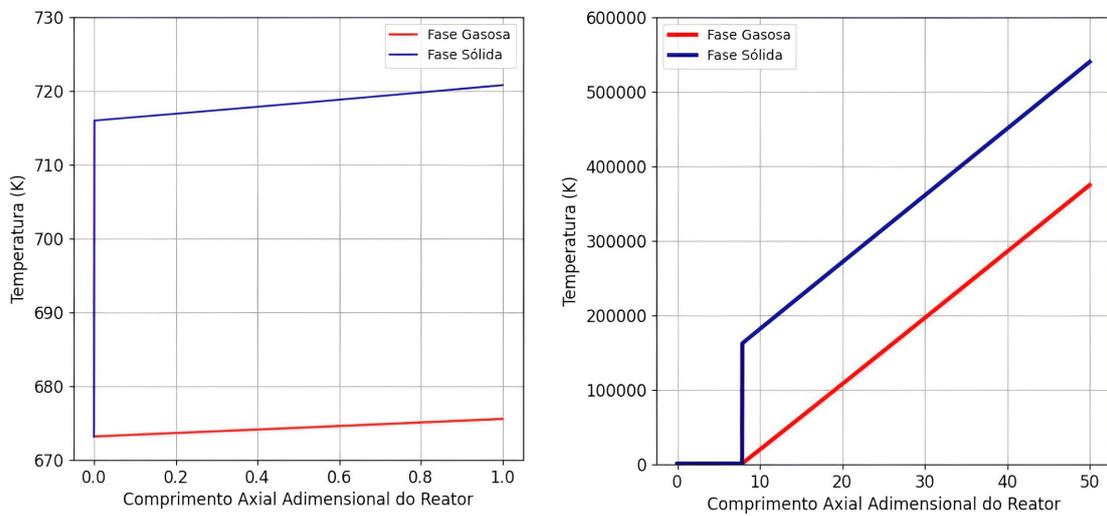


Figura 6.11: Simulação do Reator Industrial de OCM - Condições Experimento 9.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A análise dos resultados da simulação mostrou que, à medida que o comprimento do reator aumentava, alguns experimentos no planejamento experimental apresentavam um aumento abrupto de temperatura no leito, conhecido como ignição, como nos experimentos 07 e 09, por exemplo. No entanto, houve duas condições experimentais em que esse fenômeno não foi observado conforme ocorria o incremento de comprimento do leito, que foram nos experimentos 4 e 5 do planejamento.

Além disso, é importante notar que os valores elevados de temperatura observados nas ignições estão relacionados às suposições do modelo utilizado, que não considerou a presença de reações reversíveis (equilíbrio termodinâmico) no interior do reator, tampouco levou em conta o término dos reagentes no meio reacional, e portanto, a finalização do calor gerado pela reação.

Dessa forma, os resultados apresentados possuem um caráter mais qualitativo em relação ao processo de acoplamento oxidativo na escala industrial do que quantitativo. Em outras palavras, nos sistemas reais descritos por equações de taxa mais apropriadas que as aqui utilizadas, o aumento de temperatura será em algum momento interrompido pelas restrições termodinâmicas e pelo consumo completo dos reagentes disponíveis no meio; no entanto, o fenômeno de ignição ocorre a temperaturas moderadas e compatíveis com as medições efetuadas, o que garante a consistência da previsão desse fenômeno.

Continuando com o estudo de simulação do reator industrial, foi avaliado se os experimentos que resultaram em fenômeno de ignição apresentavam multiplicidade de estados. Nessa análise, foi observada a multiplicidade em 6 dos 9 experimentos do planejamento experimental, sendo que os experimentos em que não foi observada a histerese são todos aqueles que possuem a menor vazão volumétrica (50 mL/min) no planejamento experimental em escala laboratorial.

Uma ilustração da multiplicidade de estados observada nas simulações dos experimentos 07 e 09 está disponível na Figura 6.12. As linhas em azul e vermelho representam, respectivamente, os caminhos de ida e volta do processo. Em outras palavras, a simulação foi realizada inicialmente para identificar a ignição do leito catalítico e, subsequentemente, para observar o resfriamento do reator visando a extinção do leito.

Portanto, a conclusão mais importante das simulações realizadas é que o parâmetro  $U_2$  é um parâmetro de bifurcação, pois a mudança do valor desse parâmetro no modelo de uma escala para outra indicou a presença ou ausência de ignição e de uma região de multiplicidade de estados estacionários. Então, é fundamental conduzir uma análise de bifurcação para avaliar como esse parâmetro afeta a existência de múltiplos estados estacionários, assunto que será abordado no próximo capítulo.

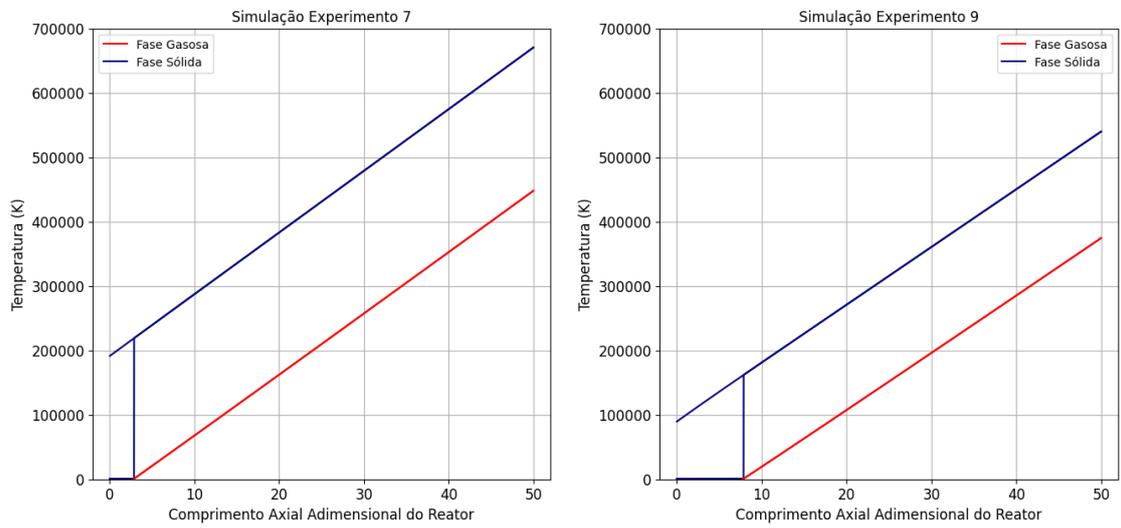


Figura 6.12: Multiplicidade de Estados na Simulação do Reator OCM de Escala Industrial.

Fonte: Elaborado pelo autor.

# Capítulo 7

## Análise de Bifurcação

Os resultados da simulação do reator OCM em escala industrial revelaram que o parâmetro  $U_2$  do modelo térmico simplificado é um parâmetro de bifurcação do processo. Portanto, para entender a multiplicidade de estados no reator em escala industrial, é fundamental analisar como a temperatura do leito catalítico varia ao longo do comprimento do reator em relação às mudanças nos valores desse parâmetro; ou seja, realizar a análise de bifurcação do sistema.

Os pontos fixos do sistema em estudo são os conjuntos de valores de temperatura da fase gasosa e do leito que satisfazem simultaneamente a Equação 7.1 e a Equação 7.2, as quais compõem a DAE que representa o modelo térmico elaborado. Esse resultado era esperado, uma vez que a modelagem do sistema considera a operação em regime permanente.

$$\frac{dT_g}{dz} - U_2 \cdot (T_s - T_g) = 0 \quad (7.1)$$

$$\frac{dT_s}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_s}\right) - U_2 \cdot (T_s - T_g) = 0 \quad (7.2)$$

em que:

- $T_g$  é a temperatura da fase gasosa.
- $T_s$  é a temperatura da fase sólida.
- $z$  é o comprimento adimensional na direção axial do reator.
- $A$  é o parâmetro do modelo térmico devido à exotermia da rede de reações.
- $B$  é o parâmetro do modelo térmico devido à energia de ativação aparente da rede de reações.

- $U_2$  é o parâmetro do modelo térmico devido à troca de calor por convecção entre a fase gasosa e a fase sólida.

A análise de bifurcação é amplamente consolidada para sistemas de EDOs, mas a literatura aponta que o desenvolvimento da teoria de bifurcação em DAEs é escasso [150]. Neste trabalho, propõe-se uma metodologia para contornar essas dificuldades específicas do sistema em questão. O ponto de partida para essa metodologia é manipular a equação algébrica referente à fase sólida, reescrevendo-a na forma diferencial, conforme indicado na Equação 7.3.

$$A \cdot \exp \left[ -\frac{B}{T_s} \right] \cdot \frac{B}{T_s^2} \frac{dT_s}{dz} - U_2 \left( \frac{dT_s}{dz} - \frac{dT_g}{dz} \right) = 0 \quad (7.3)$$

Considerando que a variação de temperatura da fase gasosa em relação ao comprimento axial adimensional do leito é descrita pela Equação 7.1, substitui-se a equação anteriormente mencionada na última equação. Após essa substituição e a manipulação algébrica adequada, obtém-se uma equação equivalente à variação da temperatura do leito em relação ao comprimento axial, conforme mostrado na Equação 7.4.

$$\frac{dT_s}{dz} = -\frac{U_2^2 (T_s - T_g)}{A \cdot \exp \left[ -\frac{B}{T_s} \right] \cdot \frac{B}{T_s^2} - U_2} \quad (7.4)$$

Ao analisar os resultados obtidos na simulação do reator industrial no capítulo anterior, nota-se que a histerese do sistema ocorre matematicamente quando a derivada da temperatura da fase sólida em relação ao comprimento axial é infinita, indicando a ignição do sistema [151]. Para que isso aconteça, é necessário que o denominador da derivada obtida na Equação 7.4 seja igual a zero, como representado na Equação 7.5. Esse resultado implica uma equação não linear para a temperatura do sólido, na qual o termo exponencial e o termo quadrático assumem o mesmo valor, conforme indicado na Equação 7.6.

$$A \cdot \exp \left[ -\frac{B}{T_s} \right] \cdot \frac{B}{T_s^2} - U_2 = 0 \quad (7.5)$$

$$F_{exp}(T_s) = \exp \left[ -\frac{B}{T_s} \right] = \frac{U_2}{AB} \cdot T_s^2 = F_{quad}(T_s) \quad (7.6)$$

em que:

- $F_{exp}(T_s)$  é a função exponencial da temperatura do leito na multiplicidade de estados estacionários.
- $F_{quad}(T_s)$  é a função quadrática da temperatura do leito na multiplicidade de estados estacionários.

Dessa forma, a partir dos parâmetros A, B e  $U_2$ , busca-se identificar os valores de temperatura do leito ( $T_s$ ) nos quais será observada a histerese do sistema e, conseqüentemente, confirmada a multiplicidade de estados estacionários. Em outras palavras, deseja-se encontrar os valores de temperatura do leito ( $T_s$ ) que satisfaçam a Equação 7.6, na qual a curva quadrática e exponencial se interceptam, garantindo o critério de multiplicidade. Um exemplo ilustrativo da análise de bifurcação proposta para o sistema em questão é apresentado na Figura 7.1.

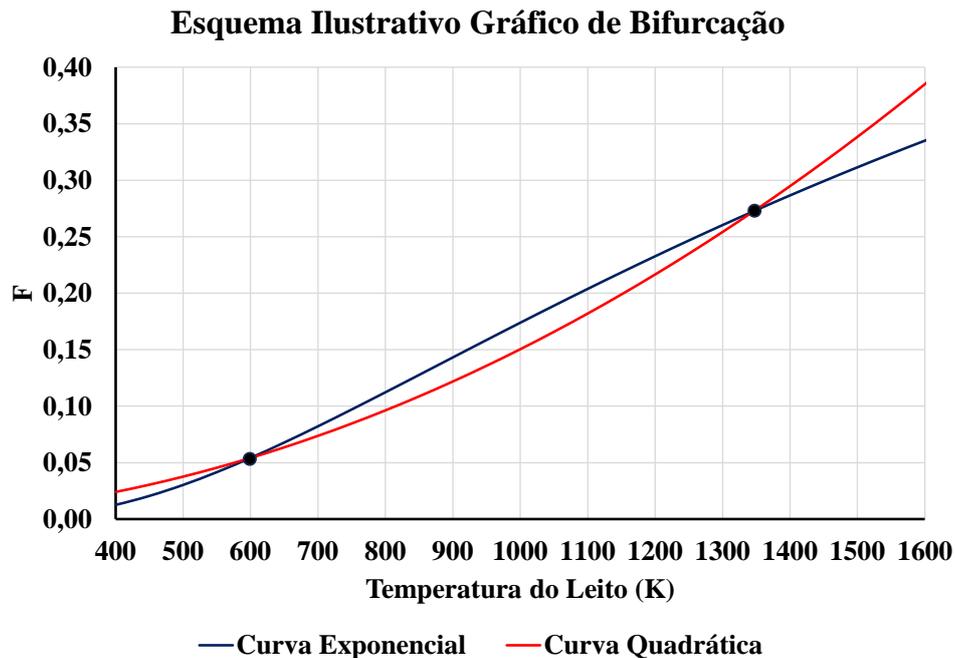


Figura 7.1: Esquema Ilustrativo do Gráfico de Bifurcação para Avaliação da Multiplicidade de Estados do Reator de OCM.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Esse tipo de estratégia gráfica para observação de multiplicidade de estados estacionários pode ser encontrado na literatura, como, por exemplo, na dissertação de Messias sobre a dinâmica da hiperinflação [152], na qual ele observou, por meio de solução gráfica, a existência de pontos fixos no sistema que relacionava a quantidade real de moeda com a taxa de inflação, variando três parâmetros que relacionam o comportamento dos diversos mercados da economia.

Para a realização da análise de bifurcação do sistema, foram utilizados os valores dos parâmetros A, B e  $U_2$ , inicialmente estimados para a escala industrial. Esses valores foram determinados durante a análise da área específica do catalisador a ser utilizado no reator dessa escala de operação e estão disponíveis na Tabela 6.3. O objetivo dessa análise é encontrar as soluções de temperatura do leito, caso existam, que satisfaçam a Equação 7.6, mostrando se a condição experimental analisada apresenta ou não multiplicidade de estados. O resultado encontrado na análise de bifurcação é apresentado na Tabela 7.1.

Tabela 7.1: Resultado da Análise de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM em Escala Industrial.

<b>Experimento</b>	<b><math>T_{S1}</math> (K)</b>	<b><math>T_{S2}</math> (K)</b>
1	881,6314	4,6282E+06
2	937,8132	1,7905E+04
3	695,9488	5,7960E+04
4	-	-
5	-	-
6	956,7064	1,3042E+07
7	783,7029	3,3638E+04
8	831,4696	7,4867E+05
9	808,6214	2,8344E+04

O resultado da análise de bifurcação expõe a existência de multiplicidade de estados estacionários para as condições de vazão volumétrica e fração mássica de catalisador em sete experimentos realizados no planejamento experimental, incluindo os seis experimentos relatados na simulação do reator. No entanto, em relação a dois experimentos, não se observa a multiplicidade de estados no sistema de OCM, os quais estavam entre aqueles em que não foi detectada a ignição.

Nos experimentos em que foi observada a multiplicidade, verifica-se que a primeira solução encontrada para a temperatura do leito está no intervalo de 695 a 960 K, enquanto a segunda solução apresenta uma temperatura elevada, superior a 18000 K. Esse valor elevado de temperatura do leito encontrado no limite superior da análise de bifurcação é causado pela cinética incompleta utilizada na modelagem do problema. Como já explicado, no problema real, o equilíbrio químico e as limitações termodinâmicas do sistema reacional estabilizariam a temperatura do leito em valores muito menores do que os encontrados na análise.

Após a obtenção dos resultados da análise de bifurcação, realizou-se a plotagem gráfica das curvas exponencial e quadrática em função da temperatura do leito

catalítico, para uma observação visual das soluções apresentadas na análise de bifurcação dos parâmetros industriais. Os diagramas de bifurcação de cada experimento estão disponíveis nas Figuras 7.2 a 7.9.

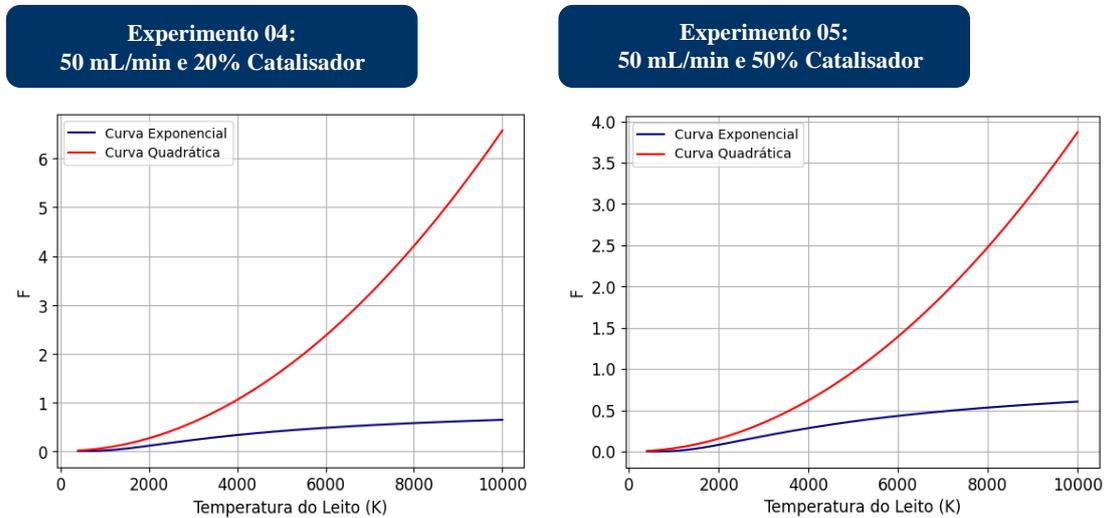


Figura 7.2: Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimentos 4 e 5.

Fonte: Elaborado pelo autor.

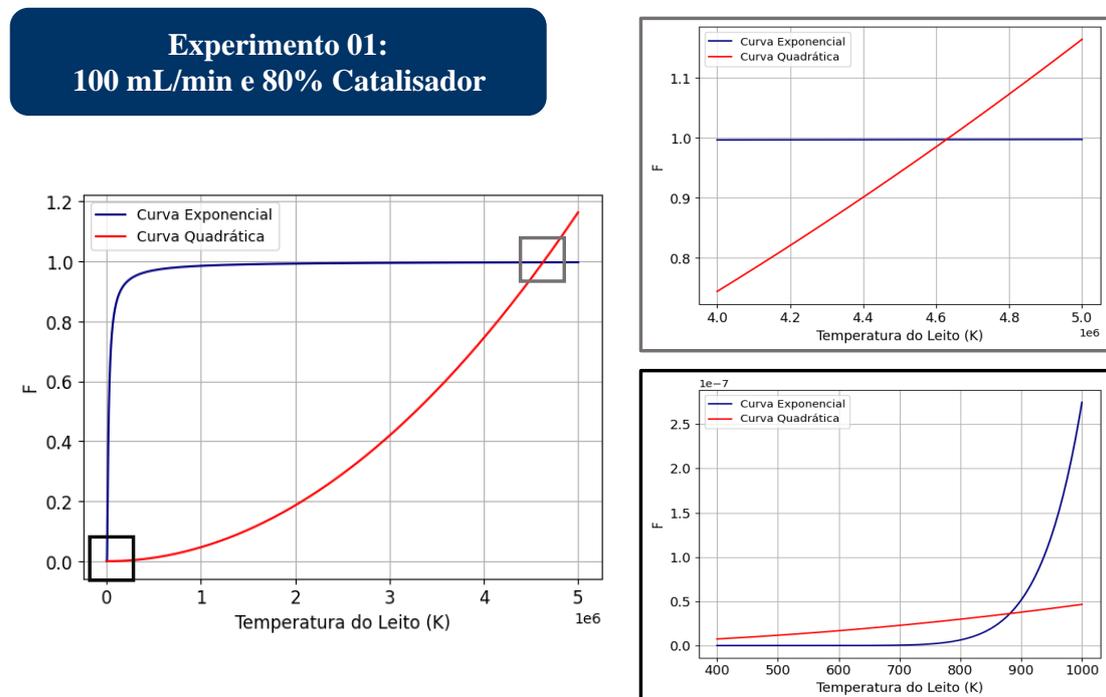


Figura 7.3: Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 02:  
50 mL/min e 80% Catalisador**

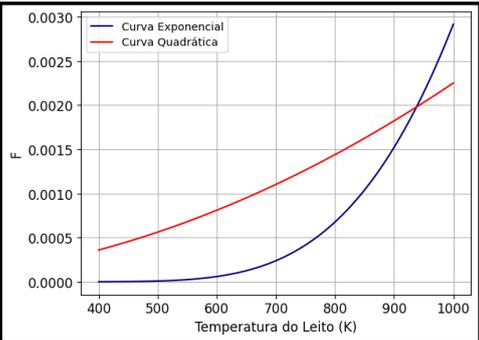
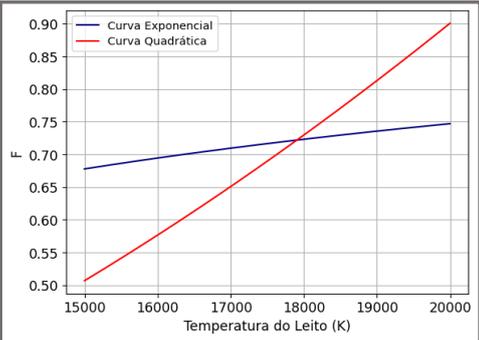
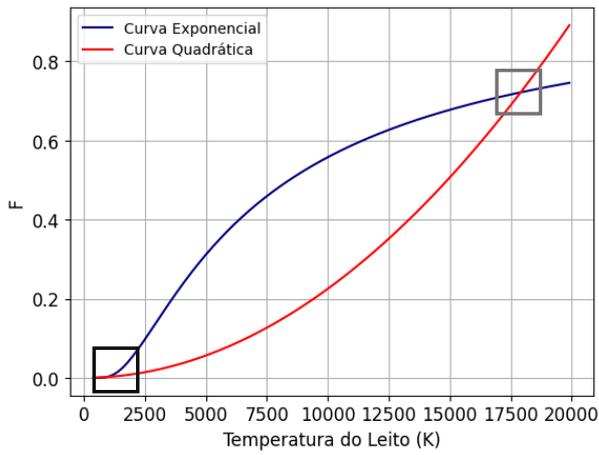


Figura 7.4: Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 03:  
100 mL/min e 50% Catalisador**

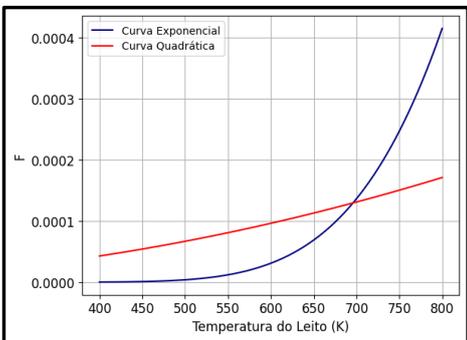
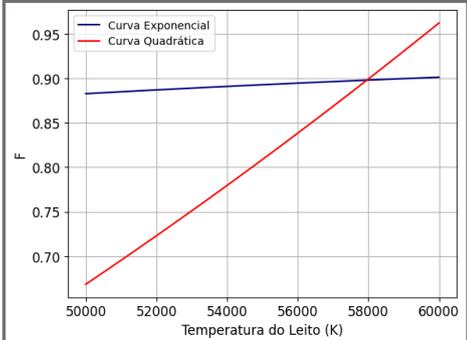
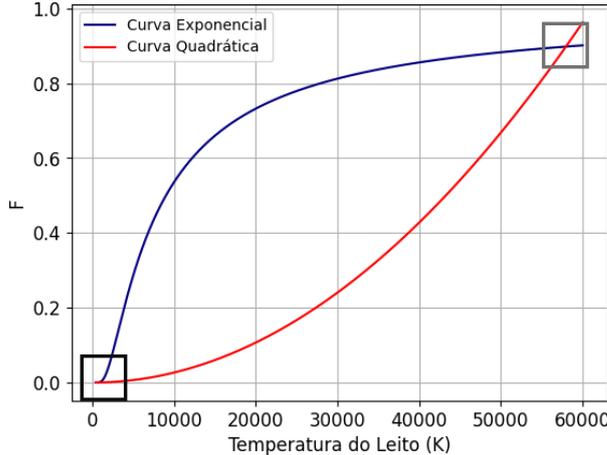


Figura 7.5: Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 3.

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 06:  
150 mL/min e 80% Catalisador**

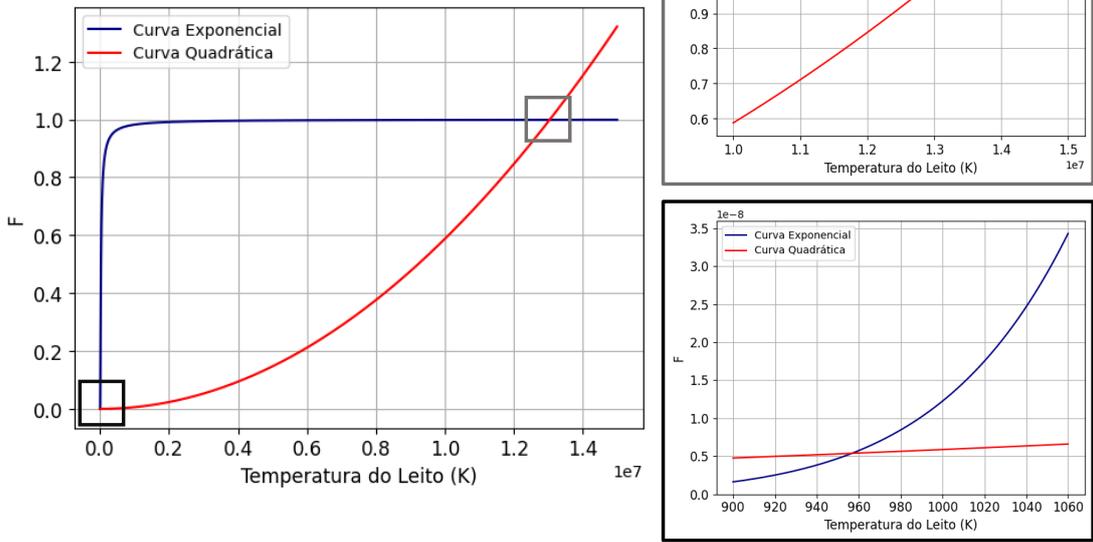


Figura 7.6: Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 6.

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 07:  
100 mL/min e 20% Catalisador**

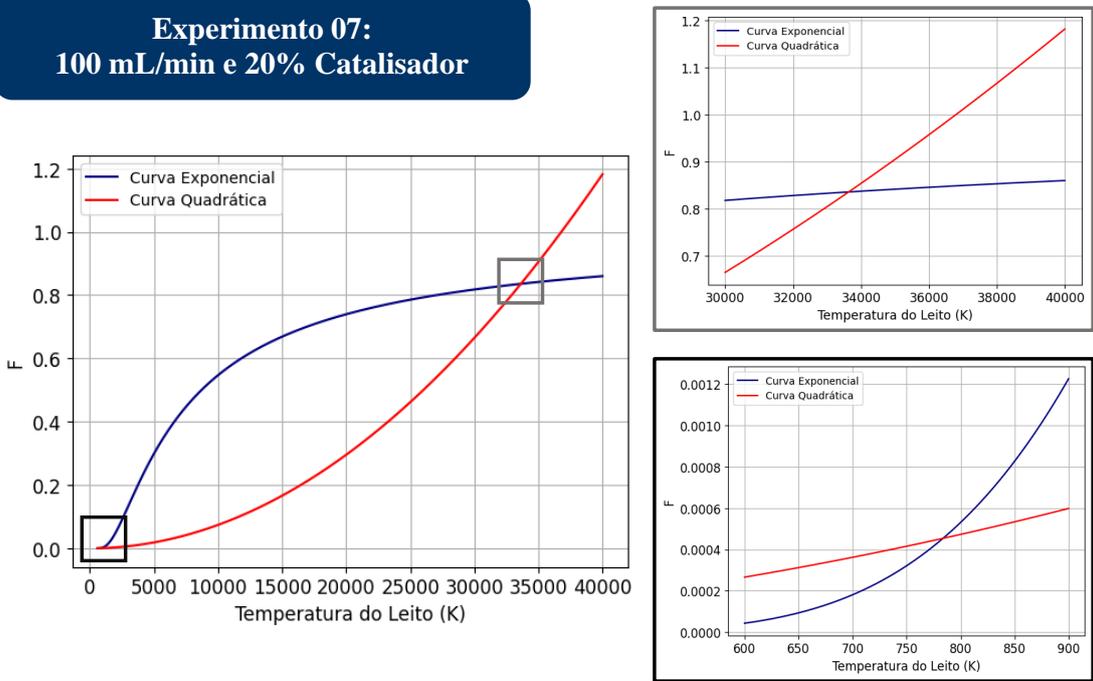


Figura 7.7: Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 7.

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 08:  
150 mL/min e 50% Catalisador**

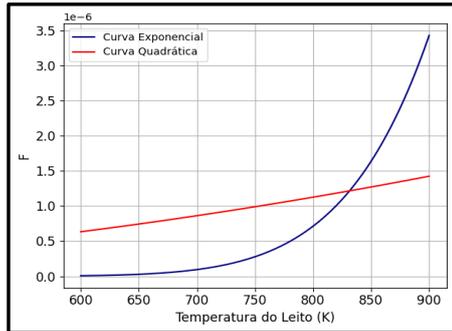
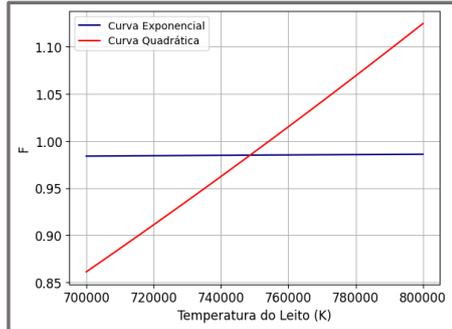
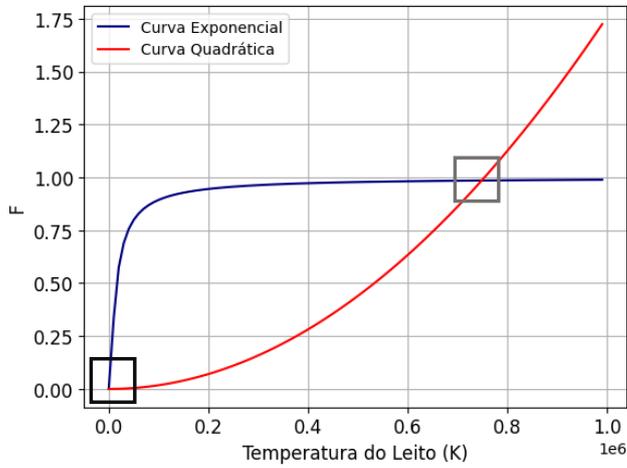


Figura 7.8: Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 8.

Fonte: Elaborado pelo autor.

**Experimento 09:  
150 mL/min e 20% Catalisador**

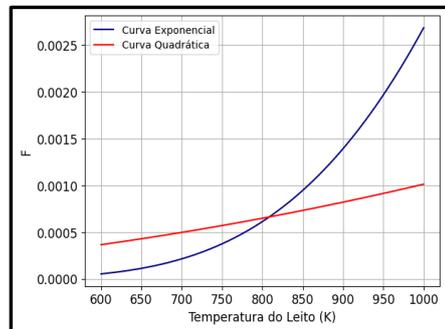
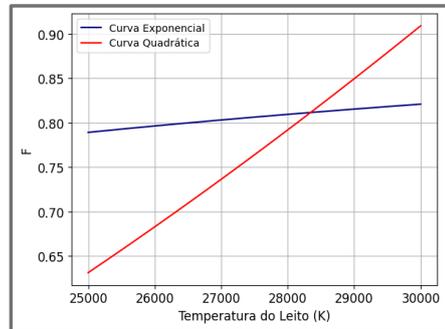
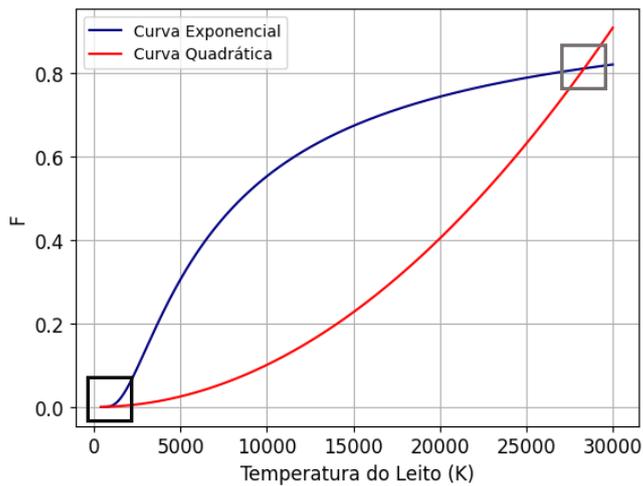


Figura 7.9: Diagrama de Bifurcação do Modelo Térmico do Reator OCM - Experimento 9.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao examinar a equação que regula os pontos da temperatura no leito catalítico no diagrama de bifurcação, percebe-se que o aumento do parâmetro  $U_2$  também eleva o coeficiente do termo quadrático, ocasionando o crescimento da curva quadrática e a redução do intervalo de temperatura para a multiplicidade de estados estáveis, devido ao termo exponencial permanecer inalterado diante das variações do parâmetro, mantendo um valor finito conforme a temperatura do leito se aproxima do infinito. Esse padrão continua até atingir uma condição crítica em que a curva parabólica não mais cruza a curva exponencial, apenas a tangencia, resultando na perda da multiplicidade de estados.

Essa análise mostra a existência de um parâmetro  $U_2$  crítico, simbolizado por  $U_{2crit}$ . Para calcular esse parâmetro de forma analítica, o primeiro passo é derivar ambos os membros da Equação 7.6 em relação à temperatura do leito, resultando na Equação 7.7. Ao dividir a Equação 7.7 pela Equação 7.6, verifica-se que a temperatura do leito crítica (ponto de tangência das curvas), representada por  $T_{scrit}$ , é a metade do valor do parâmetro B, conforme mostrado na Equação 7.8.

$$\exp\left[-\frac{B}{T_s}\right] \cdot \frac{B}{T_s^2} = 2 \cdot \frac{U_2}{AB} \cdot T_s \quad (7.7)$$

$$T_{scrit} = \frac{B}{2} \quad (7.8)$$

Substituindo o valor da temperatura crítica na equação de multiplicidade de estados, obtém-se a equação para estimar o valor do parâmetro  $U_{2crit}$ , conforme representado na Equação 7.9. Ao analisar o parâmetro crítico, nota-se que ele tende a aumentar à medida que o fator pré-exponencial e a entalpia de reação do sistema crescem, associados ao incremento do parâmetro A. Isso ocorre devido ao calor significativo gerado por essas duas variáveis quando aumentadas, exigindo uma maior eficiência do catalisador na dissipação desse calor. Por outro lado, o mesmo parâmetro tende a diminuir à medida que o parâmetro B (energia de ativação) aumenta, já que o aumento da energia de ativação desacelera a reação química. Deve-se ressaltar que a abordagem aqui proposta é original e que soluções analíticas para esse problema, a despeito da simplicidade do modelo proposto, não foram ainda descritas na literatura.

$$U_{2crit} = \frac{4A \cdot \exp[-2]}{B} \quad (7.9)$$

Portanto, a partir desse resultado e do cálculo desse parâmetro para uma

condição experimental específica, estabelece-se um novo critério de multiplicidade: o sistema apresentará multiplicidade se o valor do parâmetro  $U_2$  for inferior ao  $U_{2crit}$ ; caso contrário, a multiplicidade de estados não será observada. A partir dos valores iniciais estimados para os parâmetros A, B e  $U_2$  no modelo industrial, determinou-se o parâmetro  $U_{2crit}$  para todos os experimentos envolvidos nessa análise, conforme mostrado na Tabela 7.2.

Tabela 7.2: Estimação do Parâmetro  $U_{2crit}$  no Modelo Térmico do Reator OCM em Escala Industrial.

Experimento	A	B	$U_2$	$U_{2crit}$
1	2,48E+07	1,51E+04	1,74E-02	8,89E+02
2	1,73E+04	5,84E+03	2,27E-01	1,60E+00
3	8,47E+03	6,23E+03	1,41E-02	7,36E-01
4	7,17E+03	4,43E+03	2,09E+00	8,76E-01
5	6,63E+03	5,05E+03	1,30E+00	7,10E-01
6	3,86E+07	1,82E+04	4,13E-03	1,15E+03
7	9,63E+03	6,03E+03	4,29E-02	8,64E-01
8	3,94E+05	1,13E+04	7,84E-03	1,88E+01
9	9,04E+03	5,92E+03	5,41E-02	8,26E-01

A análise do valor crítico do parâmetro  $U_2$  indica que os experimentos 4 e 5 não apresentarão multiplicidade de estados sob os parâmetros utilizados na escala industrial, indicando que, em condições de baixa vazão, para operar de forma auto-térmica, serão necessárias altas atividades do catalisador empregado. No entanto, os demais experimentos demonstram que ocorrerá a presença de multiplicidade de estados.

Além disso, observa-se que para determinadas condições experimentais a faixa de valores para o parâmetro  $U_2$  que assegura a multiplicidade é extensa, como nos experimentos 1, 6 e 8, que atuam em condições operacionais de alta atividade ou alta vazão volumétrica, indicando que condições experimentais de alta vazão ou alta atividade possibilitarão a histerese da temperatura do leito catalítico.

Na literatura, o trabalho de Assem e colaboradores [44] reforça parte dessa ideia, visto que os autores reportam que as condições de histerese são observadas em virtude de condições de operação de alta velocidade espacial. No caso dos experimentos realizados em alta vazão volumétrica, isso é atendido devido ao volume constante em todos os experimentos do planejamento experimental.

Para elucidar a importância do parâmetro  $U_2$  crítico, foi realizada uma análise de bifurcação do experimento 06 em três cenários distintos, conforme indicado na

figura a seguir. No primeiro cenário, os parâmetros A, B e  $U_2$  são exatamente os estimados para o modelo industrial, conforme a Tabela 6.3. No segundo cenário, os parâmetros A e B permanecem iguais ao primeiro cenário, enquanto o parâmetro  $U_2$  assume o valor crítico encontrado para a condição estabelecida. No terceiro cenário, os parâmetros A e B permanecem constantes, porém o parâmetro  $U_2$  é reajustado para um valor acima do  $U_2$  crítico. Os diagramas de bifurcação obtidos em cada um dos cenários são apresentados na Figura 7.10, reforçando o critério de multiplicidade previamente definido.

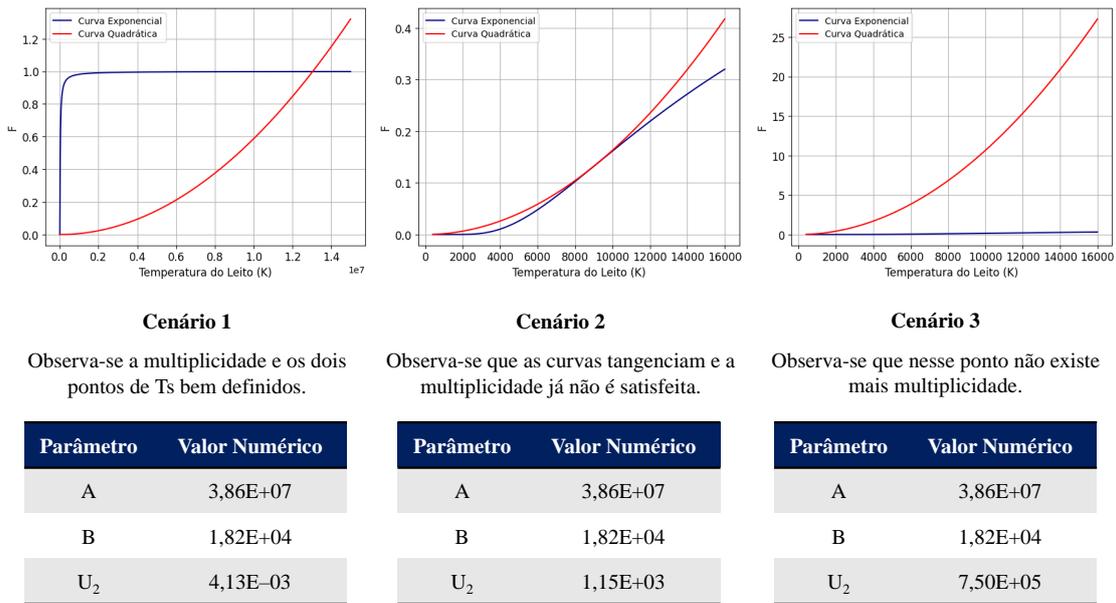


Figura 7.10: Ilustração do Comportamento de Multiplicidade pelas Flutuações do Parâmetro  $U_2$ .

Fonte: Elaborado pelo autor.

Estendendo a análise do critério de multiplicidade para a operação em escala laboratorial, foi determinado o parâmetro  $U_{2crit}$  para os conjuntos de parâmetros estimados na escala laboratorial, conforme apresentado na Tabela 5.2. O cálculo dos valores de  $U_2$  crítico foram realizados conforme indicado na Equação 7.9, para cada conjunto de parâmetros de cada experimento do planejamento experimental. Assim, avaliou-se se cada experimento atendia ao critério de multiplicidade estabelecido por meio da comparação do parâmetro  $U_2$  com seu valor crítico. Os resultados dessa análise estão disponíveis na Tabela 7.3.

Essa análise indica que cinco experimentos do planejamento (experimentos 2, 4, 5, 7 e 9) não apresentarão multiplicidade de estados sob as condições experimentais utilizadas na escala laboratorial enquanto os demais experimentos (experimentos 1, 3, 6 e 8) demonstram a presença de multiplicidade de estados. Comparando o resultado da análise de multiplicidade entre as escalas, observa-se que a quantidade de condições experimentais que apresentam multiplicidade aumenta com o tamanho

da escala, indicando que a mudança da escala do processo afeta significativamente a histerese do leito catalítico.

Tabela 7.3: Estimação do Parâmetro  $U_{2crit}$  no Modelo Térmico do Reator OCM em Escala Laboratorial.

<b>Experimento</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b><math>U_2</math></b>	<b><math>U_{2crit}</math></b>
1	2,48E+07	1,51E+04	7,01E-01	8,89E+02
2	1,73E+04	5,84E+03	9,14E+00	1,60E+00
3	8,47E+03	6,23E+03	5,67E-01	7,36E-01
4	7,17E+03	4,43E+03	8,41E+01	8,76E-01
5	6,63E+03	5,05E+03	5,21E+01	7,10E-01
6	3,86E+07	1,82E+04	1,66E-01	1,15E+03
7	9,63E+03	6,03E+03	1,72E+00	8,64E-01
8	3,94E+05	1,13E+04	3,15E-01	1,88E+01
9	9,04E+03	5,92E+03	2,17E+00	8,26E-01

O resultado apresentado na Tabela 7.3 foi confrontado com a análise experimental, sendo realizado um experimento adicional para o experimento 06, que representa uma maior severidade no sistema e que também possui a maior faixa de valores para os parâmetros  $U_2$  que garantirão a multiplicidade e a histerese do sistema. Nesse experimento, foi realizado tanto o aquecimento até o ponto de ignição quanto o resfriamento, e experimentalmente, observou-se a histerese do sistema, corroborando a análise do valor crítico do parâmetro  $U_2$ . Os dados experimentais estão apresentados na Figura 7.11, demonstrando que a histerese ocorre conforme indicado pelo critério de multiplicidade.

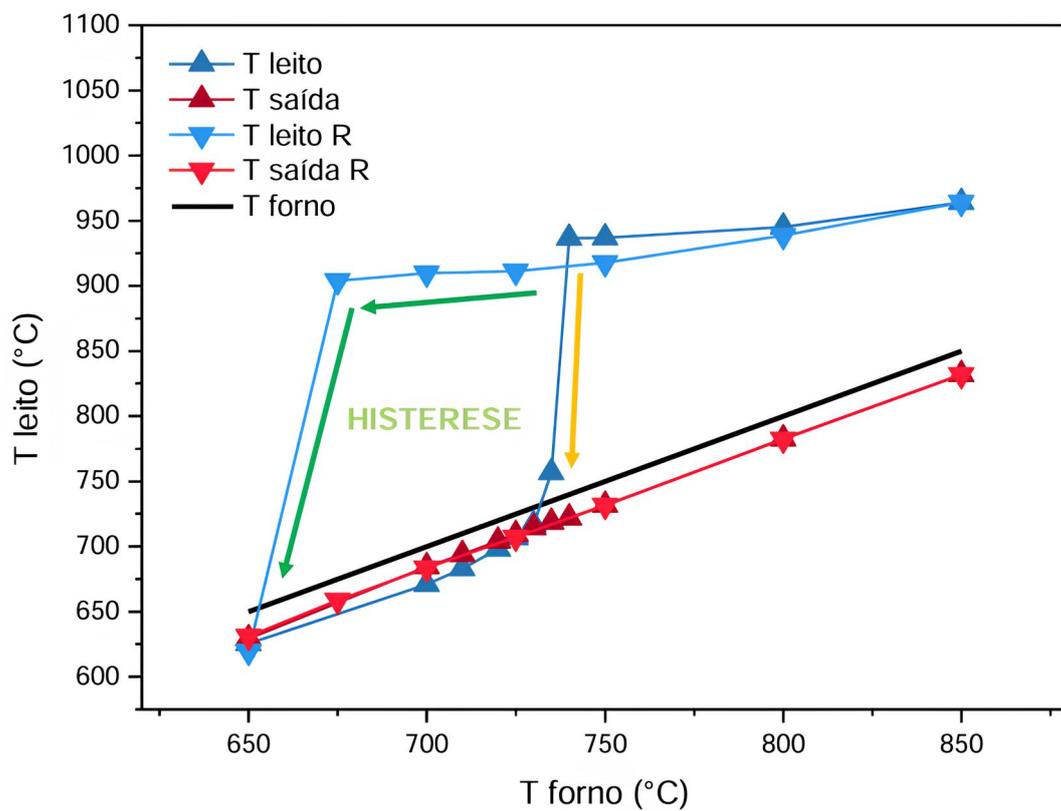


Figura 7.11: Diagrama de Bifurcação Experimental - Experimento 06 do Planejamento Experimental.

Fonte: Lage et al., 2024 [131].

## Capítulo 8

# Estimação de Parâmetros em Escala Industrial

No capítulo anterior, foi realizada a análise de bifurcação do modelo térmico simplificado para o reator OCM em escala industrial, baseada em uma estimativa inicial dos parâmetros obtidos a partir dos dados da escala laboratorial e na análise dos parâmetros em cada escala de operação (análise da área específica). Apesar dos resultados otimistas e corroborados pela escala laboratorial, ao analisar os quatro parâmetros do modelo ( $A$ ,  $B$ ,  $U_1$ , e  $U_2$ ), surge um novo desafio: a obtenção desses mesmos parâmetros a partir do projeto de um reator químico em condições de operação industrial do processo OCM.

Esse exercício é fundamental para avaliar o quão representativos são os experimentos em escala laboratorial em comparação com a escala industrial projetada, permitindo obter parâmetros mais condizentes com a operação efetivamente empregada no projeto. Além disso, é fundamental avaliar se a estimativa inicial utilizada condiz com os valores dos parâmetros obtidos no sistema em escala laboratorial quando se tem em posse o projeto do equipamento industrial. O processo de estimativa dos valores dos parâmetros em escala industrial segue três etapas de cálculo estratégicas: a dimensão do reator industrial, dados do catalisador a ser empregado no processo e o sistema de reação, e dados de composição de alimentação e de correntes de processo.

Os dados utilizados neste estudo incluem uma gama de valores abrangendo as dimensões do reator industrial de leito fixo (comprimento e diâmetro do reator) e as condições operacionais desejadas de vazão e velocidade espacial horária de gás (GHSV), estabelecidas com o propósito de estimação. Esses dados derivam das especificações de *design* de processos fornecidas por um parceiro industrial, sendo os valores específicos dos dados utilizados omitidos devido à natureza proprietária e sigilosa dessas informações.

No projeto do reator industrial, parte-se do pressuposto de que o formato do catalisador utilizado no processo em escala industrial de acoplamento oxidativo será do mesmo formato que o catalisador de reforma de metano avaliado na análise de área específica. Fundamentado na correspondência geométrica entre ambos os tipos de catalisadores, foram empregadas todas as correlações apresentadas no estudo de Alberton e colaboradores [146], mencionadas no Capítulo 5 desta dissertação para o catalisador escolhido e o reator projetado. Essa abordagem resultou na estimação da porosidade do leito do reator industrial e da área específica do catalisador, conforme indicado na Tabela 8.1.

Tabela 8.1: Dados Estimados de Área Específica do Catalisador Industrial e Porosidade do Leito do Reator Industrial.

Variável	Valor Avaliado	Unidade
$a_s^{cat}$	433,0	$m^2/m^3$
$\varepsilon_T$	0,8024	-

em que:

- $a_s^{cat}$  é a área específica de troca de calor externa do leito do catalisador.
- $\varepsilon_T$  é a porosidade do leito catalítico.

Os valores estimados de porosidade e área específica apresentados na tabela anterior são uniformes para todos os valores dentro da faixa dos dados industriais. Isso ocorre porque nenhuma dimensão do reator influencia diretamente o cálculo da área específica do catalisador. Portanto, os valores obtidos são consistentes com aqueles encontrados na análise da área específica realizada no Capítulo 5. Além disso, como o diâmetro do reator é significativamente maior que o do catalisador, isso resulta em valores constantes para a porosidade do leito na faixa avaliada.

A partir dos dados fornecidos do projeto do reator industrial e da estimativa da porosidade do leito catalítico, foram obtidas novas variáveis de projeto, tais como a velocidade de escoamento do gás no interior do reator conforme indicado pela Equação 8.1, o volume do reator representado pela Equação 8.2 e a área específica do reator conforme ilustra a Equação 8.3. A faixa de valores obtidos para cada uma dessas variáveis são apresentados na Tabela 8.2.

$$u_z = \frac{4q}{\pi D^2 \varepsilon_T} \quad (8.1)$$

$$V = \frac{q}{GHSV} \quad (8.2)$$

$$a = \frac{\pi DL}{V} \quad (8.3)$$

em que:

- $V$  é o volume do reator.
- $u_z$  é a velocidade de escoamento do gás no interior do reator.
- $a$  é a área específica do reator.
- $q$  é a vazão volumétrica de alimentação.
- $D$  é o diâmetro do reator tubular.
- $L$  é o comprimento do leito catalítico reator.
- $GHSV$  é a velocidade espacial horária de gás.
- $\varepsilon_T$  é a porosidade do leito catalítico.

Tabela 8.2: Faixa de Valores de Velocidade de Escoamento, Volume e Área Específica do Reator no Projeto do Reator.

Variável	Limite Inferior	Limite Superior	Unidade
$u_z$	2,3099	6,9313	m/s
$V$	0,5715	1,7145	m <sup>3</sup>
$a$	1,8061	3,1285	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>

Referente ao sistema de reação presente no processo, a cinética do sistema foi representada por uma única reação global, que consistiu na conversão do metano em eteno. A equação química balanceada correspondente é expressa conforme a Equação 8.4. A variação de entalpia da reação foi adotada como a variação de entalpia da reação global de conversão do metano em eteno, conforme disponibilizado no artigo de Cruellas e colaboradores [153].



Os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial foram estimados com base em um modelo matemático desenvolvido a partir dos dados de

Frequência de Rotação (do inglês *Turnover Frequency* - TOF) do catalisador de Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> em escala laboratorial, os quais foram medidos e publicados por Ortiz-Bravo e colaboradores [36], estando disponíveis na Tabela 8.3.

Tabela 8.3: Dados Experimentais de TOF do Catalisador Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Temperatura (°C)	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C
TOF (s <sup>-1</sup> )	0,021	0,023	0,113	0,424

O modelo matemático apresentado para este problema é representado pela Equação 8.5. É importante destacar que a concentração de tungstênio no catalisador foi estimada em 33,8 kg/m<sup>3</sup> para fins de obtenção dos dados experimentais da taxa de reação de metano. Ao analisar o modelo de ajuste dos dados experimentais, percebe-se uma correlação de parâmetros entre o fator pré-exponencial e a energia de ativação, o que é uma característica recorrente na literatura ao lidar com problemas cinéticos baseados na Lei de Arrhenius [154].

$$R_{CH_4} = TOF \cdot \rho_{W,cat} = k_0 \cdot \exp \left[ -\frac{E_A}{RT} \right] \quad (8.5)$$

em que:

- $R_{CH_4}$  é a taxa de consumo de metano (kg · m<sup>-3</sup> · s<sup>-1</sup>).
- $TOF$  é a frequência de *turnover* (s<sup>-1</sup>).
- $\rho_{W,cat}$  é a densidade do tungstênio no catalisador (kg · m<sup>-3</sup>).
- $k_0$  é o fator pré - exponencial (kg · m<sup>-3</sup> · s<sup>-1</sup>).
- $E_A$  é a energia de ativação (J · mol<sup>-1</sup>).
- $R$  é a constante dos gases ideais (J · mol<sup>-1</sup> · K<sup>-1</sup>).
- $T$  é a temperatura (K).

Dessa forma, a determinação da energia de ativação e do fator pré-exponencial advindo dessa reação é realizada por meio da reparametrização do modelo, visando reduzir a correlação paramétrica entre esses dois parâmetros, conforme proposto na literatura em estudos anteriores [94, 138] e expresso nas quatro equações a seguir, sendo a Equação 8.6 o modelo reparametrizado.

$$R_{CH_4} = TOF \cdot \rho_{W,cat} = \exp \left[ \alpha_R - \beta_R \left( \frac{T - T_{ref}}{T} \right) \right] \quad (8.6)$$

$$\alpha_R = \ln k_0 - \beta_R \quad (8.7)$$

$$\beta_R = \frac{E_A}{R \cdot T_{ref}} \quad (8.8)$$

$$\frac{1}{T_{ref}} = \frac{1}{N_{exp}} \cdot \sum_{i=1}^{N_{exp}} \frac{1}{T_i} \quad (8.9)$$

em que:

- $T_{ref}$  é a temperatura de referência.
- $\alpha_R$  é a variável reparametrizada do fator pré exponencial.
- $\beta_R$  é a variável reparametrizada da energia de ativação.
- $N_{exp}$  é o número de experimentos.

Após a reparametrização, foram estimados os parâmetros  $\alpha_R$  e  $\beta_R$  que minimizam a função objetivo de mínimos quadrados, calculada pelo quadrado da diferença entre a taxa de reação experimental do metano e a predita pelo modelo, conforme apresentado na Equação 8.10. Os métodos de otimização utilizados para esse problema foram o Evolução Diferencial (um método heurístico ou estocástico) e o BFGS (um método determinístico), implementados no *Python* pela da biblioteca *Scipy* [155–157]. A Figura 8.1 ilustra o ajuste do modelo reparametrizado em relação aos dados experimentais extraídos da literatura.

$$\min_{\alpha_R, \beta_R} F_{Obj} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} (R_{i,CH_4}^{exp} - R_{i,CH_4}^{model})^2 \quad (8.10)$$

em que:

- $F_{Obj}$  é a função objetivo.
- $R_{i,CH_4}^{exp}$  é a taxa de consumo de metano experimental.
- $R_{i,CH_4}^{model}$  é a taxa de consumo de metano predita pelo modelo.
- $N_{exp}$  é o número de experimentos.

Após a estimação dos parâmetros, utilizando a Equação 8.6 e a Equação 8.10, foram calculados os valores da energia de ativação e do fator pré-exponencial para a cinética adotada no projeto industrial, os quais são apresentados juntamente com a variação de entalpia na Equação 8.4, sendo os mesmo valores para cada uma das faixas usadas no projeto do reator industrial. As ordens de grandeza tanto da energia de ativação quanto do fator exponencial estão em conformidade com os valores apresentados na literatura [125, 134].

Tabela 8.4: Dados Estimados da Cinética do Processo OCM.

Variável	Valor Avaliado	Unidade
$k_0$	7,11E+12	$s^{-1}$
$E_A$	2,40E+05	J/mol
$-\Delta H_R$	8,82E+06	J/kg

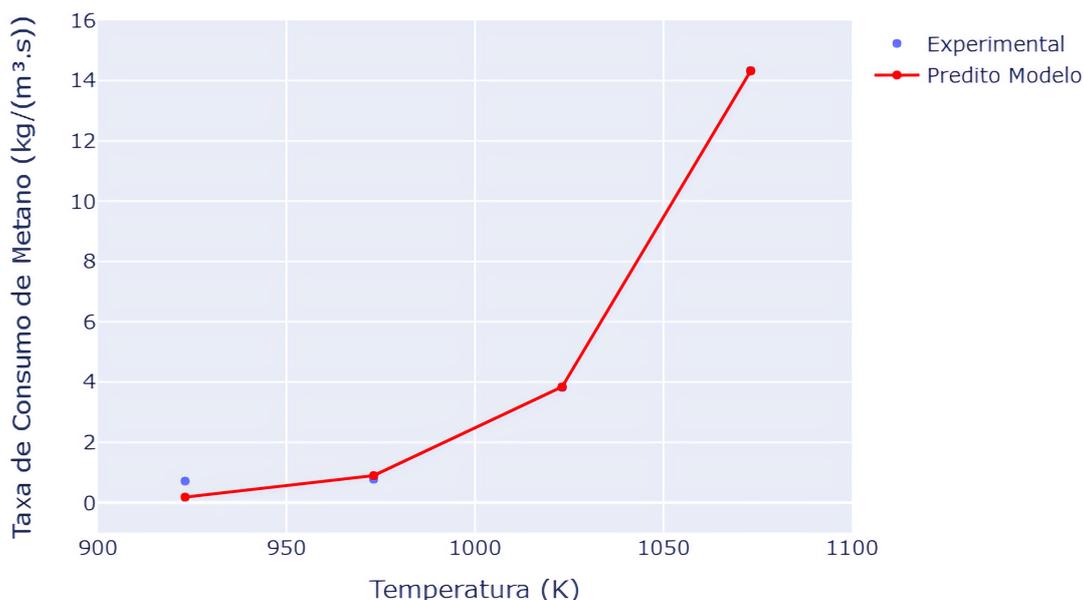


Figura 8.1: Ajuste do Modelo Cinético aos Dados Experimentais Coletados de Ortiz-Bravo e Colaboradores.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A composição dos reagentes e do inerte ( $N_2$ ) a serem utilizados, juntamente com os valores de pressão e temperatura para o projeto industrial do equipamento, estão disponíveis na Tabela 8.5. A seleção dessa composição de alimentação foi fundamentada na razão volumétrica de alimentação dos reagentes empregada nos experimentos em escala laboratorial, considerando também a suposição de comportamento de gás ideal, que estabelece que a fração volumétrica é igual à fração molar.

Em contrapartida, os valores de pressão e temperatura foram estimados com base nas previsões das condições operacionais esperadas para o processo em escala industrial, conforme indicado por diversos trabalhos presentes na literatura [11, 12, 14]. Vale ressaltar que, para a variável de temperatura, foi adotado o valor médio de uma faixa desejada de valores, baseada nos dados de ponto de ignição do catalisador utilizado na escala de bancada, disponíveis na literatura [44, 121, 125].

Tabela 8.5: Composição de Alimentação e Dados de Pressão e Temperatura do Reator Industrial.

Variável	Valor Avaliado	Unidade
$X_{CH_4}$	0,50	-
$X_{O_2}$	0,25	-
$X_{N_2}$	0,25	-
P	8	bar
T	700	°C

em que:

- $X_j$  é a fração molar do componente  $j$ .
- $P$  é a pressão de operação do reator.
- $T$  é a temperatura do reator.

A partir das informações expostas na tabela acima, foi empregado o *software VRTherm* [158], dedicado à previsão de propriedades termodinâmicas e físico-químicas de compostos puros e misturas, para realizar o cálculo dos dados de massa específica da corrente gasosa ( $\rho_g$ ) e da capacidade calorífica da corrente ( $C_{pg}$ ). Os valores obtidos foram então disponibilizados na Tabela 8.6.

Tabela 8.6: Estimação de Dados Termodinâmicos via *Software VRTherm*.

Variável	Valor Avaliado	Unidade
$\rho_g$	2,3144	kg/m <sup>3</sup>
$C_{pg}$	2298,22	J/(kg · K)

É importante mencionar que tanto os dados de correntes de processo apresentados nas Tabelas 8.5 e 8.6 quanto os dados cinéticos do sistema expostos na Tabela

8.4 são idênticos para os três qualquer cenário de projeto do reator apresentado. Isso se deve ao fato de que essas variáveis não são influenciadas pelas principais variáveis de projeto, como a dimensão do equipamento, a vazão de alimentação e o GHSV.

No que diz respeito ao efeito de troca de calor por convecção do sistema, os valores dos termos convectivos tanto do forno quanto do sólido foram obtidos da literatura, com base nos dados relatados por Lee e colaboradores [27] para o forno, que empregaram o mesmo catalisador na reação estudada, e por Vandewalle e colaboradores [6] para o sólido, utilizando o catalisador Sn-Li/MgO na reação. Esses dados estão apresentados na Tabela 8.7. É importante ressaltar que a operação industrial será adiabática, o que na prática implica um termo nulo para a variável  $h_f$ . No entanto, para fins de comparação com a escala laboratorial, será adotado um valor não nulo.

Tabela 8.7: Dados de Coeficiente de Troca de Calor por Convecção do Sólido e do Forno.

Variável	Valor Avaliado	Unidade
$h_f$	800	W/(m <sup>2</sup> · K)
$h_s$	825	W/(m <sup>2</sup> · K)

em que:

- $h_f$  é o coeficiente de troca de calor por convecção do forno.
- $h_s$  é o coeficiente de troca de calor por convecção do sólido.

Além disso, estudos que envolvem catalisadores de craqueamento sugerem que a convecção do sólido em relação à velocidade apresenta um limite assintótico, conforme descrito por Prins e colaboradores [159]. Portanto, é possível trabalhar com um valor constante proveniente da literatura para velocidades elevadas (como as utilizadas na escala industrial), em vez de utilizar correlações para estimar essa variável.

Após a finalização da estratégia e dos cálculos preliminares para a obtenção de todos os dados necessários para o projeto do reator industrial, os parâmetros foram calculados para a condição industrial, substituindo-se cada variável apropriada em cada parâmetro, conforme definido nas Equações 4.9, 4.10, 4.14 e 4.15. Os valores apresentados na análise, utilizando os dados dimensionais nos limites inferior e superior fornecidos, bem como o valor de referência, são expostos na Tabela 8.8.

Tabela 8.8: Estimação de Parâmetros do Modelo Térmico no Reator Industrial.

Parâmetro	Limite Inferior	Valor de Referência	Limite Superior
A (K)	1,23E+13	1,59E+13	2,31E+15
B (K)	2,89E+04	2,89E+04	2,89E+04
$U_1$ (-)	1,78E-02	2,60E-02	9,23E-02
$U_2$ (-)	4,39E+00	5,67E+00	1,32E+01

em que:

- $A$  é o parâmetro do modelo térmico devido à exotermia da rede de reações.
- $B$  é o parâmetro do modelo térmico devido à energia de ativação aparente da rede de reações.
- $U_1$  é o parâmetro do modelo térmico relacionado à troca de calor por convecção entre a fase gasosa e o forno.
- $U_2$  é o parâmetro do modelo térmico referente à troca de calor por convecção entre a fase gasosa e a fase sólida.

Ao analisar os resultados, observa-se uma concordância bastante notável dos valores dos parâmetros  $B$ ,  $U_1$  e  $U_2$  com a faixa de valores prevista na escala laboratorial. No entanto, há uma discrepância significativa no valor estimado do parâmetro  $A$  em comparação com os valores na escala laboratorial, indicando que os dados experimentais apontam atividades menores que as previstas com os modelos, o que pode indicar a incapacidade da representação cinética proposta para representar as complexas não linearidades do sistema cinético real investigado.

A discrepância observada no valor do parâmetro  $A$  pode ser atribuída a dois fatores distintos. O primeiro está relacionado a uma possível inadequação no mecanismo cinético adotado. É plausível que o sistema seja caracterizado por um número maior de reações e apresente uma cinética diferente daquela considerada neste capítulo, na qual  $F_i(C_j^s, T_s)$  é igual a 1. Nesse cenário, uma função mais elaborada, dependente da composição do efluente do reator, poderia fornecer uma representação mais precisa do modelo.

O segundo motivo pode estar associado ao efeito da escala, que possivelmente exerce uma influência direta e significativa sobre o parâmetro em questão, em comparação com outros parâmetros. Esse fenômeno demanda uma análise minuciosa, considerando como as variações de escala podem afetar diretamente a determinação desse parâmetro e sua relação com outros aspectos do sistema.

A partir de uma análise criteriosa da definição do parâmetro A, conforme expresso na Equação 4.14, percebe-se que o efeito de escala desse parâmetro está relacionado à razão  $L/u_z$ , supondo que as demais variáveis não alterem seus valores de magnitude (ou ordem de grandeza) ao mudar de escala. Portanto, a análise dessa razão é fundamental para compreender a discrepância entre os valores obtidos em diferentes escalas de operação do processo.

Os resultados dos valores da razão mencionada para uma das escalas estão apresentados na Tabela 8.9. É importante destacar que, na escala laboratorial, o valor da velocidade na condição máxima de vazão volumétrica empregada no planejamento experimental foi utilizado para essa comparação. Além disso, é importante notar que as informações sobre o comprimento do reator e a velocidade do gás no interior do reator industrial não são fornecidas devido ao sigilo de propriedade industrial dessas informações.

Tabela 8.9: Comparação da Razão  $L/u_z$  nas Escalas de Operação.

<b>Escala de Processo</b>	<b>Variável</b>	<b>Valor Avaliado</b>	<b>Unidade</b>
<b>Laboratorial</b>	<b>L</b>	0,01	m
	<b><math>u_z</math></b>	2,50E-06	m/s
	<b><math>L/u_z</math></b>	0,12566	s
<b>Industrial</b>	<b><math>L/u_z</math></b>	0,08398	s

Observa-se que a razão  $L/u_z$  na escala laboratorial é aproximadamente 1,5 vezes maior do que na escala industrial. Isso sugere que os resultados dos parâmetros A, B,  $U_1$  e  $U_2$  obtidos na escala laboratorial são representativos como estimativas de valores para os mesmos parâmetros em escala industrial, como demonstrado na análise de área específica para a simulação do reator industrial.

Portanto, espera-se que o parâmetro A não apresente uma grande discrepância (no máximo de uma ordem de grandeza) entre a escala laboratorial e a escala industrial, uma vez que ambas as escalas de operação do processo ocorrem em condições de  $L/u_z$  muito próximas. Dado que o efeito de escala não parece ser um motivo que explique a diferença entre os valores do parâmetro em cada escala, sugere-se que a determinação do modelo cinético desempenha um papel crucial na estimação do parâmetro A na escala industrial, necessitando de maiores investigações para confirmar tal hipótese.

Após realizar a estimativa dos parâmetros em escala industrial, é empreendida uma análise específica da área do catalisador na histerese do sistema. Essa

análise tem início ao observar o parâmetro adimensional  $U_2$  encontrado na modelagem térmica do reator, conforme expresso na Equação 4.10. Entretanto, ao analisar a bifurcação, nota-se que esse parâmetro possui um valor crítico (representando o limite da multiplicidade de estados) determinado unicamente em termos dos parâmetros A e B, conforme descrito na Equação 7.9.

Dessa forma, ao igualar as equações pertinentes, é possível derivar a área específica crítica do catalisador ( $a_{s,crit}^{cat}$ ), definida pela Equação 8.11. Com isso, ao obter o valor para essa área específica crítica, é possível discernir quais formatos de catalisadores resultarão na observação da histerese no processo OCM, seguindo um critério análogo ao da multiplicidade de  $U_{2,crit}$ .

$$a_{s,crit}^{cat} = \frac{\rho_g u_z C_{pg} U_{2,crit}}{h_s L} = \frac{\rho_g u_z C_{pg}}{h_s L} \cdot \frac{4A \exp[-2]}{B} \quad (8.11)$$

Nesse ponto, faz-se uso de um novo conjunto de parâmetros para o modelo industrial, considerando os experimentos planejados. Nesse novo conjunto, os parâmetros A e B correspondem exatamente aos obtidos na estimativa inicial dos parâmetros industriais (Tabela 6.3), enquanto o parâmetro  $U_2$  é mantido constante em todos os experimentos, com o valor obtido da estimação realizada neste capítulo, conforme descrito na Tabela 8.10.

Tabela 8.10: Parâmetros Estimados no Estudo de Área Específica Crítica.

<b>Experimento</b>	<b>A</b> (K)	<b>B</b> (K)	<b><math>U_2</math></b> (-)
1	2,48E+07	1,51E+04	5,67E+00
2	1,73E+04	5,84E+03	5,67E+00
3	8,47E+03	6,23E+03	5,67E+00
4	7,17E+03	4,43E+03	5,67E+00
5	6,63E+03	5,05E+03	5,67E+00
6	3,86E+07	1,82E+04	5,67E+00
7	9,63E+03	6,03E+03	5,67E+00
8	3,94E+05	1,13E+04	5,67E+00
9	9,04E+03	5,92E+03	5,67E+00

O valor crítico da área específica do catalisador será comparado com os valores de área específica de três tipos distintos de catalisadores:

- Catalisador Laboratorial: refere-se ao catalisador em pó utilizado nos experimentos em escala laboratorial do processo.
- Catalisador Industrial: diz respeito ao catalisador projetado para operação em escala industrial, conforme discutido na seção sobre a área específica do catalisador.
- *Pellet Cheio*: trata-se de um catalisador fictício com geometria idêntica à do catalisador industrial, exceto pela ausência de furos internos.

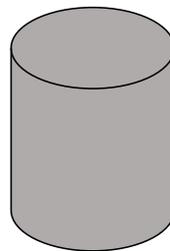
A Figura 8.2 ilustra os três tipos de catalisadores utilizados na análise, enquanto seus respectivos valores de área específica estão apresentados na Tabela 8.11.



**Catalisador Laboratorial**



**Catalisador Industrial**



***Pellet Cheio***

Figura 8.2: Catalisadores Usados na Análise da Área Específica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8.11: Área Específica dos Catalisadores da Análise de Área Específica Crítica.

<b>Catalisador</b>	<b>Área Específica (m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)</b>
Catalisador Industrial	433,00
Pellet Cheio	197,58
Catalisador Laboratorial	17405,42

Dessa forma, o valor da área específica crítica foi calculado para cada um dos experimentos do planejamento experimental, considerando as condições de escalonamento do reator industrial em seu valor avaliado, conforme indicado na Tabela 8.12. Os resultados obtidos revelam que, nas condições experimentais empregadas nos experimentos 1 e 6, ocorrerá a multiplicidade de estados em diferentes formatos de catalisador, visto que o valor da área específica crítica é superior à área específica dos catalisadores de ambas as escalas. Por outro lado, nas condições utilizadas no experimento 8, a multiplicidade de estados será observada apenas em catalisadores projetados para escala industrial ou em formatos semelhantes, uma vez que a área específica crítica calculada é superior apenas aos catalisadores em escala industrial, sendo inferior à área específica de catalisadores em escala laboratorial.

Tabela 8.12: Área Específica Crítica do Catalisador nas Condições de Reator Industrial no Valor Avaliado.

Experimento	<b>A</b> (K)	<b>B</b> (K)	<b>U<sub>2</sub></b> (-)	$a_{s,crit}^{cat}$ (m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> )
1	2,48E+07	1,51E+04	5,67E+00	6,79E+04
2	1,73E+04	5,84E+03	5,67E+00	1,23E+02
3	8,47E+03	6,23E+03	5,67E+00	5,62E+01
4	7,17E+03	4,43E+03	5,67E+00	6,69E+01
5	6,63E+03	5,05E+03	5,67E+00	5,43E+01
6	3,86E+07	1,82E+04	5,67E+00	8,77E+04
7	9,63E+03	6,03E+03	5,67E+00	6,60E+01
8	3,94E+05	1,13E+04	5,67E+00	1,44E+03
9	9,04E+03	5,92E+03	5,67E+00	6,31E+01

Logo, os resultados evidenciam que o *design* do catalisador desempenha um papel fundamental na manifestação da histerese no sistema. Isso ocorre porque, em determinadas condições, a área específica do catalisador exerce um impacto direto no valor do parâmetro  $U_2$ , que, por sua vez, pode influenciar a presença ou ausência da histerese no processo químico, conforme o critério de multiplicidade em relação ao valor crítico do parâmetro.

# Capítulo 9

## Produção de Etileno

No capítulo anterior, uma análise detalhada foi conduzida para estimar os parâmetros do modelo do reator industrial, baseada em um projeto específico de reator concebido para operações em grande escala. Um exercício adicional de grande interesse consiste em acoplar a modelagem térmica à modelagem mássica, com o propósito de fazer uma previsão preliminar da composição esperada do produto efluente do reator industrial, além de compreender o impacto dos modelos cinéticos nesse processo de simulação.

Assim, a partir dos estudos realizados sobre a modelagem térmica do processo OCM, tanto em escala laboratorial quanto em escala industrial, o presente capítulo se dedica à modelagem da produção de eteno por meio do processo OCM, integrando os balanços materiais à modelagem térmica já desenvolvida. A formulação mais abrangente deste modelo de processo se apoia em quatro elementos primordiais: as observações experimentais do processo em escala laboratorial, os dados de *design* do processo (incluindo as dimensões do equipamento, as condições de alimentação e o catalisador utilizado), a aplicação de premissas que abordem a natureza intrínseca do processo e a seleção do modelo cinético adequado, juntamente com correlações adicionais relevantes.

### 9.1 Modelo Matemático

As hipóteses adotadas na modelagem do reator industrial de leito fixo para a produção de etileno por meio do acoplamento oxidativo de metano são delineadas a seguir:

- *Hipótese 1*: O modelo completo do reator de acoplamento oxidativo industrial é representado por duas fases distintas: a fase gasosa e a fase sólida. Essa hipótese é derivada da observação experimental obtida na modelagem térmica simplificada do reator em escala piloto.

- *Hipótese 2*: Os gradientes de concentração e de temperatura na direção radial foram desconsiderados, implicando que a transferência de calor e de massa ocorrem exclusivamente na direção axial.
- *Hipótese 3*: As propriedades termodinâmicas, como capacidade calorífica, massa específica e variação de entalpia, juntamente com as propriedades de transporte, incluindo coeficiente convectivo térmico e coeficiente convectivo de transferência de massa, são consideradas constantes e calculadas com base nas condições de alimentação do reator (com exceção da variação de entalpia).
- *Hipótese 4*: O reator opera de forma adiabática, o que significa que durante seu funcionamento não há utilização de forno ou camisa de aquecimento (termo convectivo do forno nulo).
- *Hipótese 5*: Os efeitos térmicos provenientes da cinética na fase gasosa são insignificantes. Essa hipótese é embasada na revisão da literatura, na qual a maioria dos modelos cinéticos analisados indica um número reduzido de reações para a fase gasosa em comparação com a fase sólida [73, 76, 88, 132].
- *Hipótese 6*: As equações de balanço de energia do modelo completo em regime estacionário devem convergir às equações do modelo térmico simplificado adotado.
- *Hipótese 7*: O comportamento de gás ideal é considerado aplicável neste contexto.
- *Hipótese 8*: A porosidade do leito é admitida como constante e o tamanho das partículas do catalisador é uniforme.

O modelo completo, que engloba os aspectos térmicos e materiais, do reator de acoplamento oxidativo de metano está fundamentado nas equações de balanço transiente de massa e energia aplicadas a um reator PFR em direção axial, como descrito na literatura [160–162]. As equações de balanço material por componente são expressas na Equação 9.1 para a fase gasosa e na Equação 9.2 para a fase sólida. Os balanços de energia são apresentados na Equação 9.3 para a fase gasosa e na Equação 9.4 para a fase sólida. Uma análise dimensional das equações e uma investigação sobre a convergência dos balanços de energia no estado estacionário são minuciosamente abordadas no Apêndice A deste estudo.

$$\frac{\partial C_j^g}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_j^g}{\partial x} = R_j^g - \frac{k_{m,j}}{\varepsilon_B} \cdot a_s^{cat} \cdot (C_j^g - C_j^s) \quad (9.1)$$

$$\frac{\partial C_j^s}{\partial t} = \rho_b \cdot R_j^s + k_{m,j} \cdot a_s^{cat} \cdot (C_j^g - C_j^s) \quad (9.2)$$

$$\frac{L}{u_z} \frac{\partial T_g}{\partial t} + L \frac{\partial T_g}{\partial x} = U_1 \cdot (T_f - T_g) + U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (9.3)$$

$$\frac{\rho_b C_{ps} L}{\rho_g u_z C_{pg}} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{L}{\rho_g u_z C_{pg}} \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) \rho_b R_j^s - U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (9.4)$$

em que:

- $C_j^g$  é a concentração molar da espécie química  $j$  na fase gasosa.
- $C_j^s$  é a concentração molar da espécie química  $j$  na fase sólida.
- $T_g$  é a temperatura da fase gasosa.
- $T_s$  é a temperatura da fase sólida.
- $T_f$  é a temperatura do forno.
- $t$  é o tempo.
- $x$  é a posição axial do reator químico.
- $k_{m,j}$  é o coeficiente convectivo de transferência de massa do componente  $j$ .
- $U_1$  é o parâmetro do modelo térmico relacionado a convecção entre a fase gasosa e o forno.
- $U_2$  é o parâmetro do modelo térmico referente a convecção entre a fase gasosa e a fase sólida.
- $\rho_g$  é a massa específica do gás.
- $\rho_b$  é a massa específica do leito catalítico.
- $C_{pg}$  é a capacidade calorífica do gás.
- $C_{ps}$  é a capacidade calorífica do sólido.
- $u_z$  é a velocidade de escoamento do gás no interior do reator.
- $L$  é o comprimento do leito catalítico do reator.
- $a_s^{cat}$  é a área específica de troca de calor do catalisador.
- $\varepsilon_B$  é a porosidade induzida pelo empacotamento do leito.
- $R_j^g$  é a taxa de reação global do componente  $j$  na fase gasosa.
- $R_j^s$  é a taxa de reação global (em termos de massa do catalisador) do componente  $j$  na fase sólida.

- $\Delta H_i$  é a variação de entalpia da reação  $i$  presente no modelo cinético.
- $N_R$  é o número de reações da fase sólida do modelo cinético.

Foram utilizadas, no modelo matemático desenvolvido, além das equações diferenciais previamente mencionadas, equações algébricas fundamentadas na análise do desempenho do reator. Dentre estas, destacam-se a conversão de metano (Equação 9.5), a seletividade dos produtos de carbono (Equação 9.6 a Equação 9.9) e o rendimento de espécies  $C_2$  (Equação 9.10). Tais variáveis de resposta assumem relevância significativa na avaliação quantitativa do processo em escala laboratorial [163, 164] e nos estudos de viabilidade econômica do processo, conforme abordado na revisão bibliográfica [51–55].

$$\chi_{CH_4} \% (x) = \frac{N_{CH_4}^g(x=0) - N_{CH_4}^g(x)}{N_{CH_4}^g(x=0)} \cdot 100 \quad (9.5)$$

$$S_{C_2H_6} \% (x) = \frac{2N_{C_2H_6}^g(x)}{2N_{C_2H_6}^g(x) + 2N_{C_2H_4}^g(x) + N_{CO}^g(x) + N_{CO_2}^g(x)} \cdot 100 \quad (9.6)$$

$$S_{C_2H_4} \% (x) = \frac{2N_{C_2H_4}^g(x)}{2N_{C_2H_6}^g(x) + 2N_{C_2H_4}^g(x) + N_{CO}^g(x) + N_{CO_2}^g(x)} \cdot 100 \quad (9.7)$$

$$S_{CO} \% (x) = \frac{N_{CO}^g(x)}{2N_{C_2H_6}^g(x) + 2N_{C_2H_4}^g(x) + N_{CO}^g(x) + N_{CO_2}^g(x)} \cdot 100 \quad (9.8)$$

$$S_{CO_2} \% (x) = \frac{N_{CO_2}^g(x)}{2N_{C_2H_6}^g(x) + 2N_{C_2H_4}^g(x) + N_{CO}^g(x) + N_{CO_2}^g(x)} \cdot 100 \quad (9.9)$$

$$Y_{C_2} \% (x) = \frac{\chi_{CH_4} \% (x) \cdot (S_{C_2H_6} \% (x) + S_{C_2H_4} \% (x))}{100} \quad (9.10)$$

em que:

- $\chi_{CH_4}$  é a conversão percentual de metano no comprimento axial  $x$ .
- $S_j$  é a seletividade percentual do produto  $j$  no comprimento axial  $x$ .
- $Y_{C_2}$  é o rendimento percentual de espécies  $C_2$  no comprimento axial  $x$ .
- $N_j^g(x)$  é a vazão molar do componente  $j$  na fase gasosa no comprimento axial  $x$ .

- $N_j^g(x = 0)$  é a vazão molar do componente  $j$  na fase gasosa na entrada do reator.

As condições de contorno adotadas na entrada ( $x = 0$ ) do reator para a resolução do modelo estão explicitadas na Tabela 9.1. Essas condições de contorno são cruciais para definir o comportamento do sistema e garantir a resolução precisa do modelo proposto para o reator de OCM. Na entrada do reator ( $x = 0$ ), as concentrações e temperaturas dos gases e do sólido são definidas de acordo com as condições iniciais no tempo zero.

Tabela 9.1: Condições de Contorno do Modelo Completo do Reator Industrial de OCM.

Variável	Condições de Contorno
Concentração na Fase Gás	$C_j^g(x = 0) = C_j^g(t = 0)$
Concentração na Fase Sólida	$C_j^s(x = 0) = C_j^s(t = 0)$
Temperatura na Fase Gás	$T_g(x = 0) = T_g(t = 0)$
Temperatura na Fase Sólida	$T_s(x = 0) = T_s(t = 0)$

Na tentativa de encontrar uma resolução numérica para o problema apresentado nas equações desta seção, aplica-se a discretização em cada uma das equações ao longo de toda a malha representada pelo espaço de comprimento axial, dividindo-o em 100 partes. O objetivo é obter uma solução em cada um dos pontos da malha discretizada. O modelo matemático obtido após a discretização foi resolvido utilizando um solucionador padrão de equações diferenciais ordinárias, o *ode15i* do *software MATLAB* [165, 166]. Como resultado, foram obtidos perfis axiais no interior do reator para as seguintes variáveis de resposta: temperatura do leito e do gás, concentração das espécies químicas, seletividade dos produtos de carbono, conversão de metano e taxa de calor gerada por cada reação.

Essa abordagem permitiu a transformação das equações diferenciais parciais em um conjunto de equações diferenciais ordinárias, facilitando a aplicação do *solver ode15i*. A escolha desse método numérico deve-se à sua capacidade de lidar eficientemente com sistemas de equações diferenciais rígidas e implícitas, características comuns em modelos matemáticos de reatores industriais. A discretização em 100 partes assegurou uma resolução espacial adequada, possibilitando uma análise detalhada das variações de concentração e temperatura ao longo do reator. Esse nível de detalhamento é crucial para a obtenção de resultados precisos e para a validação do modelo, permitindo a previsão acurada do desempenho do reator sob diferentes condições operacionais.

## 9.2 Desenho Industrial do Processo

Os dados pertinentes ao *design* do processo, abrangendo as dimensões do equipamento e certas condições operacionais, que foram empregados na modelagem do reator industrial exposto anteriormente, estão consolidados na Tabela 9.2. Estes dados foram discutidos previamente no capítulo anterior, exceto pela densidade do leito e a capacidade calorífica do sólido, as quais foram obtidas a partir da literatura [33, 167]. Vale ressaltar que algumas variáveis relacionadas às condições operacionais não foram detalhadas, uma vez que, como será explorado ao longo deste capítulo, serão ajustadas para este estudo específico.

Tabela 9.2: Dados de *Design* do Projeto do Reator na Modelagem de Produção de Eteno.

<b>Categoria</b>	<b>Variável</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
<b>Dimensão do Reator</b>	$V$	1,3288	m <sup>3</sup>
	$a$	2,0515	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
<b>Condições de Alimentação</b>	$X_{CH_4}^g$	0,50	-
	$X_{O_2}^g$	0,25	-
	$X_{N_2}^g$	0,25	-
	$X_{CH_4}^s$	0,00	-
	$X_{O_2}^s$	0,00	-
	$X_{N_2}^s$	0,00	-
	$P$	1	atm
<b>Forno</b>	$h_f$	0	W/m <sup>2</sup> /K
	$T_f$	673,15	K
<b>Catalisador</b>	$\rho_b$	1220	kg/m <sup>3</sup>
	$\epsilon_B$	0,3415	-
	$a_s^{cat}$	433	m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup>
	$C_{ps}$	1000	J/kg/K

em que:

- $V$  é o volume do reator.
- $a$  é a área específica de troca de calor do reator.
- $X_j^g$  é a fração molar do componente  $j$  na fase gasosa.
- $X_j^s$  é a fração molar do componente  $j$  na fase sólida.
- $P$  é a pressão de operação do reator.

- $h_f$  é o coeficiente convectivo térmico do forno.
- $T_f$  é a temperatura do forno.
- $\rho_b$  é a massa específica do leito catalítico.
- $\varepsilon_B$  é a porosidade induzida pelo empacotamento do leito.
- $a_s^{cat}$  é a área específica do catalisador.
- $C_{ps}$  é a capacidade calorífica do sólido.

### 9.3 Modelo Cinético

O processo de modelagem térmica e mássica de um reator de leito fixo envolve uma escolha fundamental: o modelo cinético a ser adotado. Essa decisão, como documentado na revisão bibliográfica, é essencial para uma análise abrangente do comportamento do reator. Nesse contexto, para atender aos objetivos de investigar a influência do modelo cinético na modelagem e simulação do reator, três modelos cinéticos foram empregados, baseados em estudos da literatura nos quais os parâmetros cinéticos e termodinâmicos foram estimados em condições reacionais que empregam o mesmo catalisador ou similar, bem como o mesmo tipo de reator.

Os modelos cinéticos adotados foram os seguintes:

- Modelo Cinético 1: Esse modelo cinético, desenvolvido por Ghiasi e colaboradores [75], está detalhadamente descrito na Tabela 3.2. O modelo consiste em 52 parâmetros, distribuídos entre a ordem das taxas de reação, a energia de ativação e o fator pré-exponencial de cada etapa elementar, bem como as constantes de equilíbrio e as variações de entalpia de adsorção para as espécies químicas  $O_2$  e  $CO_2$ .
- Modelo Cinético 2: Desenvolvido por Daneshpayeh e colaboradores [76], o Modelo Cinético 2 é apresentado na Tabela 3.3. Esse modelo é composto por 42 parâmetros distribuídos entre a ordem das taxas de reação, a energia de ativação e o fator pré-exponencial de cada etapa elementar, além da constante de equilíbrio de adsorção do oxigênio e da variação de entalpia de adsorção para o mesmo componente.
- Modelo Cinético 3: Proposto por Valadkhani e colaboradores [132], conforme indicado na Tabela 9.3, esse modelo consiste de um conjunto de 9 reações químicas, sendo uma em fase gasosa (etapa 6) e as demais na fase sólida do catalisador. As taxas de reação para cada etapa do mecanismo foram descritas pelos autores como leis de potência dos reagentes, totalizando 36 parâmetros,

que incluem a ordem das taxas de reação, energia de ativação e fator pré-exponencial de cada etapa elementar.

Tabela 9.3: Modelo Cinético do Processo OCM de Valadkhani e Colaboradores.

Etapa	Reação Química	Equação Taxa de Reação
1	$\text{CH}_4 + 1/4 \text{O}_2 \rightarrow 1/2 \text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{H}_2\text{O}$	$r_1 = k_1 p_{\text{CH}_4}^{m_1} p_{\text{O}_2}^{n_1}$
2	$\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$r_2 = k_2 p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{m_2} p_{\text{O}_2}^{n_2}$
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$r_3 = k_3 p_{\text{CH}_4}^{m_3} p_{\text{O}_2}^{n_3}$
4	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$r_4 = k_4 p_{\text{CH}_4}^{m_4} p_{\text{O}_2}^{n_4}$
5	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$r_5 = k_5 p_{\text{CO}}^{m_5} p_{\text{O}_2}^{n_5}$
6	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$r_6 = k_6 p_{\text{C}_2\text{H}_6}^{m_6}$
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$r_7 = k_7 p_{\text{C}_2\text{H}_4}^{m_7} p_{\text{O}_2}^{n_7}$
8	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$r_8 = k_8 p_{\text{CO}}^{m_8} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_8}$
9	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$r_9 = k_9 p_{\text{CO}_2}^{m_9} p_{\text{H}_2}^{n_9}$

Para determinar a taxa intrínseca e as constantes de equilíbrio de adsorção relevantes para cada modelo cinético adotado, são utilizadas as equações constitutivas apropriadas. A constante da taxa de reação é expressa pela Lei de Arrhenius, conforme apresentado na Equação 9.11 para a fase gasosa e na Equação 9.12 para a fase sólida. Por sua vez, a constante de equilíbrio é descrita pela Equação de Van't Hoff, como referenciado na Equação 9.13. Os parâmetros utilizados para cada modelo estão disponíveis no Apêndice B deste trabalho.

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp \left[ -\frac{E_{Ai}}{RT_g} \right] \quad (9.11)$$

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp \left[ -\frac{E_{Ai}}{RT_s} \right] \quad (9.12)$$

$$K_{i,j} = K_{0i,j} \cdot \exp \left[ -\frac{\Delta H_j^{ads}}{RT_s} \right] \quad (9.13)$$

em que:

- $k_i$  é a taxa intrínseca da reação  $i$ .
- $k_{0i}$  é o fator pré-exponencial da constante cinética da reação  $i$ .

- $E_{Ai}$  é a energia de ativação da reação  $i$ .
- $K_{i,j}$  é a constante de equilíbrio do componente  $j$  na reação  $i$ .
- $K_{0i,j}$  é a constante de adsorção do componente  $j$  na reação  $i$ .
- $\Delta H_j^{ads}$  é a entalpia de adsorção do componente  $j$ .
- $R$  é a constante dos gases ideais.
- $T_g$  é a temperatura da fase gasosa.
- $T_s$  é a temperatura da fase sólida.
- $r_i$  é a taxa de reação específica para a reação  $i$ .
- $p_j$  é a pressão parcial do componente  $j$ .
- $m_i$  é a ordem de reação do componente  $j$  na reação  $i$ .
- $n_i$  é a ordem de reação do componente  $j$  na reação  $i$ .

A análise dos modelos cinéticos selecionados para a modelagem do problema em questão revela que todos os modelos examinados incorporam a pressão parcial dos componentes envolvidos no sistema reacional em suas equações de taxa de reação. Portanto, é crucial contar com uma equação constitutiva que permita o cálculo preciso da pressão parcial de cada componente em cada fase do sistema em estudo. Para isso, é adotada a suposição de comportamento ideal da fase gasosa e extrapolada para a fase sólida, como ilustrado na Equação 9.14 para a fase gasosa e na Equação 9.15 para a fase sólida.

$$p_j^g = C_j^g \cdot R \cdot T_g \quad (9.14)$$

$$p_j^s = C_j^s \cdot R \cdot T_s \quad (9.15)$$

em que:

- $p_j^g$  é a pressão parcial do componente  $j$  na fase gasosa.
- $p_j^s$  é a pressão parcial do componente  $j$  na fase sólida.
- $C_j^g$  é a concentração molar da espécie química  $j$  na fase gasosa.
- $C_j^s$  é a concentração molar da espécie química  $j$  na fase sólida.
- $R$  é a constante dos gases ideais.
- $T_g$  é a temperatura da fase gasosa.

- $T_s$  é a temperatura da fase sólida.

Por outro lado, a determinação da concentração molar de cada componente em todas as fases do sistema é alcançada multiplicando-se a concentração global da fase pela composição molar do componente específico daquela fase, conforme demonstrado na Equação 9.16 para a fase gasosa e na Equação 9.17 para a fase sólida.

$$C_j^g = C_t^g \cdot X_j^g \quad (9.16)$$

$$C_j^s = C_t^s \cdot X_j^s \quad (9.17)$$

em que:

- $C_j^g$  é a concentração molar da espécie química  $j$  na fase gasosa.
- $C_j^s$  é a concentração molar da espécie química  $j$  na fase sólida.
- $C_t^g$  é a concentração molar global da fase gasosa.
- $C_t^s$  é a concentração molar global da fase sólida.
- $X_j^g$  é a fração molar do componente  $j$  na fase gasosa.
- $X_j^s$  é a fração molar do componente  $j$  na fase sólida.

A variação de entalpia de cada etapa do mecanismo cinético em cada um dos modelos foi considerada constante, com seus valores extraídos do trabalho de Fontoura e colaboradores [140], dado que todas as etapas elementares utilizadas são comuns aos modelos estudados. Os dados relativos à variação de entalpia estão disponíveis na Tabela 9.4. Esta abordagem é fundamental para garantir a precisão e a consistência dos cálculos termodinâmicos realizados durante a análise do comportamento do reator.

Tabela 9.4: Variação de Entalpia das Reações dos Mecanismos Cinéticos Utilizados.

Etapa	Fase	Reação Química	Variação de Entalpia (kJ/mol)
1	Sólida	$2 \text{ CH}_4 + 1/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	-176,59
2	Sólida	$\text{CH}_4 + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$	-802,62
3	Sólida	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	-277,82

Etapa	Fase	Reação Química	Varição de Entalpia (kJ/mol)
4	Sólida	$\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	-283,26
5	Sólida	$\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-210,51
6	Sólida	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	-652,17
7	Sólida	$\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	315,10
8	Gasosa	$\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	31,31
9	Sólida	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,16
10	Sólida	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	-41,16

## 9.4 Coeficientes de Transporte Convectivo

Os coeficientes convectivos de transferência de massa por componente ( $k_{m,j}$ ) e de transferência de calor do sólido ( $h_s$ ) são influenciados por uma gama de variáveis, incluindo a natureza do componente em difusão, as condições de turbulência na superfície dos grânulos e as propriedades físicas e termodinâmicas do meio reacional [168]. Esses coeficientes convectivos são determinados utilizando o fator de transferência de massa de Chilton e Colburn ( $J_M$ ), conforme expresso na Equação 9.18, e o fator de transferência de calor de Chilton e Colburn ( $J_T$ ), detalhado na equação Equação 9.19.

$$J_M = \frac{k_{m,j}}{u_z} \left[ \frac{\mu}{\rho_g D_{m,j}} \right]^{2/3} \quad (9.18)$$

$$J_T = \frac{h_s}{C_{pg} u_z \rho_g} \left[ \frac{\mu C_{pg}}{k_g} \right]^{2/3} \quad (9.19)$$

em que:

- $J_M$  é o fator de transferência de massa de Chilton e Colburn.
- $J_T$  é o fator de transferência de calor de Chilton e Colburn.
- $k_{m,j}$  é o coeficiente convectivo de transferência de massa do componente  $j$ .
- $C_{pg}$  é a capacidade calorífica do gás.
- $\rho_g$  é a massa específica do gás.
- $u_z$  é a velocidade de escoamento do gás no interior do reator.

- $h_s$  é o coeficiente de troca de calor por convecção do sólido.
- $\mu$  é a viscosidade dinâmica do gás.
- $k_g$  é a condutividade térmica da corrente gasosa.
- $D_{m,j}$  é a difusividade efetiva do componente  $j$  na mistura gasosa.

Dessa forma, os coeficientes convectivos de transporte térmico e mássico são calculados por meio da manipulação algébrica das duas últimas equações apresentadas, conforme exposto na Equação 9.20 e na Equação 9.21. O fator de transferência de massa de Chilton e Coulborn é calculado em função do Reynolds ( $Re$ ) e/ou da porosidade do leito ( $\varepsilon_B$ ) por meio de correlações semiempíricas. Para leitos fixos, tem-se a correlação de Dwydevi and Upadhay [169], indicada na Equação 9.22.

$$k_{m,j} = J_M \cdot u_z \cdot \left[ \frac{\rho_g D_{m,j}}{\mu} \right]^{2/3} \quad (9.20)$$

$$h_s = J_T \cdot \rho_g \cdot u_z \cdot C_{pg} \cdot \left[ \frac{k_g}{\mu C_{pg}} \right]^{2/3} \quad (9.21)$$

$$J_M = \frac{0,454}{\varepsilon_B \cdot Re^{0,41}} (1 < Re < 10000) \quad (9.22)$$

Cabe ressaltar que o número adimensional de Reynolds é calculado pela Equação 9.23, e no caso de partículas de geometria cilíndrica o diâmetro de partícula é assumido como um diâmetro equivalente correspondente ao diâmetro de uma esfera com a mesma superfície externa [170, 171], conforme indica a Equação 9.24.

$$Re = \frac{d_p u_z \rho_g}{\mu} \quad (9.23)$$

$$d_p = \sqrt{d_{pcat} L_{cat} + \frac{d_{pcat}^2}{2}} \quad (9.24)$$

em que:

- $d_p$  é o diâmetro da esfera de mesmo volume que a partícula.
- $d_{pcat}$  é o diâmetro do catalisador.
- $L_{cat}$  é a altura do catalisador.

Inicialmente, os autores Chilton e Coulborn assumiram que  $J_M = J_T$  [172]. Tal relação é adotada em diversos livros de fenômenos de transporte. Entretanto,

observações experimentais coletadas por De Acetis e Thodos (1960) [173] mostram que essa relação matemática é descrita pela equação Equação 9.25. Assim, a partir da obtenção de um dos fatores de Chilton-Coulborn, por meio da relação apresentada por De Acetis e Thodos, obtém-se o outro fator [174].

$$J_T = 1,51 \cdot J_M \quad (9.25)$$

Na prática, o primeiro fator encontrado costuma ser o fator mássico, pois existem na literatura diversas correlações de estimação de coeficiente de difusividade. No problema em questão, para o cálculo do coeficiente de difusividade mássica de cada componente do meio reacional, foram utilizadas, em ordem, as seguintes correlações: Correlação de Fuller, Schettler e Giddings (Equação 9.26) para determinação do coeficiente de difusividade entre os pares de componentes no meio reacional, Correlação de Wilke (Equação 9.27) para determinação do coeficiente do componente na mistura reacional e correlação de difusividade em meios porosos (Equação 9.28) para determinar a difusividade utilizada no modelo, considerando que o meio poroso é randômico.

$$D_{kj} = \frac{10^{-3}T^{1,75}}{P \left[ (\sum v)_k^{1/3} + (\sum v)_j^{1/3} \right]^2} \cdot \left[ \frac{1}{M_k} + \frac{1}{M_j} \right]^{1/2} \quad (9.26)$$

$$D_{j-m} = \left[ \sum_{k \neq j}^{N_C} \frac{y_k}{D_{kj} \cdot (1 - y_j)} \right]^{-1} \quad (9.27)$$

$$D_{m,j} = \varepsilon_B^2 \cdot D_{j-m} \quad (9.28)$$

em que:

- $D_{kj}$  é o coeficiente de difusão molecular para as espécies em difusão no fluido.
- $T$  é a temperatura do fluido.
- $P$  é a pressão do meio.
- $M_j$  é a massa molecular do componente  $j$ .
- $(\sum v)_j$  é o volume atômico estrutural do componente  $j$ .
- $D_{j-m}$  é a difusividade mássica do componente  $j$  na mistura gasosa.
- $y_j$  é a fração molar do componente  $j$  no meio.

- $D_{m,j}$  é a difusividade efetiva do componente  $j$  na mistura gasosa.

Cabe ressaltar que a temperatura empregada no cálculo do coeficiente de difusividade, conforme a Correlação de Fuller, Schettler e Giddings, corresponde à temperatura da fase gasosa na condição de alimentação, conforme a hipótese 3 do modelo.

## 9.5 Condições Iniciais

As condições iniciais utilizadas na modelagem do reator para a temperatura do leito e do gás estão apresentadas na Tabela 9.5. A condição inicial 1 fundamenta-se na operação inicial do equipamento após o aquecimento do leito catalítico até a temperatura desejada, prática comum em diversos processos industriais, como o Craqueamento Catalítico Fluido [175], a Reforma a Vapor de Metano [176], o Hidrotratamento de Combustíveis [177] e o Processo Haber-Bosch [178]. Este aquecimento visa ativar o catalisador, otimizando a eficiência da reação. A condição inicial 2, por sua vez, baseia-se no equilíbrio térmico entre o leito e a corrente gasosa, estabelecido antes do início do processo químico no interior do reator.

A partir da temperatura do gás estabelecida como condição inicial na modelagem e da composição da alimentação do reator, os valores de massa específica da corrente gasosa, capacidade calorífica do gás, condutividade térmica do gás e viscosidade foram calculados utilizando o software *VRTherm* [179]. Os resultados obtidos para essas variáveis estão apresentados na Tabela 9.6. Com base nessas informações, combinadas com aquelas previamente discutidas neste capítulo, é viável determinar os coeficientes convectivos de transporte de calor e massa, os quais são apresentados na Tabela 9.7, conforme descrito na seção anterior.

Tabela 9.5: Condições Iniciais Utilizadas na Modelagem Completa do Reator.

Fase	Condição Inicial 1	Condição Inicial 2
Gás	400 °C	400 °C
Sólido	750 °C	400 °C

Tabela 9.6: Dados da Alimentação na Condição Inicial de Temperatura.

Variável	Valor	Unidade
$\rho_g$	0,4168	kg/m <sup>3</sup>

Variável	Valor	Unidade
$\mu$	2,79E-05	kg/(m · s)
$C_{pg}$	1916,2	J/(kg · K)
$k_g$	0,0660	W/(m · K)

Tabela 9.7: Dados dos Coeficientes Convectivos de Transporte na Modelagem.

Variável	Valor	Unidade
$h_s$	442,50	W/(m <sup>2</sup> · K)
$k_{m,CH_4}$	0,0938	m/s
$k_{m,O_2}$	0,0926	m/s
$k_{m,N_2}$	0,0925	m/s
$k_{m,C_2H_6}$	0,0735	m/s
$k_{m,C_2H_4}$	0,0759	m/s
$k_{m,CO_2}$	0,0792	m/s
$k_{m,CO}$	0,0910	m/s
$k_{m,H_2}$	0,2082	m/s
$k_{m,H_2O}$	0,1064	m/s

## 9.6 Simulações e Discussão dos Resultados

A partir da metodologia previamente exposta, foram realizadas simulações para cada condição inicial, durante um período suficiente para que o sistema atingisse o estado estacionário. A consistência do modelo matemático e do código computacional implementado foi testada e é reportada no Apêndice C deste trabalho. Ao final do processo computacional, foram gerados perfis axiais no interior do reator para as seguintes variáveis de resposta: temperatura do leito e do gás, concentração das espécies químicas, seletividade dos produtos de carbono, conversão de metano e taxa de calor gerada por cada reação. Ademais, foram obtidos perfis dinâmicos de concentração dos componentes e temperatura do sistema para assegurar que a modelagem transiente alcançou o estado estacionário. Os resultados de cada simulação, considerando os diferentes modelos cinéticos e condições iniciais, são apresentados nas Figuras 9.1 a 9.15.

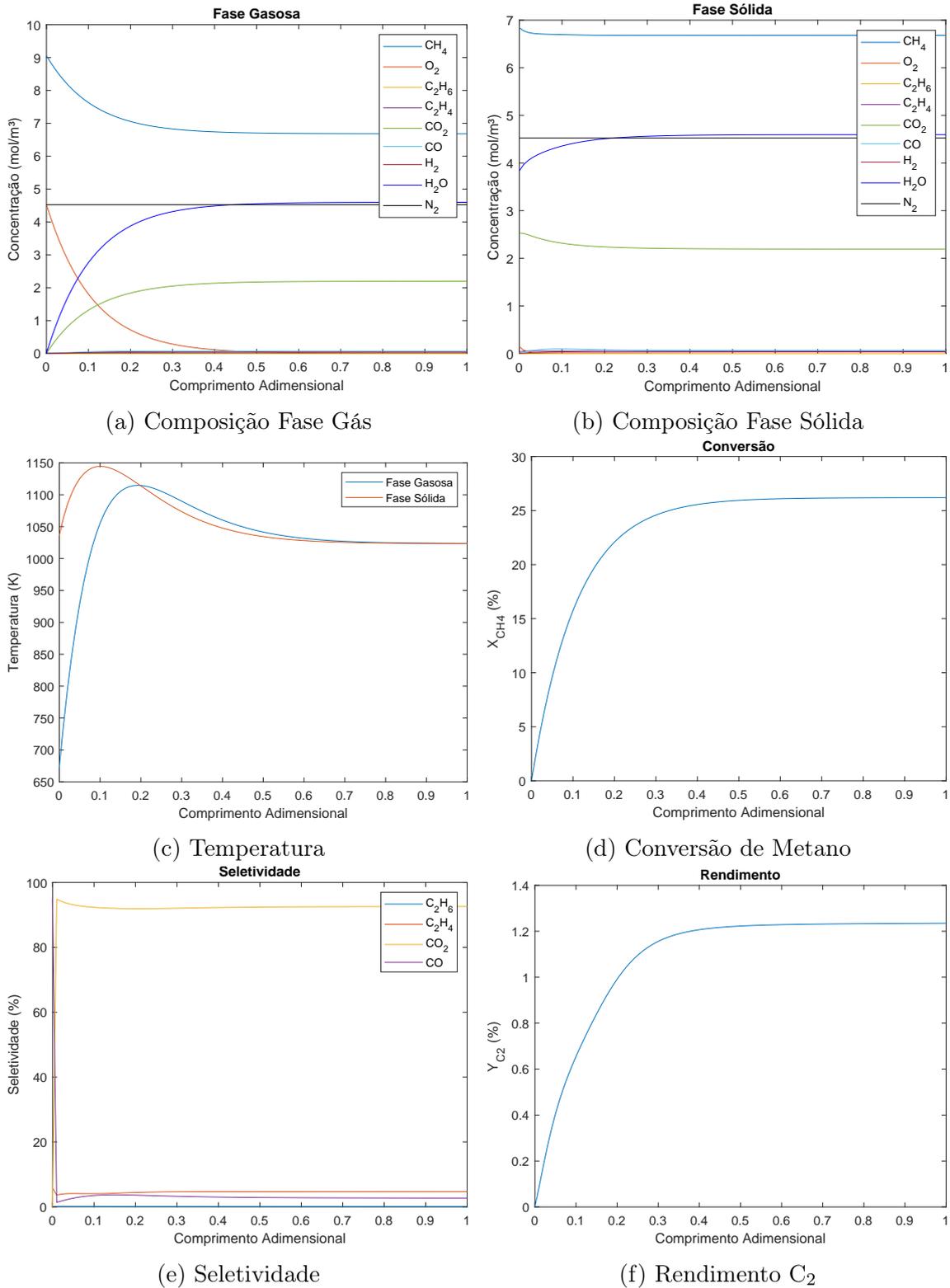
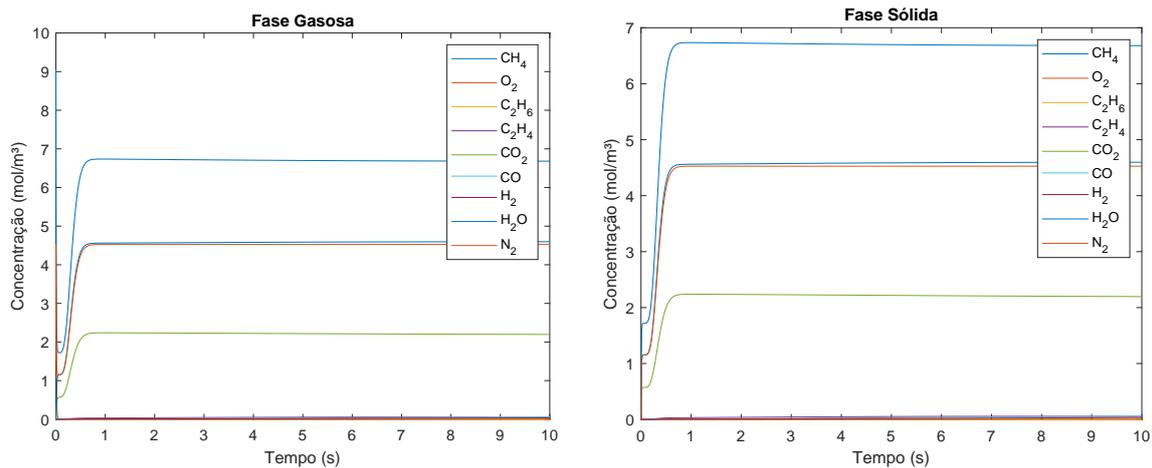


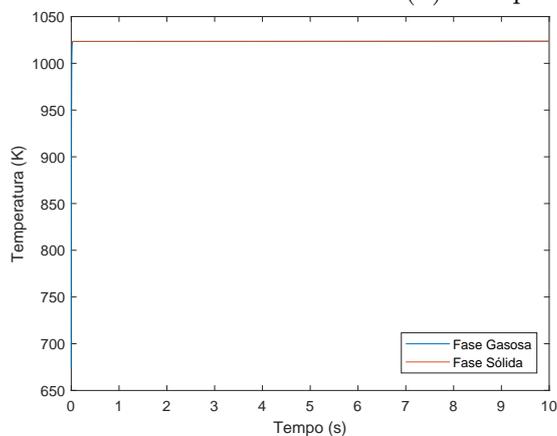
Figura 9.1: Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 1 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.



(a) Composição Fase Gás

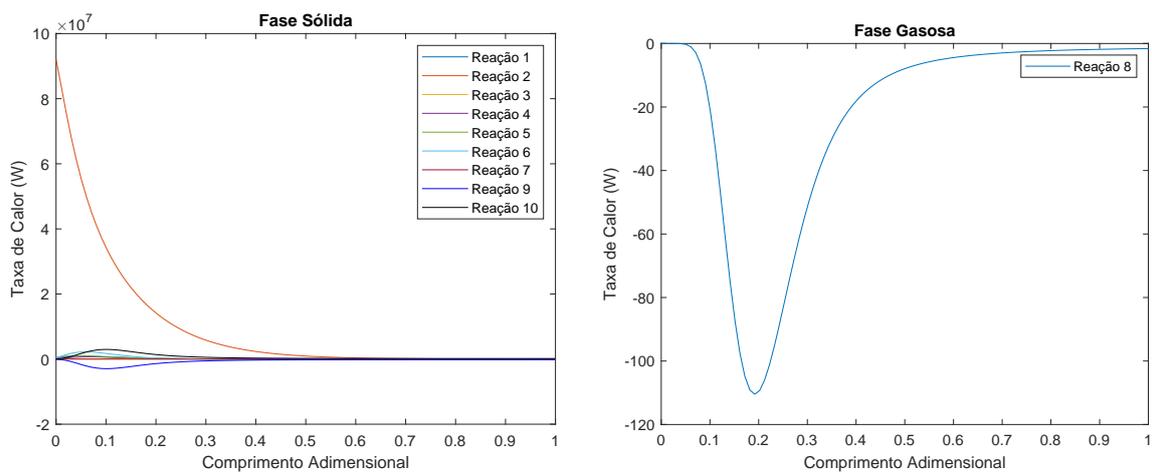
(b) Composição Fase Sólida



(c) Temperatura

Figura 9.2: Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 1 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.



(a) Reações na Fase Sólida

(b) Reações na Fase Gasosa

Figura 9.3: Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 1 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

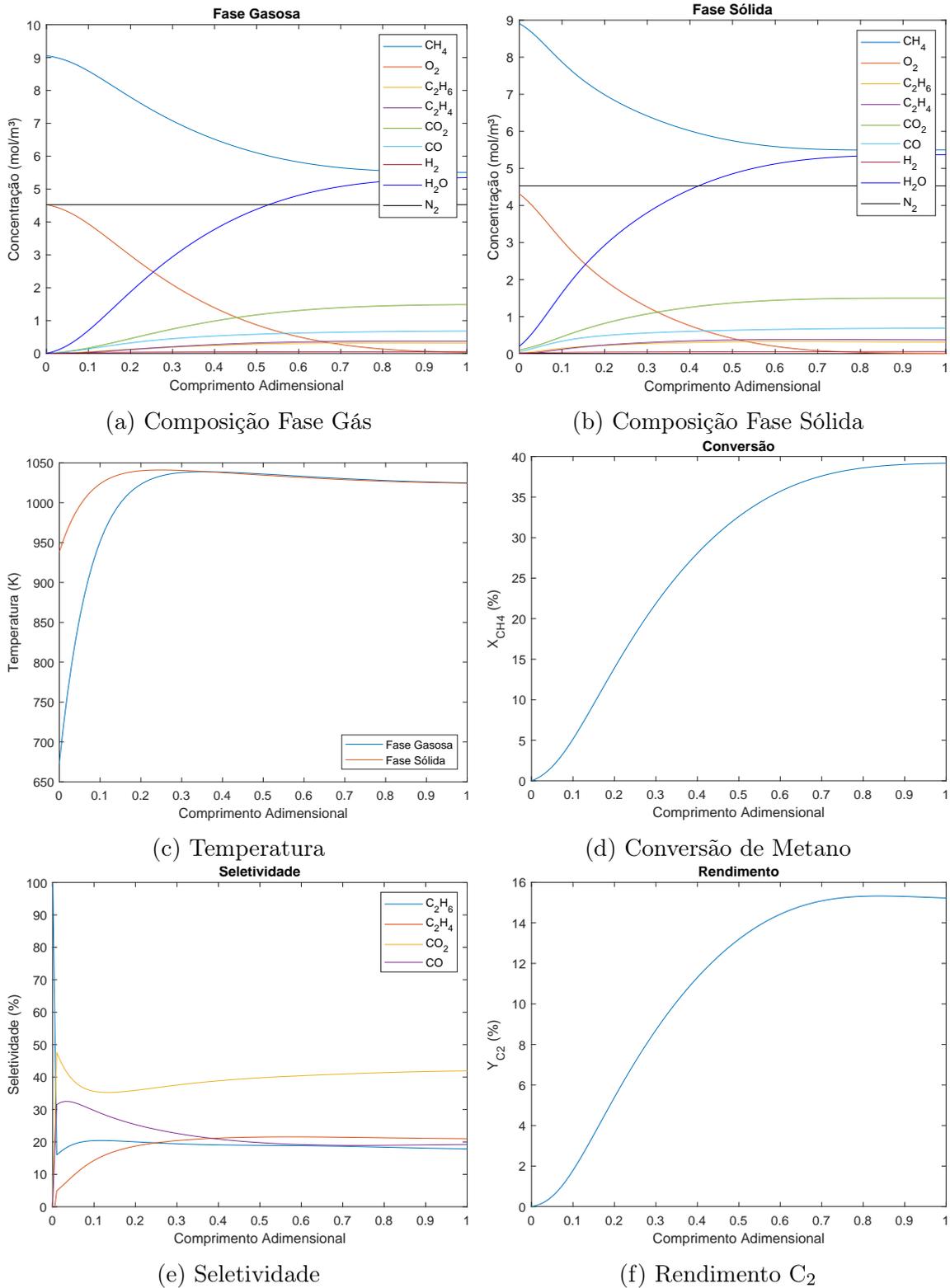


Figura 9.4: Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

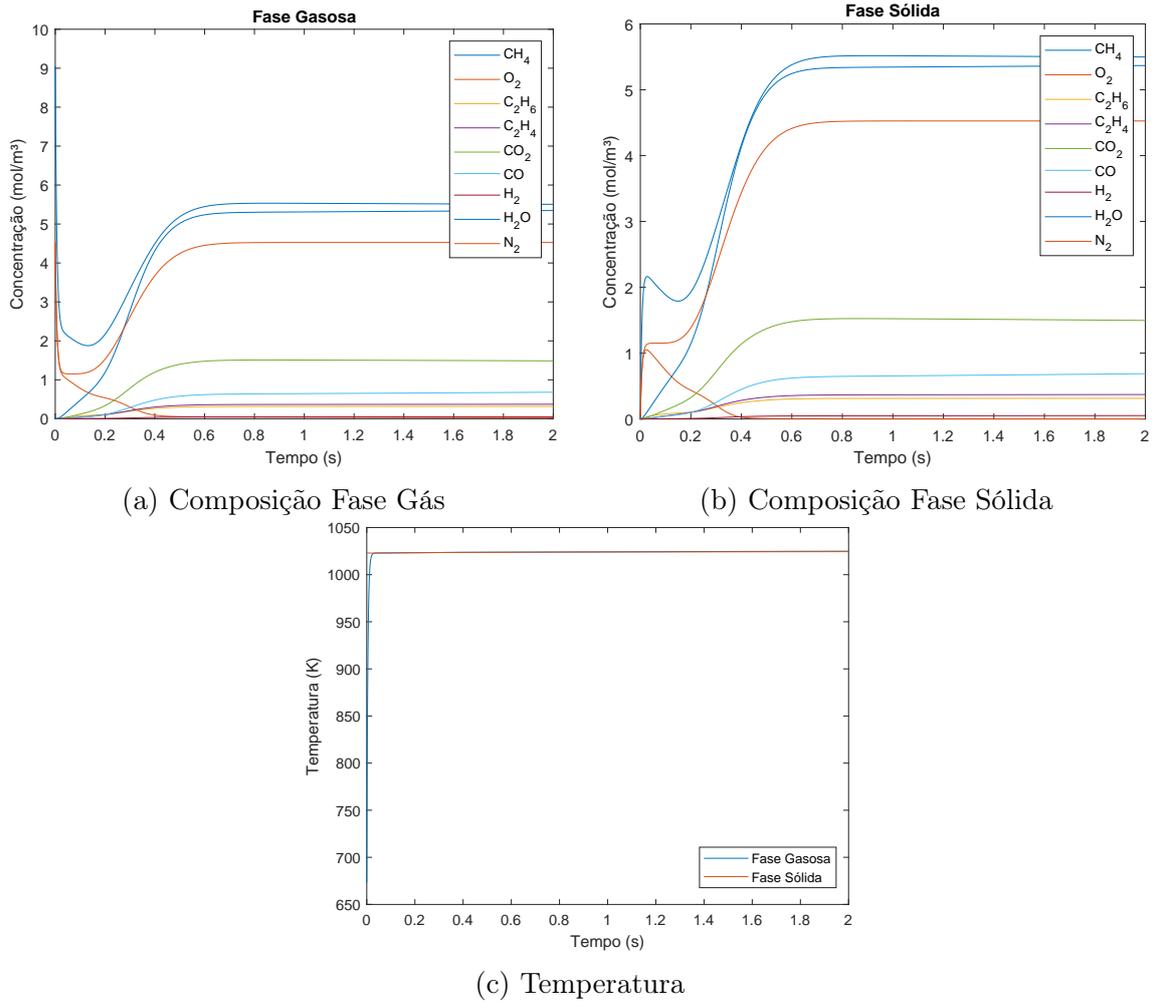


Figura 9.5: Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

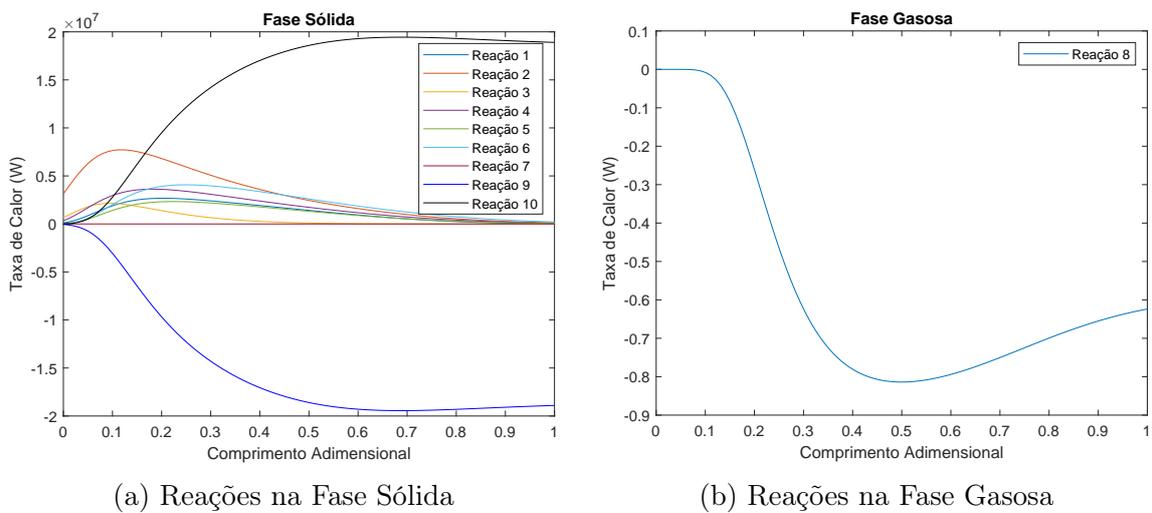


Figura 9.6: Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

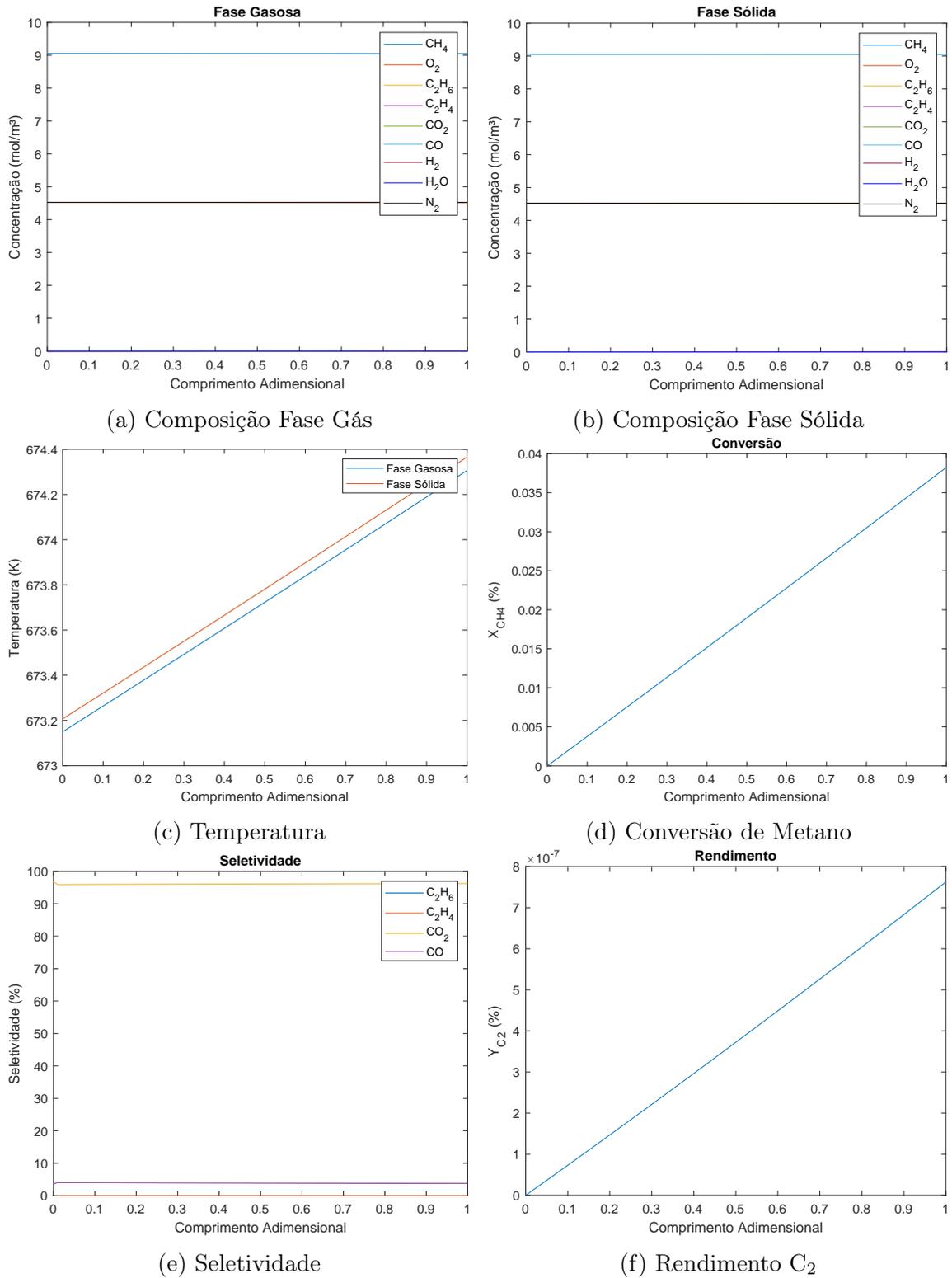
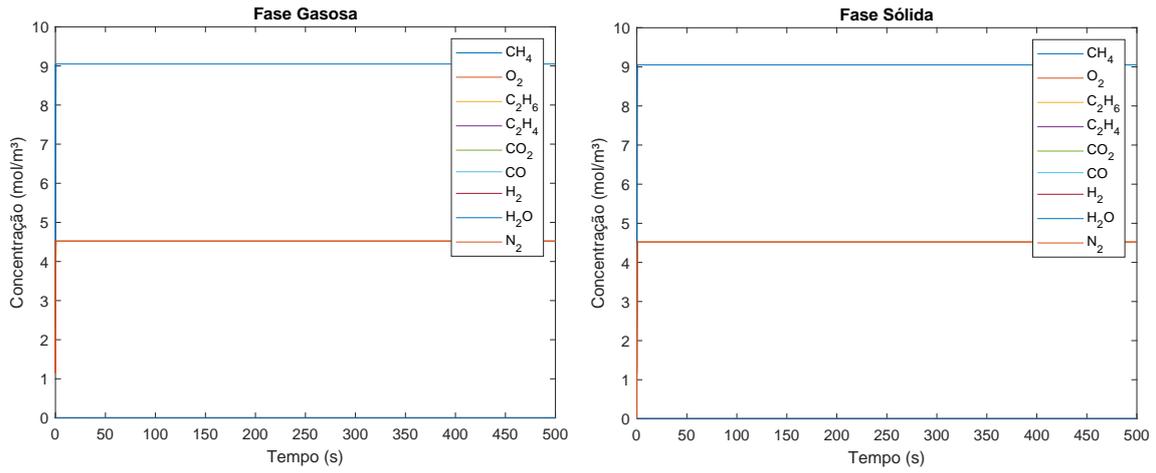


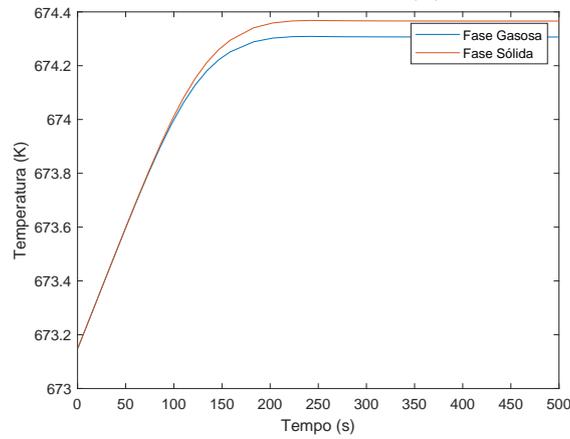
Figura 9.7: Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.



(a) Composição Fase Gás

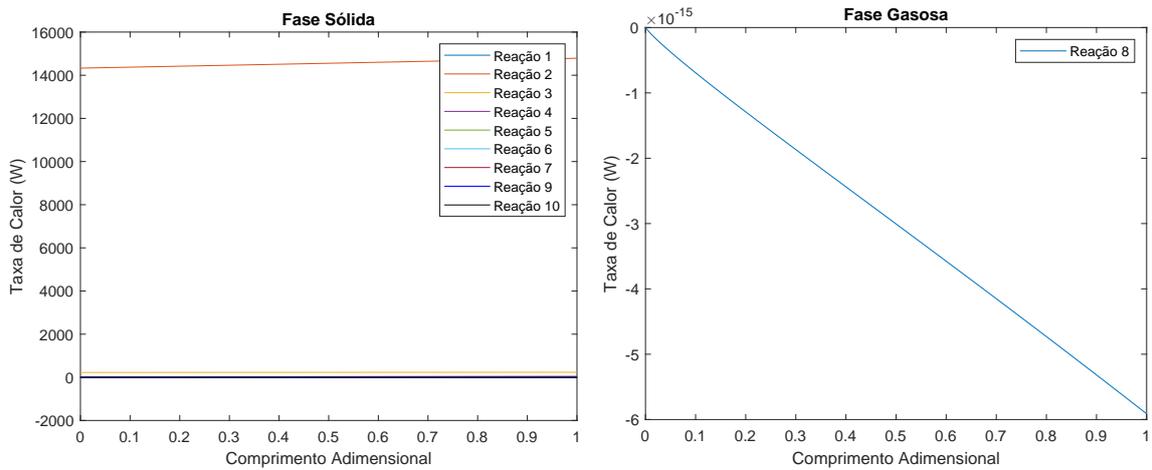
(b) Composição Fase Sólida



(c) Temperatura

Figura 9.8: Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.



(a) Reações na Fase Sólida

(b) Reações na Fase Gasosa

Figura 9.9: Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 2 na Condição Inicial 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

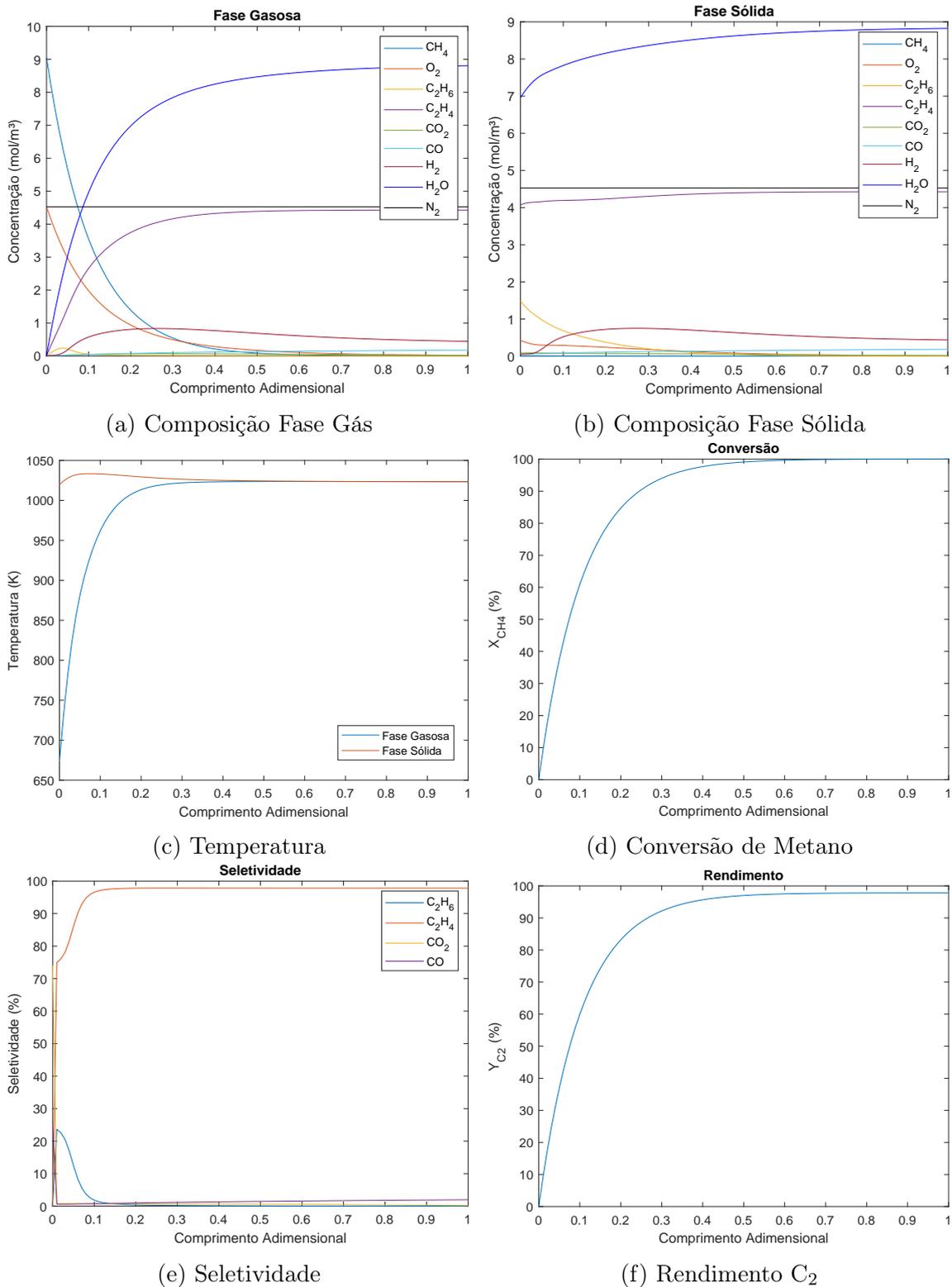


Figura 9.10: Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

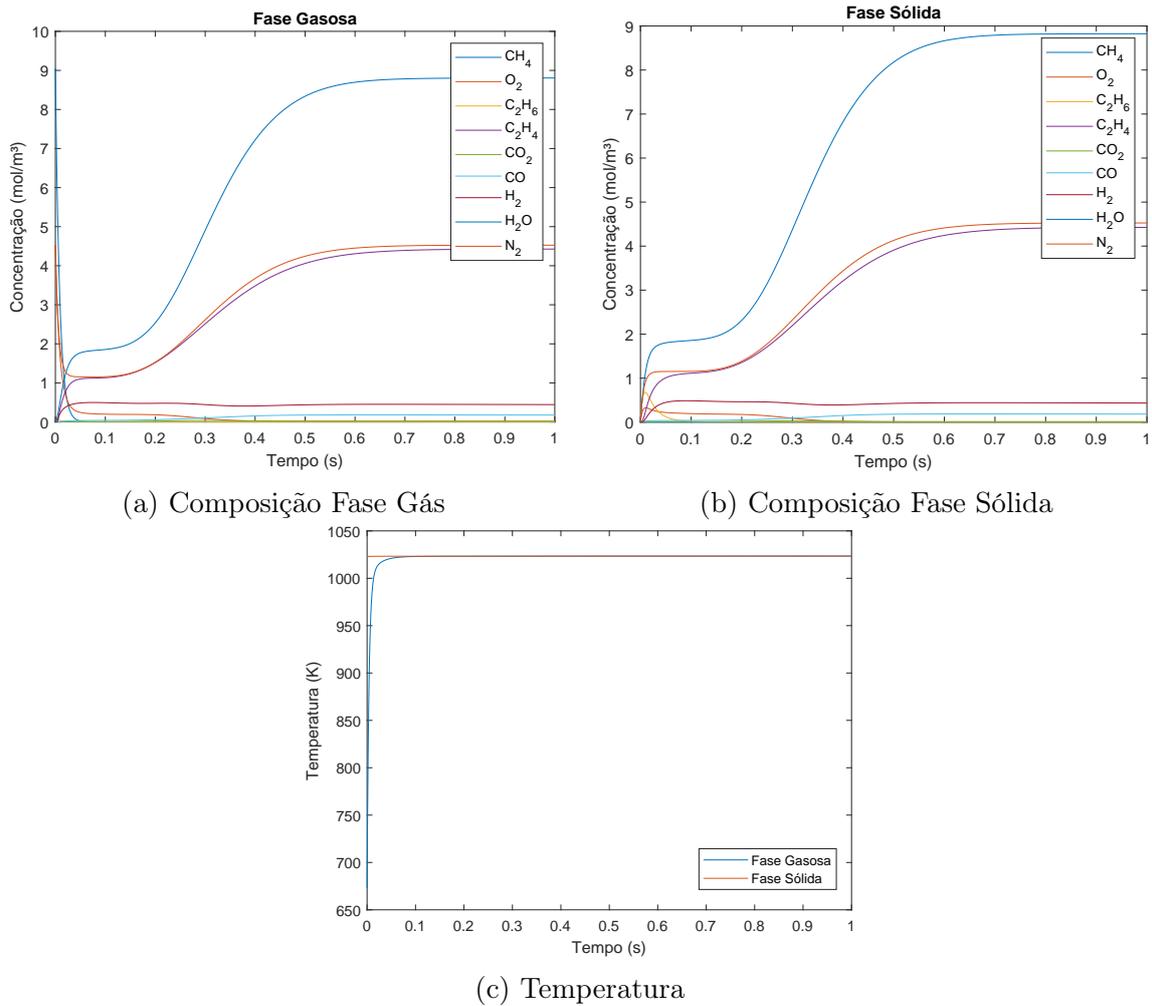


Figura 9.11: Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

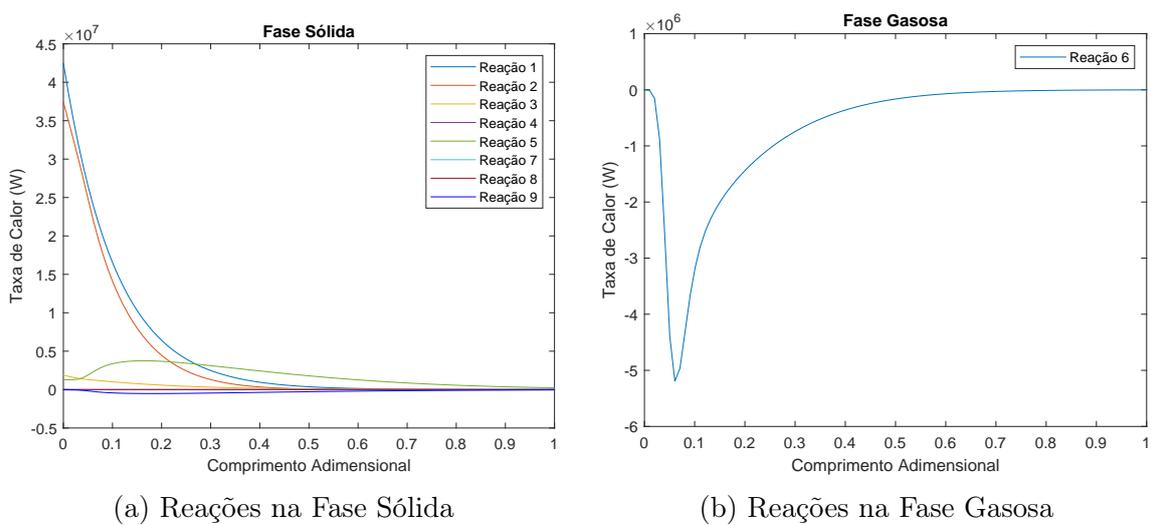


Figura 9.12: Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 1.

Fonte: Elaborado pelo autor.

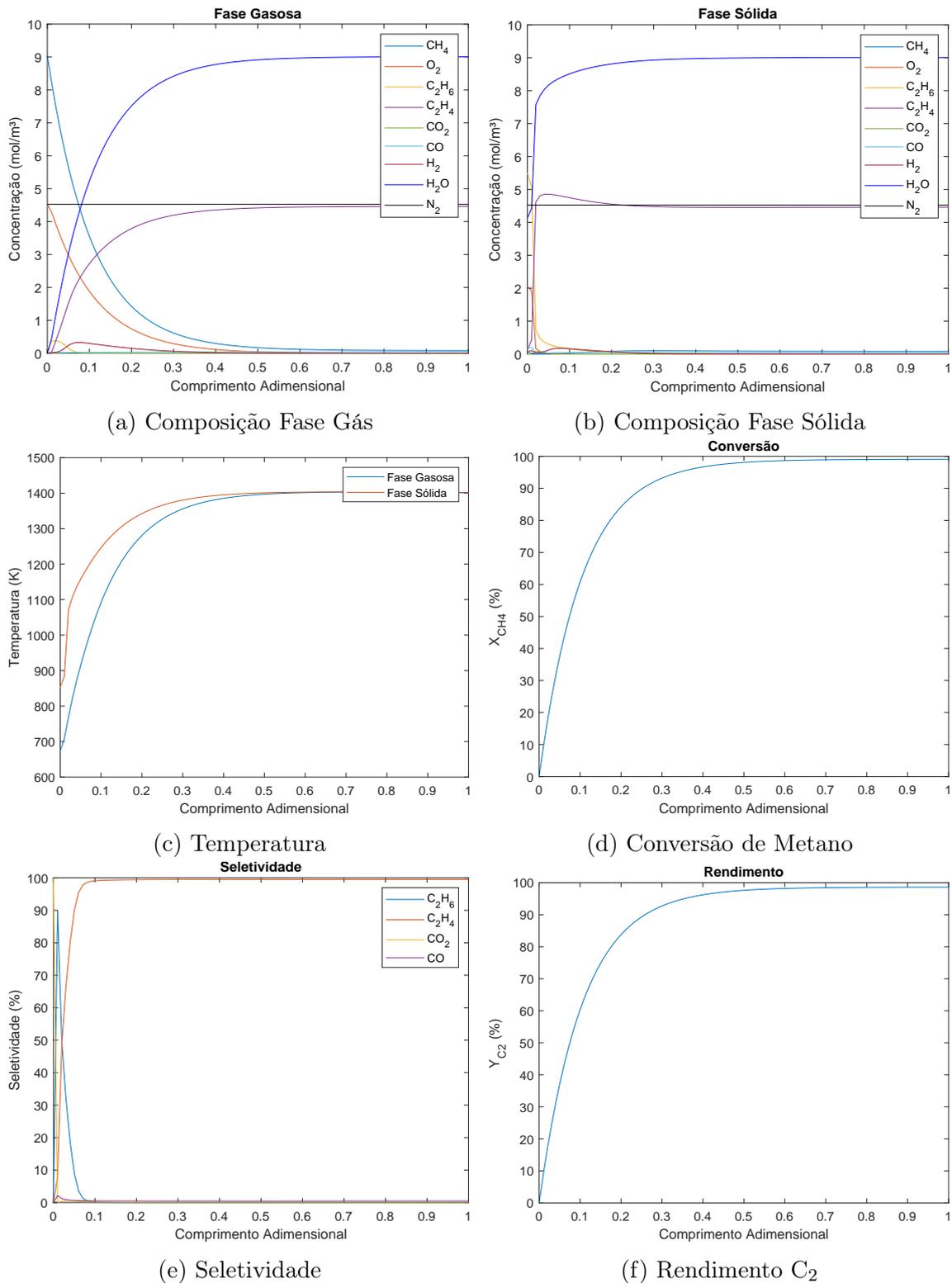
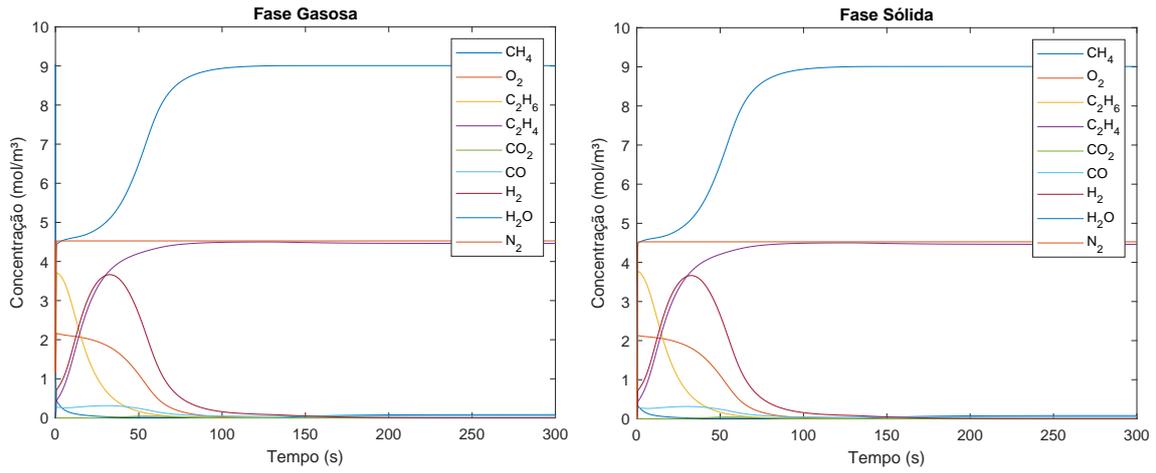


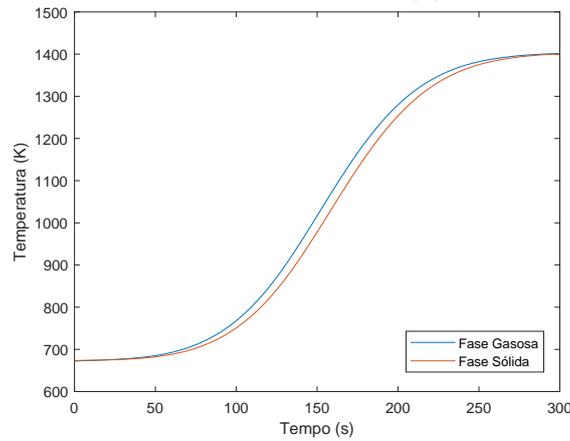
Figura 9.13: Perfis Axiais da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.



(a) Composição Fase Gás

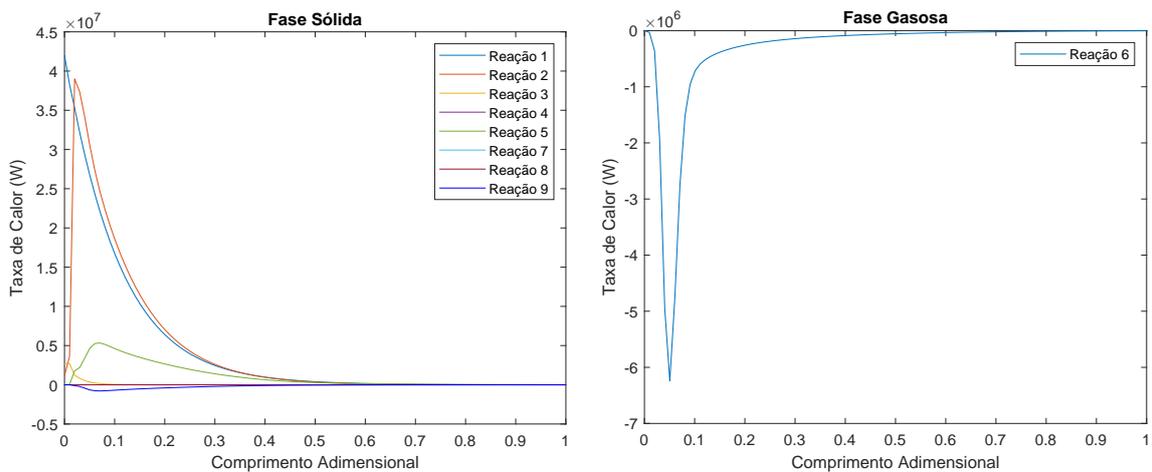
(b) Composição Fase Sólida



(c) Temperatura

Figura 9.14: Perfis Dinâmicos da Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.



(a) Reações na Fase Sólida

(b) Reações na Fase Gasosa

Figura 9.15: Perfis Axiais da Taxa de Calor por Reação na Modelagem Completa usando o Modelo Cinético 3 na Condição Inicial 2.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Uma análise detalhada revela ao leitor a ausência dos resultados da modelagem completa do modelo cinético 1 na condição inicial 2. Esse fato deve-se à falha na obtenção de uma solução numérica durante o período de integração estipulado na simulação. Conseqüentemente, os resultados não foram apresentados, pois são válidos apenas para um intervalo de tempo inferior ao estabelecido, o que poderia gerar confusões e desviar do objetivo deste estudo.

Após os esclarecimentos sobre a ausência de parte das simulações, ao analisar os resultados, observa-se que cada modelo cinético apresentou respostas distintas quanto à composição dos componentes do sistema em cada fase, mesmo considerando a mesma condição inicial. Exemplos dessa variação são evidentes nas Figuras 9.1, 9.4 e 9.10, que representam os resultados da modelagem completa utilizando cada modelo cinético escolhido operando na condição inicial 1.

Este fato é previsível conforme discutido na revisão bibliográfica deste trabalho. A literatura destaca que uma das principais críticas aos modelos cinéticos existentes sobre o processo de acoplamento oxidativo de metano é a ausência de um modelo universal, devido à forte influência que o catalisador exerce sobre o mecanismo cinético do processo.

Assim, modelos cinéticos desenvolvidos para catalisadores semelhantes ou até idênticos, mas com composições diferentes na fase ativa e no suporte, podem gerar respostas distintas. Portanto, é ideal escolher um modelo cinético baseado em um catalisador que seja semelhante não apenas em estrutura, mas também em composição de fabricação. Dessa forma, o modelo cinético poderá refletir mais precisamente a cinética esperada do processo.

Ainda na comparação das simulações do modelo completo utilizando diferentes modelos cinéticos na condição inicial 1, observa-se que um ponto relevante é a variação nos valores de conversão de metano, seletividade e rendimento das espécies  $C_2$ . Esses resultados estão indicados nas Figuras 9.1d, 9.1e, 9.1f, 9.4d, 9.4e, 9.4f, 9.10d, 9.10e e 9.10f. Os valores obtidos para cada uma dessas variáveis na saída do reator e o tempo de simulação médio, utilizando cada modelo cinético, estão resumidos na Tabela 9.8. Adicionalmente, foram inseridas na tabela as informações sobre essas variáveis do catalisador reportadas na literatura em uma condição de temperatura próxima a obtida na saída do reator nas simulações [36].

Analisando os modelos cinéticos selecionados, observa-se que a principal diferença entre eles reside na quantidade de constantes de equilíbrio de adsorção utilizadas na elaboração de cada modelo. Os resultados apresentados na Tabela 9.8 demonstram diretamente o impacto dessas constantes na modelagem completa do equipamento e indicam o quão próximos ou distantes esses modelos podem estar da operação real do equipamento em escala industrial.

Tabela 9.8: Dados de Conversão de Metano, Seletividade C<sub>2</sub> e Rendimento C<sub>2</sub> nas Simulações do Modelo Completo em cada Modelo Cinético.

Modelo Cinético	Conversão (%)	Seletividade C <sub>2</sub> (%)	Rendimento C <sub>2</sub> (%)	Tempo de Simulação (s)
Ghiasi et al. (1)	26,20	4,71	1,24	1248
Daneshpayeh et al. (2)	39,18	38,86	15,23	907
Valadkhani et al. (3)	99,99	97,82	97,81	634
Dados do Catalisador	35,80	48,20	17,26	-

O modelo cinético 3 não utiliza nenhuma constante de equilíbrio de adsorção e apresenta valores de conversão e rendimento de eteno e etano quase totais (acima de 97,5%). Esses resultados, embora promissores, não refletem as limitações termodinâmicas impostas ao processo, indicando que esse modelo é inadequado para representar o comportamento real do sistema,

Por outro lado, o modelo cinético 1 incorpora o maior número de constantes de equilíbrio de adsorção em sua descrição cinética e obteve como resultado um rendimento de eteno e etano de aproximadamente 1,2%. Esse valor diverge significativamente das estimativas laboratoriais reportadas na literatura para o catalisador utilizado, oferecendo uma visão pessimista do processo, apesar de apresentar uma conversão de metano consistente.

Por último, o modelo cinético 2, apesar de apresentar valores de seletividade para os componentes C<sub>2</sub> diferentes dos dados da literatura, demonstra valores de conversão de metano e rendimento de espécies C<sub>2</sub> bastante próximos às referências literárias para o catalisador em questão. Esse alinhamento com a literatura sugere que o modelo cinético 2 é mais adequado para estimativas preliminares do processo industrial, principalmente por atender valores de rendimento próximos aos indicados da literatura que é uma variável de saída importante na escala industrial.

O procedimento realizado pode ser considerado uma forma de discriminação de modelos cinéticos, um processo em que, diante de múltiplos modelos capazes de representar o fenômeno estudado, se analisa qual deles é o mais adequado. Embora a discriminação de modelos geralmente se baseie em dados experimentais e planejamento experimental, neste caso foi baseada nas respostas das simulações realizadas [139]. Esse processo de discriminação é de grande importância para futuras modelagens do processo completo e para a investigação de modelos cinéticos que busquem prever o comportamento do sistema em condições industriais.

Outro ponto relevante sobre o uso de constantes de equilíbrio de adsorção, estendendo-se aos tipos de equações de taxa de reação, é que quanto maior o número

de constantes e a sofisticação das equações de taxa presentes no modelo cinético, maior será o tempo necessário para a resolução numérica do modelo completo do reator. Conforme ilustrado na Tabela 9.8, o modelo cinético 1 apresentou o maior tempo de resolução numérica, enquanto o modelo cinético 3 apresentou o menor tempo. Isso reforça que a complexidade do modelo cinético adotado está diretamente relacionada ao tempo de resolução e à robustez das ferramentas numéricas empregadas. Além disso, destaca-se que os aspectos cinéticos influenciam significativamente o processo de modelagem do equipamento.

Na comparação das simulações do modelo completo do reator, utilizando o mesmo modelo cinético mas diferentes condições iniciais, observa-se nitidamente resultados distintos para o comportamento estacionário em cada caso. Esse fenômeno é evidenciado nas Figuras 9.4 e 9.7 para o modelo cinético 2, bem como nas Figuras 9.10 e 9.13 para o modelo cinético 3. Assim, comprova-se numericamente a existência de multiplicidade de estados estacionários no sistema em questão, uma vez que diferentes valores de condições iniciais para as variáveis de estado resultam em diferentes valores de estado estacionário do modelo matemático.

Quanto à operação autotérmica do processo, as simulações do modelo completo do reator OCM indicam que esta foi viável para todos os modelos cinéticos na condição inicial 1, conforme mostrado nas Figuras 9.1c, 9.4d e 9.10c. Contudo, na condição inicial 2, a operação autotérmica foi viável apenas para o modelo cinético 3, conforme apresentado na Figura 9.13c. Essa viabilidade é corroborada pela análise dos perfis axiais da taxa de calor oriunda das reações em fase sólida, representada nas Figuras 9.3a, 9.6a, 9.12a e 9.15a. Esses perfis mostram que, na entrada do reator, é gerada uma quantidade significativa de calor, na ordem de *megawatts* (MW), devido às reações exotérmicas presentes no meio, aumentando a temperatura do catalisador e permitindo que a fase gasosa no interior do reator alcance a mesma temperatura do sólido, sem a necessidade de um coeficiente convectivo diferente de zero para o forno.

Outro ponto a destacar na análise dos perfis axiais da taxa de calor das reações em cada fase é que, enquanto as reações na fase gasosa produzem energia na ordem de *megawatts*, as reações na fase gasosa presentes no modelo completo consomem muito pouco, na ordem de *watts*, com exceção do modelo cinético 3, que apresenta consumo de energia na fase gasosa uma ordem de magnitude menor que a produção de energia na fase sólida. Isso sugere a validade da hipótese 5. Posteriormente, pode ser interessante reescrever o modelo matemático desconsiderando a hipótese 5 para o uso do modelo cinético 3, com o intuito de avaliar o quão distintos podem ser os resultados numéricos e, possivelmente, tornar o modelo viável para uma análise preliminar.

A partir da prévia discriminação dos modelos efetuada, procedeu-se à simulação do modelo completo do reator utilizando o modelo cinético 2, levando em consideração as dimensões da escala laboratorial do processo OCM e as condições operacionais delineadas na condição 6 do planejamento experimental. O objetivo era avaliar a capacidade do modelo completo em realizar estimativas precisas dos dados experimentais de temperatura da saída do reator, mediante as condições experimentais reproduzidas na unidade piloto.

Os valores dos parâmetros  $U_1$  e  $U_2$  empregados no modelo foram os mesmos estimados para o experimento delineado no planejamento, e o modelo completo foi submetido a avaliação em cada uma das cinco temperaturas de forno empregadas no procedimento experimental. Os perfis axiais estacionários de temperatura obtidos nas simulações do modelo completo para cada nível de temperatura do forno são apresentados na Figura 9.16. Os resultados referentes à temperatura de saída previstos pelo modelo, juntamente com os dados experimentais correspondentes, estão dispostos na Tabela 9.9.

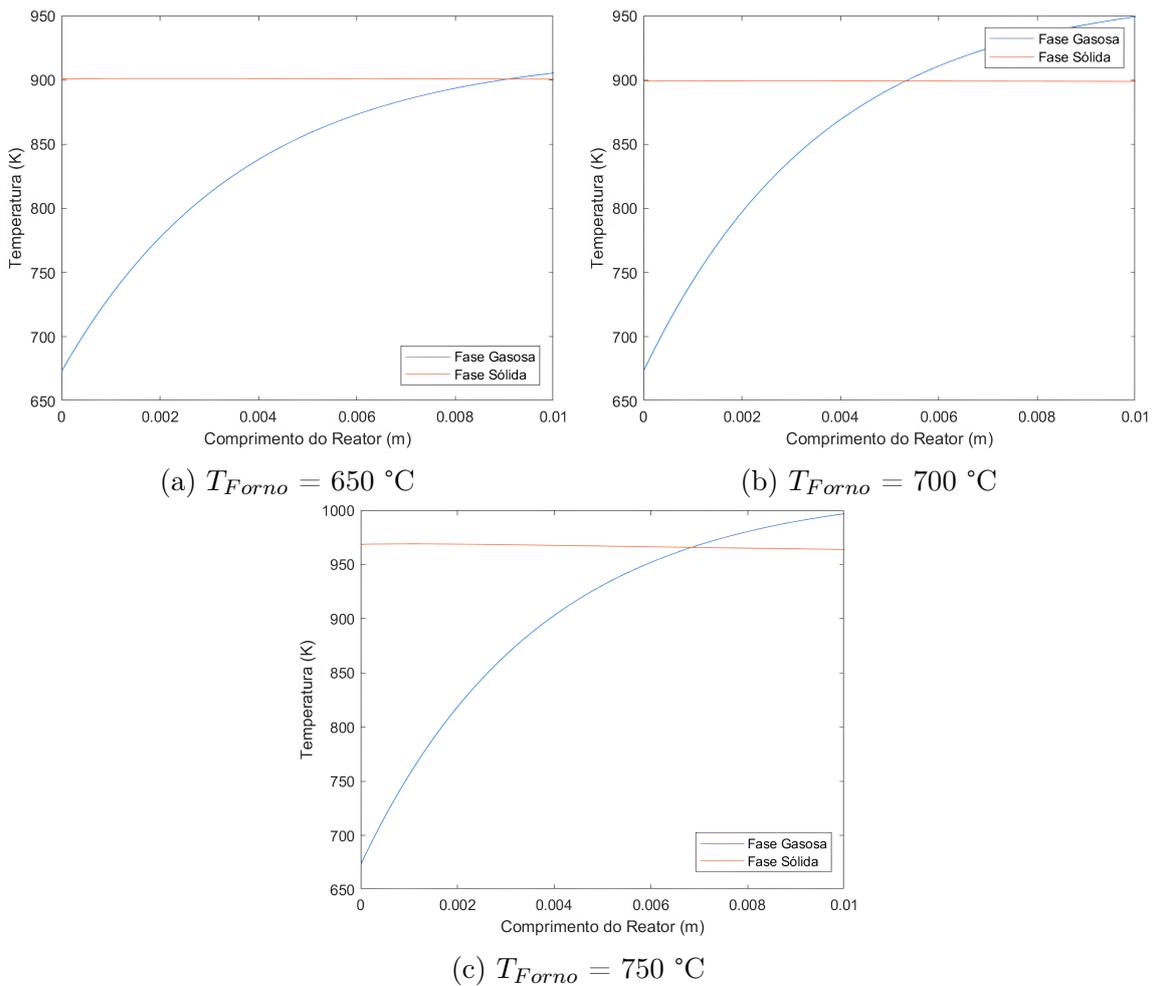


Figura 9.16: Perfis Axiais de Temperatura na Modelagem Completa do Modelo Cinético 2 em Escala Laboratorial em Distintas Temperaturas de Forno.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 9.9: Dados de Temperatura de Saída preditas pelo Modelo Completo em Escala Laboratorial usando o Modelo Cinético 2.

Temperatura do Forno (°C)	Experimental (°C)	Modelo (°C)	Erro Relativo (%)
650	629,38	632,26	0,46
700	679,61	676,04	0,53
750	727,85	723,67	0,57

Na simulação da unidade piloto sob as temperaturas de forno de 800 °C e 850 °C, tal como na simulação da modelagem completa utilizando o modelo cinético 1 na condição inicial 2, não resultaram em uma solução numérica dentro do intervalo de tempo de integração selecionado. Esta ocorrência está possivelmente relacionada à evidência experimental de que o catalisador entra em ignição nessa faixa de temperatura, um fenômeno que, presumivelmente, não foi abordado na elaboração do modelo cinético presente na literatura, visto que o próprio trabalho não informa a ocorrência de histerese. Isso pode ser atribuído à possibilidade de o material catalítico empregado no modelo cinético não apresentar histerese, ou as condições operacionais utilizadas na estimação de parâmetros cinéticos não permitirem a existência desse fenômeno.

Na prática, isso implica que, embora os dados da Tabela 9.9 sejam altamente significativos em relação aos dados experimentais antes da ignição do catalisador, o modelo cinético acoplado não é absolutamente confiável para prever a condição de operação do equipamento após a ignição do catalisador no reator laboratorial. Isso prejudica na sua utilização ao modelar com base na condição de operação autotérmica, que ocorre após a ignição. Portanto, é crucial dispor de dados experimentais das medidas de composição na saída do reator, seja em escala laboratorial ou industrial, para que a cinética do processo OCM possa ser adequadamente descrita para o catalisador utilizado na operação do reator. É essencial que todos os fenômenos de ignição e histerese sejam devidamente capturados para uma descrição mais precisa do processo químico em andamento.

# Capítulo 10

## Conclusão e Perspectivas Futuras

Neste trabalho, foi desenvolvido um modelo térmico simplificado para o sistema de acoplamento oxidativo de metano (OCM) em escala de bancada. A partir de dados experimentais de temperatura do leito e da saída do reator em escala piloto, confirmou-se que a modelagem térmica do processo OCM abrange duas fases (sólida e gasosa), evidenciado pelo ajuste das previsões do modelo aos dados experimentais da temperatura da fase gasosa.

O modelo térmico simplificado foi obtido a partir do balanço de energia do reator PFR para cada fase e é governado por quatro parâmetros:  $A$ ,  $B$ ,  $U_1$  e  $U_2$ . O parâmetro  $A$  reflete as variações térmicas resultantes da exotermia do processo de OCM, influenciado pelas variações de entalpia e pelos fatores pré-exponenciais das reações envolvidas no mecanismo cinético. O parâmetro  $B$  reflete as variações térmicas resultantes da exotermia do processo de OCM, derivadas das energias de ativação das reações contidas na rota química estudada. Os dois últimos parâmetros representam a variação da temperatura na fase gasosa devido aos efeitos convectivos de troca de calor do forno ( $U_1$ ) e ao catalisador ( $U_2$ ).

Os resultados obtidos a partir do aparato experimental desenvolvido para medir a temperatura estacionária no leito catalítico e na saída do reator foram fundamentais para validar o modelo térmico proposto para o reator OCM, evidenciando a heterogeneidade térmica do sistema OCM. A análise detalhada dos dados experimentais revelou diferenças significativas de temperatura entre as fases sólida e gasosa, proporcionando *insights* valiosos para a compreensão do comportamento térmico do reator. Esse achado é inédito na literatura, uma vez que até o presente momento, não havia registros de trabalhos que demonstrassem a heterogeneidade do sistema OCM por meio da medição direta das temperaturas em cada uma das fases.

Os fenômenos observados, como a ignição abrupta do leito catalítico entre 750 °C e 800 °C e o aumento da diferença de temperatura entre as fases com o aumento da fração mássica de catalisador e da vazão volumétrica, estão alinhados com

os dados disponíveis na literatura, validando ainda mais os resultados obtidos. Estes fenômenos foram explicados pelo aumento da taxa de reação exotérmica e pelos efeitos de retromistura térmica, conforme detalhado na modelagem e nos experimentos realizados.

A estimação dos parâmetros  $A$ ,  $B$ ,  $U_1$  e  $U_2$  do modelo térmico para cada experimento do planejamento experimental proporcionou uma visão clara das interações térmicas e cinéticas no reator. Observou-se que os parâmetros  $A$  e  $B$ , relacionados à exotermia do processo, apresentaram as maiores magnitudes, indicando a preponderância das reações exotérmicas na descrição térmica do sistema. Por outro lado, o parâmetro  $U_1$ , relacionado à transferência de calor convectiva, mostrou-se menos significativo, refletindo a minimização dos efeitos convectivos no aparato experimental utilizado.

Os cenários analisados para diferentes condições de vazão volumétrica e fração mássica de catalisador evidenciaram comportamentos específicos dos parâmetros estimados, como o aumento monotônico de  $A$  e  $B$  com a vazão volumétrica constante e a variação parabólica de  $A$  com a fração mássica de catalisador. Estes comportamentos são consistentes com as teorias cinéticas e de transferência de calor presentes na literatura.

Para simular o modelo térmico simplificado em uma escala industrial operando de forma adiabática, realizou-se uma análise detalhada dos parâmetros. Inicialmente, os parâmetros  $A$  e  $B$  foram mantidos iguais aos da escala laboratorial, considerando a estabilidade do sistema reacional entre escalas, enquanto o valor de  $U_2$  foi ajustado proporcionalmente à área específica dos catalisadores, que varia entre escalas. Com base no design de catalisador esperado para o processo industrial e nas correlações apropriadas, a área específica do catalisador industrial revelou-se cerca de 40,2 vezes menor que a do catalisador de laboratório, resultando em um parâmetro  $U_2$  no modelo industrial 40,2 vezes menor que na escala laboratorial. Dessa forma, obteve-se uma estimativa inicial dos parâmetros para o modelo em escala industrial para todas as condições experimentais do planejamento experimental.

A simulação do reator industrial adiabático utilizando o ambiente de simulação *Gekko* indicou que quase metade dos experimentos sofreriam ignição do leito na escala industrial e que seis dos nove experimentos apresentaram multiplicidade de estados estacionários. Alguns experimentos revelaram temperaturas significativamente elevadas da fase gasosa e sólida devido à cinética incompleta na modelagem. No entanto, nos cenários reais, o equilíbrio químico e as limitações termodinâmicas estabilizariam a temperatura do leito em valores muito menores do que os simulados. Além disso, as simulações mostraram que o parâmetro  $U_2$  é um parâmetro de bifurcação do sistema.

Ao identificar  $U_2$  como o parâmetro de continuidade do sistema, conduziu-se um estudo de bifurcação utilizando os parâmetros inicialmente estimados para as simulações. Isso resultou em uma equação em função da temperatura do leito, cujas soluções numéricas indicaram histerese em sete dos nove experimentos analisados. As análises do diagrama de bifurcação revelaram uma condição crítica determinada pelo parâmetro  $U_2$  crítico, que é função dos parâmetros A e B do modelo, evidenciando a existência de um critério de multiplicidade baseado na comparação do parâmetro  $U_2$  estimado com o seu valor crítico. Esse critério de multiplicidade foi consistente com os valores dos parâmetros estimados na escala laboratorial, comprovado pelo resultado experimental de histerese em um dos experimentos do planejamento.

A partir de um projeto do reator industrial e de uma revisão extensa da literatura, foram estimados os parâmetros industriais. A análise revelou que três parâmetros (B,  $U_1$  e  $U_2$ ) estavam dentro do mesmo intervalo que os estimados na escala laboratorial. No entanto, o parâmetro A mostrou uma discrepância significativa, evidenciando a limitação da modelagem cinética utilizada. Além disso, a análise da razão  $L/u_z$  indicou valores semelhantes entre as escalas, sugerindo que os parâmetros em escala laboratorial teriam valores próximos aos estimados na escala industrial, reforçando a limitação do modelo cinético utilizado. Por fim, foi destacado que mudanças no design do catalisador afetam significativamente o valor do parâmetro  $U_2$ , o que pode influenciar na condição de multiplicidade do sistema e, conseqüentemente, na histerese do sistema.

Por último, foi realizada a modelagem completa do reator, associando os balanços de massa aos de energia derivados do modelo térmico simplificado. Isso permitiu a comparação e a avaliação da influência de diferentes modelos cinéticos no modelo matemático, bem como a adoção de condições iniciais distintas para a simulação. Os resultados revelaram a existência de multiplicidade de estados estacionários e a viabilidade de operação autotérmica, além de permitir a discriminação entre os modelos cinéticos. O modelo de Daneshpayeh e colaboradores se mostrou o mais adequado para a previsão do problema estudado. Observou-se também que a quantidade de constantes cinéticas e a complexidade das equações de taxa utilizadas afetam diretamente o tempo necessário para a simulação.

No entanto, ao utilizar a modelagem completa com o melhor modelo cinético nas condições laboratoriais para a previsão dos dados de temperatura de saída obtidos no experimento 6 do procedimento experimental, observou-se que antes da temperatura de ignição o modelo apresentava resultados consistentes aos dados experimentais, e após a temperatura de ignição o modelo não apresentou solução numérica para as condições analisadas. Isso evidencia a necessidade de realizar análises composicionais detalhadas nos experimentos para a elaboração de um modelo ciné-

tico apropriado para a operação do reator com o catalisador utilizado, especialmente nas regiões onde ocorrem a ignição e a histerese do sistema.

Apesar dos resultados obtidos mostrarem a viabilidade da operação auto-térmica do reator de OCM catalisado por  $\text{Mn-Na}_2\text{WO}_4/\text{SiO}_2$ , existem perspectivas futuras para aprofundar a compreensão do processo de acoplamento oxidativo de metano. Uma delas é a análise da composição no caminho de retorno do processo de histerese para confirmar a produção de eteno nessas condições. Além disso, propõe-se a expansão da modelagem térmica com um modelo cinético detalhado para melhor compreensão do sistema estudado. Também é relevante explorar o processo catalítico em novas formulações de catalisadores, buscando encontrar catalisadores nos quais o processo de autoignição ocorra em temperaturas mais baixas, o que poderia melhorar ainda mais a viabilidade técnico-econômica do processo.

# Referências Bibliográficas

- [1] COUNCIL, N. R. *Polymer Science and Engineering: The Shifting Research Frontiers*. Washington, DC, The National Academies Press, 1994.
- [2] ALSHAMMARI, A., KALEVARU, V. N., BAGABAS, A., et al. “Production of ethylene and its commercial importance in the global market”. In: *Petrochemical catalyst materials, processes, and emerging technologies*, IGI Global, pp. 82–115, Pennsylvania, 2016.
- [3] ALKATHIRI, R., ALSHAMRANI, A., WAZEER, I., et al. “Optimization of the Oxidative Coupling of Methane Process for Ethylene Production”, *Processes*, v. 10, n. 6, pp. 1085, 2022.
- [4] PRECEDENCE RESEARCH. “Ethylene Market Size To Surpass Around USD 228.69 Billion By 2032”. Disponível em: <https://www.precedenceresearch.com/ethylene-market>, Acesso em: 10 de Março de 2024.
- [5] LIU, J., YUE, J., LV, M., et al. “From fundamentals to chemical engineering on oxidative coupling of methane for ethylene production: A review”, *Carbon Resources Conversion*, v. 5, n. 1, pp. 1–14, 2022.
- [6] VANDEWALLE, L. A., VAN DE VIJVER, R., VAN GEEM, K. M., et al. “The role of mass and heat transfer in the design of novel reactors for oxidative coupling of methane”, *Chemical Engineering Science*, v. 198, pp. 268–289, 2019.
- [7] HULEA, V. “Toward platform chemicals from bio-based ethylene: heterogeneous catalysts and processes”, *ACS Catalysis*, v. 8, n. 4, pp. 3263–3279, 2018.
- [8] DONG, W., ZHANG, W., DU, E., et al. “The UAE consensus: “Beginning of the End” of the fossil fuel era”, *iEnergy*, v. 3, n. 1, pp. 1–5, 2024.
- [9] ARORA, P. “COP28: ambitions, realities, and future”, *Environmental Sustainability*, pp. 1–7, 2024.

- [10] KELLER, G., BHASIN, M. “Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 73, n. 1, pp. 9–19, 1982.
- [11] CHAWLA, J., SCHARDT, S., ANGELI, S., et al. “Oxidative Coupling of Methane over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at High Temperature: Multiscale Modeling of the Catalytic Monolith”, *Catalysts*, v. 12, n. 2, pp. 189, 2022.
- [12] DA ROS, S., BARBALHO FONTOURA, T., SCHWAAB, M., et al. “Oxidative Coupling of Methane for Ethylene Production: Reviewing Kinetic Modeling Approaches, Thermodynamics and Catalysts”, *Processes*, v. 9, n. 12, pp. 2196, 2021.
- [13] KARAKAYA, C., ZHU, H., ZOHOUR, B., et al. “Detailed reaction mechanisms for the oxidative coupling of methane over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> nanofiber fabric catalysts”, *ChemCatChem*, v. 9, n. 24, pp. 4538–4551, 2017.
- [14] YU, Y., LUNDIN, S.-T. B., OBATA, K., et al. “Improved Homogeneous–Heterogeneous Kinetic Mechanism Using a Langmuir–Hinshelwood–Based Microkinetic Model for High-Pressure Oxidative Coupling of Methane”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 62, n. 14, pp. 5826–5838, 2023.
- [15] SIAKAVELAS, G. I., CHARISIOU, N. D., ALKHOORI, A., et al. “Oxidative coupling of methane on Li/CeO<sub>2</sub> based catalysts: Investigation of the effect of Mg- and La-doping of the CeO<sub>2</sub> support”, *Molecular catalysis*, v. 520, pp. 112157, 2022.
- [16] AMIN, N. A. S., PHENG, S. E. “Influence of process variables and optimization of ethylene yield in oxidative coupling of methane over Li/MgO catalyst”, *Chemical Engineering Journal*, v. 116, n. 3, pp. 187–195, 2006.
- [17] GALADIMA, A., MURAZA, O. “Revisiting the oxidative coupling of methane to ethylene in the golden period of shale gas: A review”, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 37, pp. 1–13, 2016.
- [18] CRUELLAS, A., MELCHIORI, T., GALLUCCI, F., et al. “Oxidative coupling of methane: a comparison of different reactor configurations”, *Energy Technology*, v. 8, n. 8, pp. 1900148, 2020.
- [19] ORTIZ-BRAVO, C. A., CHAGAS, C. A., TONIOLO, F. S. “Oxidative coupling of methane (OCM): An overview of the challenges and opportunities for developing new technologies”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 96, pp. 104254, 2021.

- [20] PENTEADO, A. T., KIM, M., GODINI, H. R., et al. “Techno-economic evaluation of a biogas-based oxidative coupling of methane process for ethylene production”, *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, v. 12, pp. 598–618, 2018.
- [21] TEIXEIRA PENTEADO, A., LOVATO, G., PÉREZ ORTIZ, A., et al. “Economic potential of bio-ethylene production via oxidative coupling of methane in biogas from anaerobic digestion of industrial effluents”, *Processes*, v. 9, n. 9, pp. 1613, 2021.
- [22] AL-SAHHAHAF, T., ELKILANI, A., FAHIM, M. *Introdução ao refino de petróleo*. Rio de Janeiro, Elsevier Brasil, 2011.
- [23] SADRAMELI, S. “Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review”, *Fuel*, v. 140, pp. 102–115, 2015.
- [24] FAKHROLESLAM, M., SADRAMELI, S. M. “Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins; a state-of-the-art review III: Process modeling and simulation”, *Fuel*, v. 252, pp. 553–566, 2019.
- [25] LIU, Z., HO LI, J. P., VOVK, E., et al. “Online kinetics study of oxidative coupling of methane over La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for methane activation: what is behind the distinguished light-off temperatures?” *ACS Catalysis*, v. 8, n. 12, pp. 11761–11772, 2018.
- [26] DAMASCENO, S., TRINDADE, F. J., FONSECA, F. C., et al. “Oxidative coupling of methane in chemical looping design”, *Fuel Processing Technology*, v. 231, pp. 107255, 2022.
- [27] LEE, M. R., PARK, M.-J., JEON, W., et al. “A kinetic model for the oxidative coupling of methane over Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Mn/SiO<sub>2</sub>”, *Fuel processing technology*, v. 96, pp. 175–182, 2012.
- [28] CHEN, L., PANNALA, S., BROEKHUIS, R., et al. “Three-dimensional CFD simulation of pattern formation in a shallow packed-bed reactor for oxidative coupling of methane”, *Chemical Engineering Journal*, v. 400, pp. 125979, 2020.
- [29] PIRRO, L., OBRADOVIC, A., VANDEGEHUCHTE, B. D., et al. “Model-based catalyst selection for the oxidative coupling of methane in an adiabatic fixed-bed reactor”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 57, n. 48, pp. 16295–16307, 2018.

- [30] PEREZ ORTIZ, A., PENTEADO, A., KARSTEN, T., et al. “Autothermal Oxidative Coupling of Methane: Steady-State Multiplicity over Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> at Mini-Plant Scale”, *Chemie Ingenieur Technik*, v. 94, n. 5, pp. 791–795, 2022.
- [31] GAMBO, Y., JALIL, A., TRIWAHYONO, S., et al. “Recent advances and future prospect in catalysts for oxidative coupling of methane to ethylene: A review”, *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 59, pp. 218–229, 2018.
- [32] DENG, J., CHEN, P., XIA, S., et al. “Advances in oxidative coupling of methane”, *Atmosphere*, v. 14, n. 10, pp. 1538, 2023.
- [33] KARAKAYA, C., ZHU, H., LOEBICK, C., et al. “A detailed reaction mechanism for oxidative coupling of methane over Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for non-isothermal conditions”, *Catalysis Today*, v. 312, pp. 10–22, 2018.
- [34] PETROV, R., RESHETNIKOV, S., IVANOVA, Y. “Study of the oxidative methane coupling over SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: Experiment and kinetic modeling”, *Fuel Processing Technology*, v. 213, pp. 106667, 2021.
- [35] TAKANABE, K., IGLESIA, E. “Mechanistic aspects and reaction pathways for oxidative coupling of methane on Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts”, *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, n. 23, pp. 10131–10145, 2009.
- [36] ORTIZ-BRAVO, C. A., FIGUEROA, S. J., PORTELA, R., et al. “Elucidating the structure of the W and Mn sites on the Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidative coupling of methane (OCM) at real reaction temperatures”, *Journal of Catalysis*, v. 408, pp. 423–435, 2022.
- [37] WANG, J., YOU, J., WANG, M., et al. “In-situ high-temperature Raman spectroscopic studies of the vibrational characteristics and microstructure evolution of sodium tungstate dihydrate crystal during heating and melting”, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 49, n. 10, pp. 1693–1705, 2018.
- [38] LIMA, C. L., SARAIVA, G., FREIRE, P., et al. “Temperature-induced phase transformations in Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> crystals”, *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 42, n. 4, pp. 799–802, 2011.
- [39] WERNY, M. J., WANG, Y., GIRGSDIES, F., et al. “Fluctuating storage of the active phase in a Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for the oxidative coupling of methane”, *Angewandte Chemie International Edition*, v. 59, n. 35, pp. 14921–14926, 2020.

- [40] KIANI, D., SOURAV, S., BALTRUSAITIS, J., et al. “Oxidative coupling of methane (OCM) by SiO<sub>2</sub>-supported tungsten oxide catalysts promoted with Mn and Na”, *ACS Catalysis*, v. 9, n. 7, pp. 5912–5928, 2019.
- [41] MURTHY, P. R., LIU, Y., WU, G., et al. “Oxidative coupling of methane: Perspective for high-value C<sub>2</sub> chemicals”, *Crystals*, v. 11, n. 9, pp. 1011, 2021.
- [42] KARAKAYA, C., KEE, R. J. “Progress in the direct catalytic conversion of methane to fuels and chemicals”, *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 55, pp. 60–97, 2016.
- [43] FARRELL, B. L., IGENEGBAI, V. O., LINIC, S. “A viewpoint on direct methane conversion to ethane and ethylene using oxidative coupling on solid catalysts”. 2016.
- [44] ASEEM, A., JEBA, G. G., CONATO, M. T., et al. “Oxidative coupling of methane over mixed metal oxide catalysts: Steady state multiplicity and catalyst durability”, *Chemical Engineering Journal*, v. 331, pp. 132–143, 2018.
- [45] LOMONOSOV, V., GORDIENKO, Y. A., SINEV, M. Y. “Kinetics of the oxidative coupling of methane in the presence of model catalysts”, *Kinetics and Catalysis*, v. 54, n. 4, pp. 451–462, 2013.
- [46] ISHIKAWA, A., TATEYAMA, Y. “A first-principles microkinetics for homogeneous–heterogeneous reactions: application to oxidative coupling of methane catalyzed by magnesium oxide”, *ACS Catalysis*, v. 11, n. 5, pp. 2691–2700, 2021.
- [47] TEZCAN, I., AVCI, A. K. “Parametric investigation of oxidative coupling of methane in a heat-exchange integrated microchannel reactor”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, v. 90, n. 10, pp. 1827–1838, 2015.
- [48] NGUYEN, T. N., NHAT, T. T. P., TAKIMOTO, K., et al. “High-throughput experimentation and catalyst informatics for oxidative coupling of methane”, *Acs Catalysis*, v. 10, n. 2, pp. 921–932, 2019.
- [49] KANEDA, R., PALOMO, J., HU, L., et al. “Oxidative coupling of methane under microwave: core–shell catalysts for selective C<sub>2</sub> production and homogeneous temperature control”, *Catalysis Science & Technology*, v. 13, n. 19, pp. 5757–5766, 2023.

- [50] CHO, S., LEE, H., LIN, Y., et al. “Products of catalytic oxidative coupling of methane to improve thermal efficiency in natural gas engines”, *Energy Conversion and Management*, v. 268, pp. 116030, 2022.
- [51] LUNSFORD, J. H. “Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century”, *Catalysis today*, v. 63, n. 2-4, pp. 165–174, 2000.
- [52] REYES, S. C., IGLESIA, E., KELKAR, C. “Kinetic-transport models of bimodal reaction sequences—I. Homogeneous and heterogeneous pathways in oxidative coupling of methane”, *Chemical engineering science*, v. 48, n. 14, pp. 2643–2661, 1993.
- [53] SAN SU, Y., YING, J. Y., GREEN JR, W. H. “Upper bound on the yield for oxidative coupling of methane”, *Journal of Catalysis*, v. 218, n. 2, pp. 321–333, 2003.
- [54] WANG, H., YANG, C., SHAO, C., et al. “A Homogeneous-Heterogeneous Kinetic Study of Oxidative Coupling of Methane (OCM) on La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub> Catalyst”, *ChemCatChem*, v. 14, n. 23, pp. e202200927, 2022.
- [55] SARKAR, B., WEST, D. H., BALAKOTAIAH, V. “Bifurcation analysis of oxidative coupling of methane in monolith, gauze or wire-mesh reactors”, *Catalysis Today*, v. 383, pp. 93–109, 2022.
- [56] ZAVYALOVA, U., HOLENA, M., SCHLÖGL, R., et al. “Statistical analysis of past catalytic data on oxidative methane coupling for new insights into the composition of high-performance catalysts”, *ChemCatChem*, v. 3, n. 12, pp. 1935–1947, 2011.
- [57] PALERMO, A., VAZQUEZ, J. P. H., LEE, A. F., et al. “Critical influence of the amorphous silica-to-cristobalite phase transition on the performance of Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts for the oxidative coupling of methane”, *Journal of Catalysis*, v. 177, n. 2, pp. 259–266, 1998.
- [58] JODAIAN, V., MIRZAEI, M. “Ce-promoted Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> catalysts for the oxidative coupling of methane”, *Inorganic Chemistry Communications*, v. 100, pp. 97–100, 2019.
- [59] SIM, Y., YANG, I., KWON, D., et al. “Preparation of LaAlO<sub>3</sub> perovskite catalysts by simple solid-state method for oxidative coupling of methane”, *Catalysis Today*, v. 352, pp. 134–139, 2020.

- [60] LIM, S., CHOI, J.-W., SUH, D. J., et al. “Combined experimental and density functional theory (DFT) studies on the catalyst design for the oxidative coupling of methane”, *Journal of catalysis*, v. 375, pp. 478–492, 2019.
- [61] MATSUMOTO, T., SAITO, M., ISHIKAWA, S., et al. “High catalytic activity of crystalline lithium calcium silicate for oxidative coupling of methane originated from crystallographic joint effects of multiple cations”, *Chem-CatChem*, v. 12, n. 7, pp. 1968–1972, 2020.
- [62] XU, J., PENG, L., FANG, X., et al. “Developing reactive catalysts for low temperature oxidative coupling of methane: On the factors deciding the reaction performance of  $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  with different rare earth A sites”, *Applied Catalysis A: General*, v. 552, pp. 117–128, 2018.
- [63] CHOUDHARY, V. R., RANE, V. H., GADRE, R. “Influence of precursors used in preparation of MgO on its surface properties and catalytic activity in oxidative coupling of methane”, *Journal of Catalysis*, v. 145, n. 2, pp. 300–311, 1994.
- [64] TRAYKOVA, M., DAVIDOVA, N., TSAIH, J.-S., et al. “Oxidative coupling of methane—the transition from reaction to transport control over  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{MgO}$  catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v. 169, n. 2, pp. 237–247, 1998.
- [65] LITAWA, B., MICHORCZYK, P., OGONOWSKI, J. “Influence of Co on the Catalytic Performance Of  $\text{LaO}/\text{CeO}$  and  $\text{CaO}/\text{CeO}$  Catalysts in the Oxidative Coupling of Methane”, *Polish Journal of Chemical Technology*, v. 15, n. 1, pp. 22–26, 2013.
- [66] OBRADOVIĆ, A., THYBAUT, J. W., MARIN, G. B. “Oxidative coupling of methane: opportunities for microkinetic model-assisted process implementations”, *Chemical Engineering & Technology*, v. 39, n. 11, pp. 1996–2010, 2016.
- [67] THYBAUT, J. W., MARIN, G. B., MIRODATOS, C., et al. “A novel technology for natural gas conversion by means of integrated oxidative coupling and dry reforming of methane”, *Chemie Ingenieur Technik*, v. 86, n. 11, pp. 1855–1870, 2014.
- [68] REN, S., QIN, S., ZHU, J., et al. “New Co-  $\text{La}/\text{SiO}_2$  Catalyst for the Simultaneous Production of  $\text{C}_2\text{H}_4$  and Syngas from  $\text{CH}_4$  with  $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{Mn}/\text{SiO}_2$ ”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 49, n. 5, pp. 2078–2083, 2010.

- [69] GODINI, H. R., XIAO, S., JAŠO, S., et al. “Techno-economic analysis of integrating the methane oxidative coupling and methane reforming processes”, *Fuel processing technology*, v. 106, pp. 684–694, 2013.
- [70] HEPBURN, C., ADLEN, E., BEDDINGTON, J., et al. “The technological and economic prospects for CO<sub>2</sub> utilization and removal”, *Nature*, v. 575, n. 7781, pp. 87–97, 2019.
- [71] ENGİNTEPE, E., AKIN, A. N. “Promising La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanocatalysts for Low-Temperature Oxidative Coupling of Methane Reaction: A Short Review”, *Kocaeli Journal of Science and Engineering*, v. 5, n. 1, pp. 63–72, 2022. doi: 10.34088/kjose.796854.
- [72] TIEMERSMA, T., TUINIER, M., GALLUCCI, F., et al. “A kinetics study for the oxidative coupling of methane on a Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst”, *Applied Catalysis A: General*, v. 433, pp. 96–108, 2012.
- [73] STANSCH, Z., MLECZKO, L., BAERNS, M. “Comprehensive kinetics of oxidative coupling of methane over the La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO catalyst”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 36, n. 7, pp. 2568–2579, 1997.
- [74] EDGAR, T. F., HIMMELBLAU, D. M., LASDON, L. S. *Optimization of chemical processes*. 1 ed. New York, McGraw-Hill, 2001.
- [75] GHIASI, M., MALEKZADEH, A., HOSEINI, S., et al. “Kinetic study of oxidative coupling of methane over Mn and/or W promoted Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts”, *Journal of natural gas chemistry*, v. 20, n. 4, pp. 428–434, 2011.
- [76] DANESHAYEH, M., KHODADADI, A., MOSTOUFI, N., et al. “Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst”, *Fuel Processing Technology*, v. 90, n. 3, pp. 403–410, 2009.
- [77] SOHRABI, M., DABIR, B., ESKANDARI, A., et al. “Some aspects of kinetics and mechanism of the oxidative coupling of methane”, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, v. 67, n. 1, pp. 15–20, 1996.
- [78] LACOMBE, S., DURJANOVA, Z., MLECZKO, L., et al. “Kinetic modelling of the oxidative coupling of methane over lanthanum oxide in connection with mechanistic studies”, *Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, v. 18, n. 3, pp. 216–223, 1995.

- [79] OLSBYE, U., DESGRANDCHAMPS, G., JENS, K.-J., et al. “A kinetic study of the oxidative coupling of methane over a BaCO<sub>3</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>n</sub> (CO<sub>3</sub>)<sub>3-n</sub> catalyst”, *Preprints-American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry*, v. 37, n. 1, pp. 180–187, 1992.
- [80] SUN, J., THYBAUT, J. W., MARIN, G. B. “Microkinetics of methane oxidative coupling”, *Catalysis Today*, v. 137, n. 1, pp. 90–102, 2008.
- [81] COUWENBERG, P. M., CHEN, Q., MARIN, G. B. “Irreducible mass-transport limitations during a heterogeneously catalyzed gas-phase chain reaction: oxidative coupling of methane”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 35, n. 2, pp. 415–421, 1996.
- [82] COUWENBERG, P. M., CHEN, Q., MARIN, G. B. “Kinetics of a gas-phase chain reaction catalyzed by a solid: The oxidative coupling of methane over Li/MgO-based catalysts”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 35, n. 11, pp. 3999–4011, 1996.
- [83] ROSENBROCK, H. “An automatic method for finding the greatest or least value of a function”, *The computer journal*, v. 3, n. 3, pp. 175–184, 1960.
- [84] ROWEIS, S. “Levenberg-marquardt optimization”, *Notes, University Of Toronto*, v. 52, 1996.
- [85] THYBAUT, J. W., SUN, J., OLIVIER, L., et al. “Catalyst design based on microkinetic models: Oxidative coupling of methane”, *Catalysis today*, v. 159, n. 1, pp. 29–36, 2011.
- [86] KEE, R. J., RUPLEY, F. M., MILLER, J. A. *The Chemkin thermodynamic data base*. Relatório técnico, Sandia National Lab.(SNL-CA), Livermore, CA (United States), 1990.
- [87] KECHAGIOPOULOS, P. N., THYBAUT, J. W., MARIN, G. B. “Oxidative coupling of methane: a microkinetic model accounting for intraparticle surface-intermediates concentration profiles”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 53, n. 5, pp. 1825–1840, 2014.
- [88] VATANI, A., JABBARI, E., ASKARIEH, M., et al. “Kinetic modeling of oxidative coupling of methane over Li/MgO catalyst by genetic algorithm”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 20, pp. 347–356, 2014.
- [89] KATOCH, S., CHAUHAN, S. S., KUMAR, V. “A review on genetic algorithm: past, present, and future”, *Multimedia tools and applications*, v. 80, pp. 8091–8126, 2021.

- [90] ZHONG, W., TIAN, Z. “Application of genetic algorithm in chemical reaction kinetics”, *Applied Mechanics and Materials*, v. 79, pp. 71–76, 2011.
- [91] CHIPPERFIELD, A., FLEMING, P., POHLHEIM, H., et al. “A genetic algorithm toolbox for MATLAB”. In: *Proceedings of the International Conference on Systems Engineering*, pp. 200–207, 1994.
- [92] FARSI, A., GHADER, S., MORADI, A., et al. “A simple kinetic model for oxidative coupling of methane over La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> nanocatalyst”, *Journal of natural gas chemistry*, v. 20, n. 3, pp. 325–333, 2011.
- [93] LENGYEL, I., WEST, D. H. “Numerical bifurcation analysis of large-scale detailed kinetics mechanisms”, *Current Opinion in Chemical Engineering*, v. 21, pp. 41–47, 2018.
- [94] SCHWAAB, M., LEMOS, L. P., PINTO, J. C. “Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 2: Problems involving multiple reparameterizations”, *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 11, pp. 2895–2906, 2008.
- [95] DA ROS, S., SCHWAAB, M., PINTO, J. C. “Parameter Estimation and Statistical Methods”, *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, 2017.
- [96] LIU, H., WANG, X., YANG, D., et al. “Scale up and stability test for oxidative coupling of methane over Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>-Mn/SiO<sub>2</sub> catalyst in a 200 ml fixed-bed reactor”, *Journal of Natural Gas Chemistry*, v. 17, n. 1, pp. 59–63, 2008.
- [97] BERNARDO, P., DRIOLI, E., GOLEMME, G. “Membrane gas separation: a review/state of the art”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 48, n. 10, pp. 4638–4663, 2009.
- [98] ALTURKISTANI, S., WANG, H., GAUTAM, R., et al. “Importance of Process Variables and Their Optimization for Oxidative Coupling of Methane (OCM)”, *ACS omega*, v. 8, n. 23, pp. 21223–21236, 2023.
- [99] YU, Y., OBATA, K., MOVICK, W. J., et al. “High-Pressure oxidative coupling of methane on alkali metal catalyst—Microkinetic analysis and operando thermal visualization”, *Journal of Catalysis*, p. 115414, 2024.
- [100] QUEIROZ, J. V. M. D. *Reação modelo na determinação de acidez e basicidade de catalisadores heterogêneos*. Trabalho de conclusão de curso (bachare-

lado em engenharia química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2022.

- [101] FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B., DE WILDE, J. *Chemical reactor analysis and design*, v. 2. New York, Wiley New York, 1990.
- [102] MEARS, D. E. “Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors”, *Journal of Catalysis*, v. 20, n. 2, pp. 127–131, 1971.
- [103] WEISZ, P., PRATER, C. “Interpretation of measurements in experimental catalysis”. In: *Advances in catalysis*, v. 6, Elsevier, pp. 143–196, New York, 1954.
- [104] MEARS, D. E. “Tests for transport limitations in experimental catalytic reactors”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 10, n. 4, pp. 541–547, 1971.
- [105] MELO JR, P., PINTO, J. D. S. “Introdução à Modelagem Matemática e Dinâmica Não Linear de Processos Químicos”, *Rio de Janeiro, RJ: COPPE-UFRJ*, 2008.
- [106] KATSUHIKO, O. *Modern Control Engineering*. 5 ed. New York, Prentice Hall, 2010.
- [107] AGACHI, P. S., CRISTEA, M. V., MAKHURA, E. P. *Basic Process Engineering Control*. 2 ed. Berlin, Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2020.
- [108] DA SILVA, D. J. “Dinâmica não-linear e reagente limitante: um exemplo de bifurcação transcítica”, *Química Nova*, v. 37, pp. 748–752, 2014.
- [109] DANKO, M., FRUTIGER, J., JELEMENSKÝ, L., et al. “Monte Carlo Based Framework to Support HAZOP Study”. In: *27th European Symposium on Computer Aided Process Engineering*, pp. 2233–2238. Elsevier, 2017.
- [110] CONSTALES, D., YABLONSKY, G. S., D’HOOGHE, D. R., et al. “Chapter 7 - Stability of Chemical Reaction Systems”. In: Constales, D., Yablonsky, G. S., D’hooge, D. R., et al. (Eds.), *Advanced Data Analysis & Modelling in Chemical Engineering*, Elsevier, pp. 221–265, Amsterdam, 2017.
- [111] LUSS, D. “Steady State Multiplicity of Chemically Reacting Systems”. In: *Modelling of Chemical Reaction Systems: Proceedings of an International Workshop, Heidelberg, Fed. Rep. of Germany, September 1–5, 1980*, pp. 305–311. Springer, 1981.

- [112] BALAKOTAIAH, V., SUN, Z., RATNAKAR, R. “Ignition–extinction analysis of catalytic reactor models”, *Reviews in Chemical Engineering*, v. 38, n. 7, pp. 737–768, 2022.
- [113] FONTANA, É. “Métodos matemáticos aplicados à Engenharia Química I”, *Paraná, UFPR*, 2020.
- [114] MEIJER, H. G., DERCOLE, F., OLDEMAN, B. E., et al. “Numerical Bifurcation Analysis.” 2009.
- [115] SEYDEL, R. *Practical bifurcation and stability analysis*, v. 5. New York, Springer Science & Business Media, 2009.
- [116] SHAN, R., LU, T. “A Bifurcation Analysis for Limit Flame Phenomena”. In: *8th US National Combustion Meeting*, 2013.
- [117] SEYDEL, R. *Practical bifurcation and stability analysis*, v. 5. New York, Springer Science & Business Media, 2009.
- [118] LAW, C. *Combustion physics*. United Kingdom, Cambridge University Press, 2006.
- [119] ZHAO, Y., WANG, Y., SHI, J. “Exact multiplicity of solutions and S-shaped bifurcation curve for a class of semilinear elliptic equations”, *Journal of mathematical analysis and applications*, v. 331, n. 1, pp. 263–278, 2007.
- [120] AL SOUBAIIHI, R. M., SAOUD, K. M., DUTTA, J. “Critical review of low-temperature CO oxidation and hysteresis phenomenon on heterogeneous catalysts”, *Catalysts*, v. 8, n. 12, pp. 660, 2018.
- [121] LEE, J. Y., JEON, W., CHOI, J.-W., et al. “Scaled-up production of C2 hydrocarbons by the oxidative coupling of methane over pelletized Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Mn/SiO<sub>2</sub> catalysts: Observing hot spots for the selective process”, *Fuel*, v. 106, pp. 851–857, 2013.
- [122] NOON, D., ZOHOOR, B., SENKAN, S. “Oxidative coupling of methane with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CeO<sub>2</sub> nanofiber fabrics: A reaction engineering study”, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 18, pp. 406–411, 2014.
- [123] BALAKOTAIAH, V., SUN, Z., GU, T., et al. “Scaling relations for autothermal operation of catalytic reactors”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 60, n. 18, pp. 6565–6582, 2021.

- [124] BALAKOTAIAH, V., SUN, Z., WEST, D. H. “Autothermal reactor design for catalytic partial oxidations”, *Chemical Engineering Journal*, v. 374, pp. 1403–1419, 2019.
- [125] SARSANI, S., WEST, D., LIANG, W., et al. “Autothermal oxidative coupling of methane with ambient feed temperature”, *Chemical Engineering Journal*, v. 328, pp. 484–496, 2017.
- [126] PEREZ ORTIZ, A., PENTEADO, A., KARSTEN, T., et al. “Autothermal Oxidative Coupling of Methane: Steady-State Multiplicity over Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> at Mini-Plant Scale”, *Chemie Ingenieur Technik*, v. 94, n. 5, pp. 791–795, 2022.
- [127] SARKAR, B., WEST, D. H., BALAKOTAIAH, V. “Bifurcation analysis of oxidative coupling of methane in monolith, gauze or wire-mesh reactors”, *Catalysis Today*, v. 383, pp. 93–109, 2022.
- [128] SUN, Z., WEST, D. H., GAUTAM, P., et al. “Scale-up analysis of autothermal operation of methane oxidative coupling with La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO catalyst”, *AIChE Journal*, v. 66, n. 6, pp. e16949, 2020.
- [129] SHAH, M., WEST, D., BALAKOTAIAH, V. “Analysis of temperature patterns in shallow-bed autothermal catalytic reactors”, *Chemical Engineering Journal*, v. 437, pp. 135027, 2022.
- [130] MANUNDAWEE, S., ARPORNWICHANOP, A., ASSABUMRUNGRAT, S., et al. “Two-Dimensional Modeling of the Oxidative Coupling of Methane in a Fixed Bed Reactor: A Comparison among Different Catalysts”, *Engineering Journal*, v. 21, n. 3, pp. 77–99, 2017.
- [131] LAGE, V., ALMEIDA, A., T., F., et al. “Reaction Ignition During the Oxidative Coupling of Methane Over Mn-Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>”, *Personal Communication to be Published*, 2024.
- [132] VALADKHANI, A., SHAHROKHI, M., PISHVAIE, M., et al. “Simulation and experimental studies of methane oxidative coupling reaction in a bench scale fixed bed reactor”, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 35, n. 15, pp. 1418–1426, 2013.
- [133] RIVERA, S., MOLLA, A., PERA, P., et al. “Reactor engineering calculations with a detailed reaction mechanism for the oxidative coupling of methane”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, v. 18, n. 12, pp. 20200138, 2020.

- [134] DAVIS, M. E., DAVIS, R. J. *Fundamentals of chemical reaction engineering*. 2 ed. New York, NY, Dover Publications, 2012.
- [135] DUNN, S. M., CONSTANTINIDES, A., MOGHE, P. V. “Chapter 7 - Dynamic Systems: Ordinary Differential Equations”. In: DUNN, S. M., CONSTANTINIDES, A., MOGHE, P. V. (Eds.), *Numerical Methods in Biomedical Engineering*, Biomedical Engineering, Academic Press, pp. 209–287, Burlington, 2006.
- [136] DE QUEIROZ, J. V. M., OTHERS. “NOVA ABORDAGEM PARA AULAS DE PROGRAMAÇÃO LINEAR A PARTIR DA FERRAMENTA SOLVER MICROSOFT EXCEL EM ENGENHARIA DE PROCESSOS”. In: *ANAIS DO 23° CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA*, Gramado, 2021. Galoá. Disponível em: <<https://proceedings.science/cobeq/cobeq-2021/trabalhos/nova-abordagem-para-aulas-de-programacao-linear-a-partir-da-ferramenta-solver-microsoft-excel-em-engenharia-de-processos>>. Anais eletrônicos.
- [137] ABADIE, J., CARPENTIER, J. “Généralisation de la méthode du gradient réduit de Wolfe au cas de contraintes non-linéaires”. In: *Proceedings IFORS Conference*, pp. 1041–1053, 1965.
- [138] SCHWAAB, M., PINTO, J. C. “Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 10, pp. 2750–2764, 2007.
- [139] PINTO, J. C., SCHWAAB, M. *Análise de Dados Experimentais v. II: Planejamento de Experimentos*. Rio de Janeiro, Editora E-papers, 2011.
- [140] FONTOURA, T. B., DE JESUS, N. J., PINTO, J. C. “Modeling of Oxidative Coupling of Methane for Manufacture of Olefins—Part I: CFD Simulations”, *Processes*, v. 11, n. 8, pp. 2505, 2023.
- [141] MEDFORD, A. J., VOJVODIC, A., HUMMELSHØJ, J. S., et al. “From the Sabatier principle to a predictive theory of transition-metal heterogeneous catalysis”, *Journal of Catalysis*, v. 328, pp. 36–42, 2015.
- [142] DE ABREU PIRES, A. “Conhecendo as Equações Algébrico-Diferenciais”, *Revista de Estudos Universitários-REU*, v. 22, n. 1, pp. 89–94, 1996.
- [143] SOETAERT, K., CASH, J., MAZZIA, F. “Differential Algebraic Equations”. In: *Solving Differential Equations in R*, pp. 81–94, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2012.

- [144] PECANHA, R. *Sistemas Particulados#: Operações unitárias envolvendo partículas e fluídos*, v. 1. Rio de Janeiro, Elsevier Brasil, 2014.
- [145] YU, A. “Discrete element method: An effective way for particle scale research of particulate matter”, *Engineering Computations*, v. 21, n. 2/3/4, pp. 205–214, 2004.
- [146] ALBERTON, A. L., SCHWAAB, M., BITTENCOURT, R. C., et al. “Hybrid Modeling of Methane Reformers. 3. Optimal Geometries of Perforated Catalyst Pellets”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 48, n. 23, pp. 10277–10283, 2009.
- [147] BEAL, L. D., HILL, D. C., MARTIN, R. A., et al. “Gekko optimization suite”, *Processes*, v. 6, n. 8, pp. 106, 2018.
- [148] CELLIER, F. E., KOFMAN, E. “Differential Algebraic Equations”, *Continuous System Simulation*, pp. 253–318, 2006.
- [149] BASHIER, E. B. *Practical Numerical and Scientific Computing with MATLAB® and Python*. Boca Raton, CRC Press, 2020.
- [150] NETO, A. A., SECCHI, A. R., MELO, P. A. “Direct computation of Hopf bifurcation points in differential-algebraic equations”, *Computers & Chemical Engineering*, v. 121, pp. 639–645, 2019.
- [151] RATNAKAR, R. R., BALAKOTIAH, V. “Bifurcation analysis of index infinity DAE parabolic models describing reactors and reacting flows”, *AIChE Journal*, v. 63, n. 1, pp. 295–305, 2017.
- [152] MESSIAS, M., OLIVA, W. M. *Dinamica de hiperinflação: um exemplo de bifurcação de bogdanov-takens*. Tese de Mestrado, Universidade de São Paulo, 1993.
- [153] CRUELLAS, A., HEEZIUS, J., SPALLINA, V., et al. “Oxidative coupling of methane in membrane reactors; a techno-economic assessment”, *Processes*, v. 8, n. 3, pp. 274, 2020.
- [154] SCHWAAB, M., PINTO, J. C. “Optimum reparameterization of power function models”, *Chemical engineering science*, v. 63, n. 18, pp. 4631–4635, 2008.
- [155] STORN, R., PRICE, K. “Differential evolution—a simple and efficient heuristic for global optimization over continuous spaces”, *Journal of global optimization*, v. 11, pp. 341–359, 1997.

- [156] HERY, M. A., IBRAHIM, M., JUNE, L. “BFGS method: a new search direction”, *Sains Malaysiana*, v. 43, n. 10, pp. 1591–1597, 2014.
- [157] GOMMERS, R., VIRTANEN, P., BUROVSKI, E., et al. “scipy/scipy: SciPy 1.9. 0”, *Zenodo*, 2022.
- [158] VRTECH TECNOLOGIAS INDUSTRIAIS LTDA. “VRTherm Thermodynamic Package”. 2004. Disponível em <http://www.iise.ltd/pt/vrtherm>.
- [159] PRINS, W., MAZIARKA, P., DE, S. J., et al. “Heat transfer from an immersed fixed silver sphere to a gas fluidised bed of very small particles”, *Thermal Science*, v. 23, n. Suppl. 5, pp. 1425–1433, 2019.
- [160] SHAHAMIRI, S., WIERZBA, I. “Modeling catalytic oxidation of lean mixtures of methane–air in a packed-bed reactor”, *Chemical Engineering Journal*, v. 149, n. 1-3, pp. 102–109, 2009.
- [161] MAQBOOL, F., ABBAS, S. Z., RAMIREZ-SOLIS, S., et al. “Modelling of one-dimensional heterogeneous catalytic steam methane reforming over various catalysts in an adiabatic packed bed reactor”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 7, pp. 5112–5130, 2021.
- [162] HILL, C. G., ROOT, T. W. *Introduction to chemical engineering kinetics and reactor design*. New Jersey, John Wiley & Sons, 2014.
- [163] AHARI, J. S., ZARRINPASHNE, S., SADEGHI, M. T. “Micro-kinetic modeling of OCM reactions over Mn/Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst”, *Fuel processing technology*, v. 115, pp. 79–87, 2013.
- [164] TYE, C. T., MOHAMED, A. R., BHATIA, S. “Modeling of catalytic reactor for oxidative coupling of methane using La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO catalyst”, *Chemical Engineering Journal*, v. 87, n. 1, pp. 49–59, 2002.
- [165] ESHKABILOV, S. L., ESHKABILOV, S. L. “Implicit ODEs”, *Practical MATLAB Modeling with Simulink: Programming and Simulating Ordinary and Partial Differential Equations*, pp. 213–232, 2020.
- [166] SCHIESSER, W. E., GRIFFITHS, G. W. *A compendium of partial differential equation models: method of lines analysis with Matlab*. New York, Cambridge University Press, 2009.
- [167] GODINI, H., GILI, A., GÖRKE, O., et al. “Sol–gel method for synthesis of Mn–Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst for methane oxidative coupling”, *Catalysis Today*, v. 236, pp. 12–22, 2014.

- [168] FIGUEIREDO, J., RIBEIRO, F., LEMOS, F., et al. *Catálise heterogênea*. Manuais universitários. Porto, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. Serviço de Educação, 1989.
- [169] DWIVEDI, P. N., UPADHYAY, S. “Particle-fluid mass transfer in fixed and fluidized beds”, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, v. 16, n. 2, pp. 157–165, 1977.
- [170] SANTACESARIA, E., TESSER, R., SANTACESARIA, E., et al. “Kinetics of and Transport Phenomena in Gas–Solid Reactors”, *The Chemical Reactor from Laboratory to Industrial Plant: A Modern Approach to Chemical Reaction Engineering with Different Case Histories and Exercises*, pp. 387–485, 2018.
- [171] GARCÍA-SÁNCHEZ, J. T., VALDERRAMA-ZAPATA, R., ACEVEDO-CÓRDOBA, L. F., et al. “Calculation of mass transfer limitations for a gas-phase reaction in an isothermal fixed bed reactor: tutorial and sensitivity analysis”, *ACS Catalysis*, v. 13, n. 10, pp. 6905–6918, 2023.
- [172] CHILTON, T. H., COLBURN, A. P. “Mass transfer (absorption) coefficients prediction from data on heat transfer and fluid friction”, *Industrial & engineering chemistry*, v. 26, n. 11, pp. 1183–1187, 1934.
- [173] ACETIS, J. D., THODOS, G. “Mass and heat transfer in flow of gases through spherical packings”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 52, n. 12, pp. 1003–1006, 1960.
- [174] VAZZOLER, A. *Cálculo de reatores catalíticos gás-sólido: Volume I. Cinética heterogênea e fenômenos de transferência*, v. 1. Vitoria, Alex Vazzoler, 2019.
- [175] GARY, J. H., HANDWERK, J. H., KAISER, M. J., et al. *Petroleum refining: technology and economics*. Boca Raton, CRC press, 2007.
- [176] ROSTRUP-NIELSEN, J., CHRISTIANSEN, L. J. *Concepts in syngas manufacture*, v. 10. London, World Scientific, 2011.
- [177] ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J., et al. *Handbook of heterogeneous catalysis*. 2 ed. Weinheim, Wiley-VCH, 2008.
- [178] AIKA, K.-I., CHRISTIANSEN, L., DYBKJAER, I., et al. *Ammonia: catalysis and manufacture*. Berlin, Heidelberg, Springer Science & Business Media, 2012.

- [179] HENRIQUE, J. P., DE SOUSA JR, R., SECCHI, A. R., et al. “Optimization of chemical engineering problems with EMSO software”, *Computer Applications in Engineering Education*, v. 26, n. 1, pp. 141–161, 2018.

# Apêndice A

## Análise Dimensional do Modelo Matemático Completo

Balanco de Massa por Componente na Fase Gasosa:

$$\frac{\partial C_j^g}{\partial t} + u_z \frac{\partial C_j^g}{\partial x} = R_j^g - \frac{k_{m,j}}{\varepsilon_B} \cdot a_s^{cat} \cdot (C_j^g - C_j^s) \quad (\text{A.1})$$

$$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] + \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot \frac{1}{\text{m}} \right] = \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] - \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad (\text{A.2})$$

$$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] + \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] - \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (\text{A.3})$$

Balanco de Massa por Componente na Fase Sólida:

$$\frac{\partial C_j^s}{\partial t} = \rho_b \cdot R_j^s + k_{m,j} \cdot a_s^{cat} \cdot (C_j^g - C_j^s) \quad (\text{A.4})$$

$$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \left[ \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{kg} \cdot \text{s}} \right] + \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right] \quad (\text{A.5})$$

$$\left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] = \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] + \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3 \cdot \text{s}} \right] \quad (\text{A.6})$$

Balanco de Energia na Fase Gasosa:

$$\frac{L}{u_z} \frac{\partial T_g}{\partial t} + L \frac{\partial T_g}{\partial x} = U_1 \cdot (T_f - T_g) + U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (\text{A.7})$$

$$\left[ m \cdot \frac{s}{m} \cdot \frac{K}{s} \right] + \left[ m \cdot \frac{K}{m} \right] = \left[ m \cdot \frac{m^3}{kg} \cdot \frac{s}{m} \cdot \frac{kg \cdot K}{J} \cdot \frac{J}{mol} \cdot \frac{mol}{m^3 \cdot s} \right] + [K] + [K] \quad (\text{A.8})$$

$$[K] + [K] = [K] + [K] + [K] \quad (\text{A.9})$$

Balanco de Energia na Fase Sólida

$$\frac{\rho_b C_{ps} L}{\rho_g u_z C_{pg}} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \frac{L}{\rho_g u_z C_{pg}} \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) \rho_b R_j^s - U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (\text{A.10})$$

$$\left[ m \cdot \frac{s}{m} \cdot \frac{K}{s} \right] = \left[ m \cdot \frac{m^3}{kg} \cdot \frac{s}{m} \cdot \frac{kg \cdot K}{J} \cdot \frac{J}{mol} \cdot \frac{mol}{m^3 \cdot s} \right] - [K] \quad (\text{A.11})$$

$$[K] = [K] - [K] \quad (\text{A.12})$$

Estado Estacionário dos Balanco de Energia na Fase Gasosa:

$$L \frac{dT_g}{dx} = U_1 \cdot (T_f - T_g) + U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (\text{A.13})$$

$$\frac{L}{L} \frac{dT_g}{dz} = U_1 \cdot (T_f - T_g) + U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (\text{A.14})$$

$$\frac{dT_g}{dz} = U_1 \cdot (T_f - T_g) + U_2 \cdot (T_s - T_g) \quad (\text{A.15})$$

Estado Estacionário dos Balanco de Energia na Fase Sólida:

$$\frac{L}{\rho_g u_z C_{pg}} \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) \rho_b R_j^s - U_2 \cdot (T_s - T_g) = 0 \quad (\text{A.16})$$

$$\frac{L}{\rho_g u_z C_{pg}} \sum_{i=1}^{N_R} (-\Delta H_i) R_i^s - U_2 \cdot (T_s - T_g) = 0 \quad (\text{A.17})$$

$$A \cdot \exp\left(-\frac{B}{T_s}\right) - U_2 \cdot (T_s - T_g) = 0 \quad (\text{A.18})$$

# Apêndice B

## Parâmetros dos Modelos Cinéticos

### B.1 Modelo Cinético 1

Tabela B.1: Parâmetros Cinéticos de Energia de Ativação, Fator Pré-Exponencial e Ordem de Reação Estimados no Modelo Cinético de Ghiasi e Colaboradores.

Reação	$k_{0i}$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-(m+n)}$ )	$E_{Ai}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$m_i$	$n_i$
1	20.9	181	–	0.76
2	$1.5 \cdot 10^{-5}$	46	0.24	0.76
3	$4.7 \cdot 10^{-7}$	102	0.50	0.93
4	$9.0 \cdot 10^{-6}$	103	1.00	0.60
5	$3.9 \cdot 10^{-1}$	152	0.95	0.41
6	$3.0 \cdot 10^{-2}$	164	1.00	0.96
7	$8.9 \cdot 10^{+3}$	340	0.87	0.00
8	$4.2 \cdot 10^{+5}$	251	1.00	–
9	$3.1 \cdot 10^{-2}$	212	1.00	1.00
10	$2.1 \cdot 10^{-4}$	181	1.00	1.00

Tabela B.2: Parâmetros Cinéticos de Entalpia de Adsorção e Constante de Equilíbrio de Adsorção Estimados no Modelo Cinético de Ghiasi e Colaboradores.

Reação	$K_{i,CO_2}^0$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$K_{i,O_2}^0$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$\Delta H_{CO_2}^{ads}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H_{O_2}^{ads}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
1	$7.6 \cdot 10^{-14}$	$1.9 \cdot 10^{-12}$	–181	–124
2	$2.5 \cdot 10^{-13}$	–	–175	–
3	$2.3 \cdot 10^{-14}$	–	–196	–
4	$6.0 \cdot 10^{-13}$	–	–171	–
5	$3.9 \cdot 10^{-13}$	–	–166	–
6	$1.6 \cdot 10^{-13}$	–	–211	–

## B.2 Modelo Cinético 2

Tabela B.3: Parâmetros Cinéticos de Energia de Ativação, Fator Pré-Exponencial e Ordem de Reação Estimados no Modelo Cinético de Daneshpayeh e Colaboradores.

Reação	$k_{0i}$ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-(m+n)}$ )	$E_{Ai}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$m_i$	$n_i$
1	$2.94 \cdot 10^{+1}$	212.6	1.00	0.75
2	$3.07 \cdot 10^{-7}$	98.54	0.85	0.50
3	$6.65 \cdot 10^{-8}$	146.8	0.50	1.57
4	$5.26 \cdot 10^{-4}$	114.6	0.50	0.50
5	$2.70 \cdot 10^{-3}$	153.5	0.91	0.50
6	$1.81 \cdot 10^{-1}$	174.4	0.72	0.40
7	$4.61 \cdot 10^{+2}$	394.2	1.62	0.71
8*	$1.08 \cdot 10^{+7}$	291.9	0.88	-
9	$5.77 \cdot 10^{-3}$	158.0	1.00	1.00
10	$5.24 \cdot 10^{-6}$	131.3	1.00	1.00

\*A unidade de  $k_{0i}$  é ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-(m+n)}$ )

Tabela B.4: Parâmetros Cinéticos de Entalpia de Adsorção e Constante de Equilíbrio de Adsorção Estimados no Modelo Cinético de Daneshpayeh e Colaboradores.

Reação	$K_{i,O_2}^0$ ( $\text{Pa}^{-1}$ )	$\Delta H_{O_2}^{ads}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
1	$4.39 \cdot 10^{-11}$	-121.9

## B.3 Modelo Cinético 3

Tabela B.5: Parâmetros Cinéticos de Energia de Ativação, Fator Pré-Exponencial e Ordem de Reação Estimados no Modelo Cinético de Valadkhani e Colaboradores.

Reação	$k_{0i}$ ( $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-(m+n)}$ )	$E_{Ai}$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$m_i$	$n_i$
1	$1.73 \cdot 10^{+2}$	158.43	1.12	0.96
2	$1.31 \cdot 10^{+4}$	256.02	0.57	0.45
3	$9.47 \cdot 10^{-3}$	92.44	0.54	0.97
4	$1.91 \cdot 10^{+4}$	667.29	1.17	1.21
5	$1.92 \cdot 10^{+8}$	385.83	1.98	1.01
6*	$2.94 \cdot 10^{+6}$	161.81	1.61	-
7	$4.23 \cdot 10^{-1}$	290.65	0.61	0.90
8	$3.03 \cdot 10^{+5}$	542.19	1.00	1.00
9	$8.53 \cdot 10^{+1}$	209.34	1.00	1.00

\*A unidade de  $k_{0i}$  é ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-(m+n)}$ )

# Apêndice C

## Teste de Consistência do Modelo Matemático Completo

O modelo matemático desenvolvido foi submetido a uma análise rigorosa de consistência dos dados, visando avaliar se a fenomenologia esperada do processo estava adequadamente representada pelo sistema de equações algébricas e diferenciais adotado. Essa análise incluiu diversas simulações para cada modelo cinético, partindo da condição inicial 1. Para cada simulação, a validade do modelo cinético em relação a cada reação foi verificada com base nos componentes presentes no sistema.

Quando a reação incluía reagentes presentes na alimentação, o modelo matemático era analisado considerando apenas a taxa cinética dessa reação específica, enquanto as demais taxas eram zeradas. No caso de reações envolvendo reagentes ausentes na alimentação inicial, utilizou-se uma combinação de reações que permitisse a produção desses reagentes no processo e zerando as demais etapas que não eram necessárias.

Após a realização das simulações, os dados obtidos foram analisados para verificar se a simulação computacional atendia à estequiometria da reação global, com base no consumo do primeiro reagente. Um exemplo ilustrativo é apresentado na Figura C.1, que representa um dos testes de consistência relacionados ao modelo cinético 2 para as concentrações do produto em fase gasosa. Os conjuntos de reações utilizados e a reação global em cada um dos testes de consistência realizados para as etapas dos mecanismos cinéticos selecionados para o processo estão apresentados na Tabela C.1 para os modelos cinéticos 1 e 2 e na Tabela C.2 para o modelo cinético 3.

Os valores de concentração dos componentes em fase gasosa encontrados em cada um dos testes de consistência realizados estão apresentados na Tabela C.3 para o modelo cinético 1, na Tabela C.4 para o modelo cinético 2 e na Tabela C.5 para o modelo cinético 3. Os resultados indicam que os desvios relativos entre a simulação e a estequiometria são, na maioria dos casos, nulos ou inferiores a 5%. Em alguns

casos específicos, esses desvios chegam a 20% para determinados componentes, o que pode ser atribuído ao fato de a estequiometria considerar o processo global e não cada etapa individualmente.

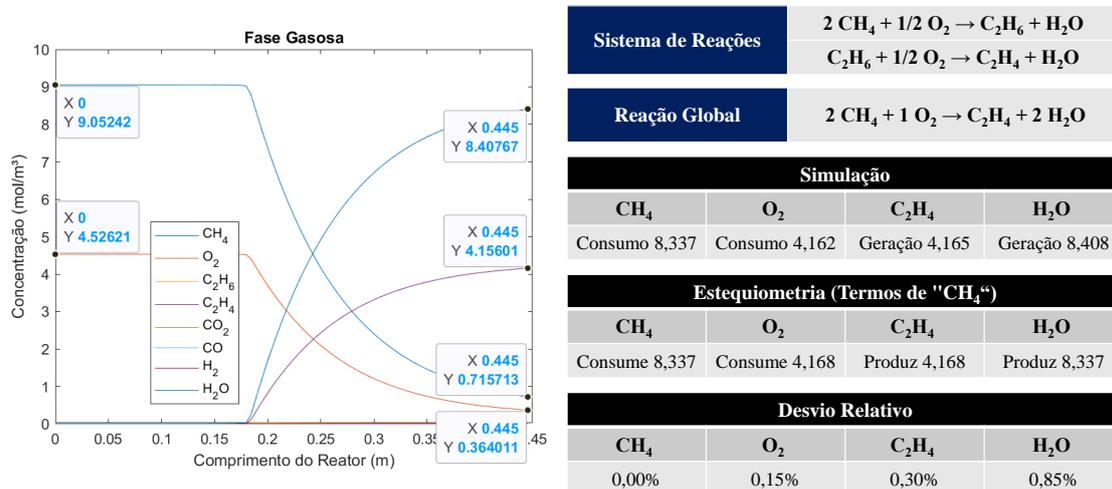


Figura C.1: Ilustração do Teste de Consistência do Modelo Matemático

Tabela C.1: Sistemas de Reação e Reação Global dos Testes de Consistência dos Modelos Cinéticos 1 e 2

Teste	Sistema de Reações	Reação Global
1	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$
2	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
4	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
5	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
6	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$	$2 \text{CH}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2\text{O}$
7	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$	$2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$

Continua na próxima página

Tabela C.1: (Continuação) Sistemas de Reação e Reação Global dos Testes de Consistência dos Modelos Cinéticos 1 e 2

Teste	Sistema de Reações	Reação Global
8	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$2 \text{CH}_4 + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
9	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 3/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2 \text{H}_2\text{O}$
10	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$

Tabela C.2: Sistemas de Reação e Reação Global dos Testes de Consistência do Modelo Cinético 3

Teste	Sistema de Reações	Reação Global
1	$\text{CH}_4 + 0,25\text{O}_2 \rightarrow 0,5\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 0,25\text{O}_2 \rightarrow 0,5\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{H}_2\text{O}$
2	$2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
3	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
4	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
5	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$	$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
6	$2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
7	$2\text{CH}_4 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_6 + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	$2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 4\text{H}_2\text{O}$
8	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$
9	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ $\text{CO} + 0,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_4 + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$

Tabela C.3: Resultado do Teste de Consistência na Fase Gasosa do Modelo Cinético 1

Modelo Cinético 1 - Fase Gasosa					
<b>Teste Consistência 1</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	4,50241	1,125603	2,25121	2,25121	
Simulação	4,50241	1,125590	2,25137	2,25137	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0011%	0,0073%	0,0073%	
<b>Teste Consistência 2</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	2,25236	4,50472	2,25236	4,50472	
Simulação	2,25236	4,50473	2,25236	4,50473	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0001%	0,0000%	0,0002%	
<b>Teste Consistência 3</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	3,72145	3,72145	3,72145	3,72145	3,72145
Simulação	3,72145	3,72144	3,75903	3,75903	3,75903
Desvio Relativo	0,0000%	0,0002%	1,0098%	1,0098%	1,0098%
<b>Teste Consistência 4</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	2,87508	4,31262	2,87508	2,87508	2,87508
Simulação	2,87508	4,30505	2,87510	2,87510	2,87510
Desvio Relativo	0,0000%	0,1756%	0,0007%	0,0007%	0,0007%
<b>Teste Consistência 5</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	8,757998	4,378999	4,37900	8,75800	
Simulação	8,757998	4,379010	4,37883	8,75786	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0003%	0,0039%	0,0016%	
<b>Teste Consistência 6</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	3,01605	4,524075	3,01605	6,03210	
Simulação	3,01605	4,504120	3,02643	6,01177	
Desvio Relativo	0,0000%	0,4411%	0,3442%	0,3370%	
<b>Teste Consistência 7</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	
Estequiometria	8,734003	4,367002	8,7340	17,4680	
Simulação	8,734003	4,366911	7,0087	14,0193	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0021%	19,7539%	19,7430%	
<b>Teste Consistência 8</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	8,86292	2,21573	4,43146	4,43146	4,43146
Simulação	8,86292	2,21573	4,00847	4,43146	4,00843
Desvio Relativo	0,0000%	0,0000%	9,5452%	0,0000%	9,5461%
<b>Teste Consistência 9</b>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	3,03554	3,03554	3,03554	3,03554	
Simulação	3,03554	3,06471	3,03504	3,03504	
Desvio Relativo	0,0000%	0,9609%	0,0165%	0,0165%	
<b>Teste Consistência 10</b>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
Estequiometria	4,20730	4,20730	4,20730	4,20730	
Simulação	4,20730	4,16562	4,20726	4,20726	
Desvio Relativo	0,0000%	0,9907%	0,0010%	0,0010%	

Tabela C.4: Resultado do Teste de Consistência na Fase Gasosa do Modelo Cinético 2

Modelo Cinético 2 - Fase Gasosa					
<b>Teste Consistência 1</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	4,50241	1,125603	2,25121	2,25121	
Simulação	4,50241	1,125590	2,25137	2,25137	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0011%	0,0073%	0,0073%	
<b>Teste Consistência 2</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	2,22891	4,45782	2,22891	4,45782	
Simulação	2,22891	4,45782	2,22891	4,45782	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0001%	0,0000%	0,0000%	
<b>Teste Consistência 3</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	2,68204	2,68204	2,68204	2,68204	2,68204
Simulação	2,68204	2,68202	2,70880	2,7097	2,68266
Desvio Relativo	0,0000%	0,0007%	0,9977%	1,0041%	0,0231%
<b>Teste Consistência 4</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	2,75873	4,13810	2,75873	2,75873	2,75873
Simulação	2,75873	4,13369	2,74989	2,78633	2,75882
Desvio Relativo	0,0000%	0,1066%	0,3204%	1,0005%	0,0033%
<b>Teste Consistência 5</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	8,33671	4,16835	4,16853	8,33671	
Simulação	8,33671	4,16220	4,15601	8,40767	
Desvio Relativo	0,0000%	0,1476%	0,2961%	0,8512%	
<b>Teste Consistência 6</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	3,05751	4,58627	3,05751	6,11502	
Simulação	3,05751	4,43790	2,96287	6,00159	
Desvio Relativo	0,0000%	3,2350%	3,0953%	1,8533%	
<b>Teste Consistência 7</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	
Estequiometria	7,73937	3,86969	7,73937	15,47874	
Simulação	7,73937	3,84167	6,24231	12,36222	
Desvio Relativo	0,0000%	0,7421%	19,3434%	20,1342%	
<b>Teste Consistência 8</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	4,50238	1,12560	2,25119	2,25119	2,25119
Simulação	4,50238	1,12559	2,22493	2,27385	2,22493
Desvio Relativo	0,0000%	0,0004%	1,1665%	1,0066%	1,1665%
<b>Teste Consistência 9</b>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	3,03554	3,03554	3,03554	3,03554	
Simulação	3,03554	3,06471	3,06568	3,06568	
Desvio Relativo	0,0000%	0,9609%	0,9929%	0,9929%	
<b>Teste Consistência 10</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	3,24040	3,24040	3,24040	6,48080	
Simulação	3,24040	3,24039	3,12014	6,42559	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0003%	3,7113%	0,8519%	

Tabela C.5: Resultado do Teste de Consistência na Fase Gasosa do Modelo Cinético 3

Modelo Cinético 3 - Fase Gasosa					
<b>Teste Consistência 1</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	9,01252	2,25313	4,50626	4,50626	
Simulação	9,01252	2,25313	4,50626	4,50626	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0001%	0,0001%	0,0001%	
<b>Teste Consistência 2</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	9,01081	4,50541	4,50541	9,01081	
Simulação	9,01081	4,49925	4,49308	8,99849	
Desvio Relativo	0,0000%	0,1367%	0,2736%	0,1367%	
<b>Teste Consistência 3</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	4,50330	4,50330	4,50330	4,50330	4,50330
Simulação	4,50330	4,50330	4,50330	4,50330	4,50330
Desvio Relativo	0,0000%	0,0001%	0,0000%	0,0000%	0,0000%
<b>Teste Consistência 4</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	0	0	0	0	
Simulação	0	0,0	0,0	0	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	
<b>Teste Consistência 5</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	3,01784	4,52676	3,01784	3,01784	3,01784
Simulação	3,01784	4,50408	2,97248	3,01784	3,01784
Desvio Relativo	0,0000%	0,5010%	1,5031%	0,0000%	0,0000%
<b>Teste Consistência 6</b>	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>
Estequiometria	9,01251	2,25313	4,50626	4,50626	4,50626
Simulação	9,01251	2,25313	4,55021	4,50626	4,55021
Desvio Relativo	0,0000%	0,0001%	0,9754%	0,0001%	0,9754%
<b>Teste Consistência 7</b>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	0	0	0	0	
Simulação	0	0	0	0	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0000%	0,0000%	0,0000%	
<b>Teste Consistência 8</b>	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	
Estequiometria	4,20730	4,20730	4,20730	4,20730	
Simulação	4,20730	4,16562	4,20726	4,20726	
Desvio Relativo	0,0000%	0,9907%	0,0010%	0,0010%	
<b>Teste Consistência 9</b>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub> O	
Estequiometria	4,14716	4,14716	4,14716	4,14716	
Simulação	4,14716	4,14656	4,14691	4,14691	
Desvio Relativo	0,0000%	0,0146%	0,0060%	0,0060%	

Após esclarecer a ausência de parte das simulações, a análise dos resultados revela que cada modelo cinético apresentou diferentes composições dos componentes do sistema em cada fase, mesmo sob a mesma condição inicial. Isso é evidenciado nas Figuras 9.1, 9.4 e 9.10, que mostram os resultados (perfis axiais e estacionários) da modelagem completa utilizando cada modelo cinético escolhido, operando na condição inicial 1. Este fenômeno é previsível, conforme discutido na revisão bibliográfica deste trabalho, onde uma das principais críticas aos modelos cinéticos do processo de acoplamento oxidativo de metano é a ausência de um modelo universal devido à forte influência do catalisador no mecanismo cinético.

Modelos cinéticos desenvolvidos para catalisadores com estruturas semelhantes, mas com composições de fase ativa e suporte diferentes, podem, de fato, produzir respostas distintas. Portanto, é crucial escolher um modelo cinético baseado em um catalisador que seja semelhante não apenas em estrutura, mas também em composição de fabricação. Dessa forma, o modelo cinético poderá refletir mais precisamente a cinética esperada do processo.