



SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DO METANO EM UM REATOR COM MEMBRANA USANDO OPENFOAM

Miguel Carlos Gomes António

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: Argimiro Resende Secchi
Gabriel Gonçalves da Silva
Ferreira

Rio de Janeiro
Julho de 2024

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DO METANO
EM UM REATOR COM MEMBRANA USANDO OPENFOAM

Miguel Carlos Gomes António

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: Argimiro Resende Secchi
Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Aprovada por: Prof. Argimiro Resende Secchi
Prof. Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira
Profa. Tânia Suaiden Klein
Prof. Jovani Luiz Favero

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
JULHO DE 2024

Antônio, Miguel Carlos Gomes

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DA REFORMA
A VAPOR DO METANO EM UM REATOR COM
MEMBRANA USANDO OPENFOAM/Miguel Carlos
Gomes Antônio. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2024.

XIX, 101 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

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

Referências Bibliográficas: p. 90 – 101.

1. Reforma a vapor do metano. 2. Hidrogênio. 3.
Modelagem e Simulação, OpenFOAM. I. Secchi, Argimiro
Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro,
COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*Dedico esta dissertação à família
Carlos Neto, cujo apoio
inestimável e constante foi
fundamental para a
concretização deste mestrado.*

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus pelo dom da vida, por propiciar a oportunidade de estudo e por colocar em meu caminho pessoas amigas e preciosas.

À minha querida família, meu mais profundo agradecimento pelo apoio incondicional, compreensão, carinho e amor prestados em cada desafio e conquista da minha vida. A todos vocês, dedico esta conquista.

Aos meus orientadores, Professor Argimiro R. Secchi e Gabriel G. S. Ferreira, expressei meu profundo agradecimento por todo o conhecimento transmitido e pelo acompanhamento prestado durante a elaboração deste projeto. As valiosas orientações, críticas construtivas e incentivo constantes foram essenciais para a realização deste trabalho. Agradeço por terem compartilhado comigo não apenas seus conhecimentos técnicos, mas também seu entusiasmo pela pesquisa e pela busca incessante do saber.

Aos colegas do Programa de Engenharia Química (PEQ), em particular à Turma 2022.1, minha gratidão pela amizade e pelo auxílio prestado ao longo da minha jornada acadêmica. A convivência diária e as palavras de apoio foram fundamentais para minha continuidade no PEQ. Agradeço a cada um de vocês por tornarem esta experiência ainda mais especial e significativa.

Aos meus amigos da comunidade angolana e moçambicana, o meu sincero agradecimento pelo companheirismo e por proporcionarem momentos de alegria e confraternização que ajudaram a tornar minha estadia longe de casa mais leve e agradável.

E, finalmente, a todos os amigos brasileiros que conheci ao longo desta jornada, meu sincero agradecimento. A acolhida e a hospitalidade de vocês tornaram meu percurso mais enriquecedor e repleto de boas lembranças.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste sonho, deixo aqui o meu muito obrigado.

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

SIMULAÇÃO FLUIDODINÂMICA DA REFORMA A VAPOR DO METANO EM UM REATOR COM MEMBRANA USANDO OPENFOAM

Miguel Carlos Gomes António

Julho/2024

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Programa: Engenharia Química

A busca por alternativas sustentáveis na produção de energia é fundamental para atender à demanda energética global dentro da meta do acordo de Paris, e a produção de hidrogênio surge como uma opção viável por ser um combustível limpo e de alta densidade energética. A obtenção industrial de hidrogênio em larga escala geralmente ocorre via reforma a vapor do metano, um processo endotérmico envolvendo reações de alta temperatura e pressão. O presente trabalho propõe um modelo fluidodinâmico para a simulação de reatores de reforma equacionando um sistema multicomponente, compressível, não isotérmico e reativo. Foram simulados reatores de simetria cilíndrica com e sem membrana para analisar a intensificação do processo por meio da remoção do hidrogênio da zona de reação, uma vez que a reação é reversível e limitada pelo equilíbrio termodinâmico. Nos modelos matemáticos, considerou-se os balanços de massa, energia e momento linear ao longo do comprimento do reator. Através destes estudos verificou-se que variáveis como temperatura, pressão, relação molar de vapor para metano, razão da massa do catalisador em relação à vazão do metano nos reatores, pressão parcial do hidrogênio e a própria presença da membrana influenciam significativamente na conversão do metano. A conversão do metano na saída do reator foi analisada e comparada a dados da literatura, obtendo um desvio relativo médio de 11% para um reator sem membrana, validando a abordagem proposta. Observou-se um aumento significativo da conversão do metano ao se utilizar o reator com membrana.

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

FLUID DYNAMIC SIMULATION OF STEAM METHANE REFORMING IN A MEMBRANE REACTOR USING OPENFOAM

Miguel Carlos Gomes Ant3nio

July/2024

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Gabriel Gonçalves da Silva Ferreira

Department: Chemical Engineering

The search for sustainable alternatives in energy production is essential to meet global energy demand within the goals of the Paris Agreement, and hydrogen production emerges as a viable option due to its nature as a clean fuel with high energy density. The industrial-scale production of hydrogen typically occurs via steam methane reforming, an endothermic process involving high-temperature and high-pressure reactions. The present work proposes a fluid dynamic model for the simulation of reforming reactors, formulating a multicomponent, compressible, non isothermal, and reactive system. Cylindrical symmetry reactors, with and without membranes, were simulated to analyze process intensification through the removal of hydrogen from the reaction zone, given that the reaction is reversible and limited by thermodynamic equilibrium. In the mathematical models, mass, energy, and momentum balances along the reactor length were considered. These studies verified that variables such as temperature, pressure, steam-to-methane molar ratio, catalyst mass ratio to methane flow rate in the reactors, partial pressure of hydrogen, and the presence of the membrane significantly influence methane conversion. Methane conversion at the reactor outlet was analyzed and compared with literature data, obtaining an average relative deviation of 11% for a reactor without a membrane, validating the proposed approach. A significant increase in methane conversion was observed when using the membrane reactor.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Abreviaturas e Siglas	xv
Lista de Símbolos	xvii
1 Introdução	1
1.1 Contextualização	1
1.2 Motivação	3
1.3 Objetivo Geral	4
1.3.1 Objetivos Específicos	4
1.4 Organização do texto	5
2 Revisão Bibliográfica	6
2.1 Cenário energético na atualidade e a transição energética mundial	6
2.2 Hidrogênio: breve panorama	10
2.2.1 Fontes para Produção de Hidrogênio	12
2.2.2 Aplicação do hidrogênio	14
2.3 Gás Natural: breve panorama	16
2.4 Reforma a vapor do metano	18
2.4.1 Processo industrial da reforma a vapor	19
2.4.2 Processo de reforma a vapor do metano em reatores com mem- brana	21
2.5 Membranas, morfologia, força motriz e transporte	23
2.5.1 Reator anular com membranas	25
2.5.2 Transporte de hidrogênio através da membrana	26
2.6 Modelagem cinética da reação de reforma a vapor do metano	30
2.7 Fluidodinâmica Computacional Dinâmica dos Fluidos Computacio- nal, ou <i>Computational Fluid Dynamics</i> (CFD)	31
2.7.1 Definição e Etapas de Solução	31

2.7.2	Métodos numéricos	32
2.7.3	O Software OpenFOAM	33
3	Metodologia	35
3.1	Problema Físico	35
3.2	Modelagem Matemática	35
3.2.1	Conservação de Massa por Componente	36
3.2.2	Cálculo do Coeficiente de Difusão Efetivo	37
3.2.3	Conservação de Quantidade de Movimento	37
3.2.4	Conservação de Energia para Fase Gasosa	38
3.2.5	Conservação de Energia para Fase Sólida	41
3.2.6	Conservação de Energia da Mistura	41
3.2.7	Mecanismo cinético das reações de reforma a vapor	42
3.2.8	Propriedades termofísicas do sólido	43
3.2.9	Modelos Termodinâmico e de Transporte	44
3.2.10	Parâmetros de simulação	45
3.2.11	Modelagem da membrana	46
3.3	Implementação Computacional dos Modelos	47
3.3.1	Implementação do termo reacional	47
3.3.2	Determinação da conversão de metano e porcentagem de recuperação de hidrogênio	50
3.4	Estudos de caso	52
3.4.1	Caso 1: Reator cilíndrico Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM)	52
3.4.2	Caso 2: Reator cilíndrico concêntrico anular sem membrana Reator Anular sem Membrana (RASM)	53
3.4.3	Caso 3: Reator cilíndrico concêntrico anular com membrana Reator Anular com Membrana (RACM)	55
3.4.4	Definição das Condições de Simulação	56
3.4.5	Geração e Análise de convergência de malha	57
3.4.6	Determinação do estado estacionário	60
3.5	Aplicação base: porousGasificationFoam	61
3.6	Pré-processamento	62
3.7	Algoritmo do código desenvolvido	62
4	Resultados e Discussão	65
4.1	Convergência de malha e verificação do tempo final da simulação	65
4.1.1	Convergência de malha	65
4.1.2	Verificação do tempo final da simulação	69

4.2	Análise da influência das propriedades termofísicas na resposta dos casos	72
4.3	Validação dos estudos de casos	76
4.4	Análise de sensibilidade das variáveis de operação	79
4.4.1	Análise de sensibilidade para temperatura	79
4.4.2	Análise de sensibilidade para pressão	80
4.4.3	Análise de sensibilidade para a relação molar de vapor para metano	82
4.4.4	Análise de sensibilidade para razão massa do catalisador em relação vazão do metano	83
5	Conclusões e Recomendações	86
5.1	Conclusões	86
5.2	Recomendações para trabalhos futuros	88
	Referências Bibliográficas	90

Lista de Figuras

2.1	Projeção do consumo global de hidrogênio por setor no cenário de desenvolvimento sustentável no período 2019-2070.	11
2.2	Vias tecnológicas possíveis para a produção de hidrogênio.	12
2.3	Representação da reforma a vapor com remoção de CO ₂ por solventes.	20
2.4	Reator com membrana com catalisador na região anular.	22
2.5	Reator com membrana com catalisador na região tubular.	22
2.6	Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.	23
2.7	Processos de separação por membranas, força motriz e transporte em membranas densas e porosas.	25
2.8	Esquema de um reator catalítico com membrana para produção dos hidrogênio.	26
2.9	Permeação da molécula do hidrogênio através de uma membrana metálica.	28
2.10	Diagrama representativo das fases de resolução de um problema utilizando a abordagem da Fluidodinâmica Computacional (Dinâmica dos Fluidos Computacional, ou <i>Computational Fluid Dynamics</i> (CFD)).	31
2.11	Diagrama representativo das fases de resolução de um problema utilizando a abordagem da Fluidodinâmica Computacional Dinâmica dos Fluidos Computacional, ou <i>Computational Fluid Dynamics</i> (CFD).	33
2.12	Estrutura de diretórios de um caso.	34
3.1	Reator cilíndrico Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM).	53
3.2	Reator cilíndrico concêntrico anular sem membrana Reator Anular sem Membrana (RASM).	54
3.3	Reator cilíndrico concêntrico anular com membrana Reator Anular com Membrana (RACM).	56
3.4	Malha computacional axi-simétrica 3D do Reator Anular com Membrana (RACM) Malha 0 (M0).	58
3.5	Malha computacional axi-simétrica 3D do Reator Anular com Membrana (RACM) Malha 1 (M1).	58

3.6	Malha computacional axi-simétrica 3D do Reator Anular com Membrana (RACM) Malha 2 (M2).	59
3.7	Algoritmo de solução implementado no presente trabalho.	64
4.1	Perfis das frações molares do reator Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM) para as três malhas, a uma $H_2O/CH_4 = 3$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 11,5 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$	66
4.2	Perfis das frações molares do Reator Anular sem Membrana (RASM) para as três malhas, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$	67
4.3	Perfis das frações molares do reator Reator Anular com Membrana (RACM) para as três malha, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$	68
4.4	Evolução do perfil de temperatura ao longo do tempo para o reator Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM), a uma $H_2O/CH_4 = 3$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 11,5 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$	69
4.5	Variação da $N_{\infty}(\%)$ do perfil de temperatura ao longo do tempo para o reator Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM).	70
4.6	Perfil da conversão de metano ao longo do tempo para o reator Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM), a $H_2O/CH_4 = 3$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 11,5 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$	71
4.7	Evolução do perfil de temperatura ao longo do tempo para o reator Reator Anular sem Membrana (RASM), a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873$	71
4.8	Perfil da conversação ao longo do tempo para o reator Reator Anular sem Membrana (RASM), a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$	72
4.9	Variação da $N_{\infty}(\%)$ ao longo do tempo para o reator Reator Anular sem Membrana (RASM)	72
4.10	Evolução do perfil de temperatura ao longo do tempo para o reator Reator Anular com Membrana (RACM), a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$	73
4.11	Variação da $N_{\infty}(\%)$ ao longo tempo para o reator Reator Anular com Membrana (RACM)	73
4.12	Perfil da conversão de metano ao longo do tempo para o reator Reator Anular com Membrana (RACM), a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$	74

4.13	Perfil de conversão de metano para um $\mathbb{D} = 4,87 \times 10^{10} \text{ m}^2$ em relação a W_{cat}/F_{CH_4} no reator Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM), a uma $P_{op} = 3 \text{ bar}$ e $H_2O/CH_4 = 3$	75
4.14	Perfil de conversão de metano para um $\mathbb{D} = 4,87 \times 10^8$ em relação a W_{cat}/F_{CH_4} no reator Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM), a uma $P_{op} = 3 \text{ bar}$ e $H_2O/CH_4 = 3$	76
4.15	Conversão de metano no RCSM	77
4.16	Perfis de fração molar de hidrogênio para os reatores Reator Anular sem Membrana (RASM) e Reator Anular com Membrana (RACM), respectivamente ao longo do comprimento, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $T_{op} = 873 \text{ K}$ e $P_{op} = 5 \text{ bar}$	78
4.17	Perfil de conversão de metano para os reatores Reator Anular sem Membrana (RASM) e Reator Anular com Membrana (RACM), respectivamente vs temperatura, a uma $H_2O/CH_4 = 4$, $P_{op} = 4 \text{ bar}$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$	80
4.18	Perfil de recuperação de hidrogênio para o reator Reator Anular com Membrana (RACM) vs temperatura, a uma $H_2O/CH_4 = 4$, $P_{op} = 4 \text{ bar}$ $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$	81
4.19	Perfil de conversão de metano para os reatores Reator Anular sem Membrana (RASM) e Reator Anular com Membrana (RACM), respectivamente, em relação a pressão, a uma $H_2O/CH_4 = 4$, $T_{op} = 823 \text{ K}$ $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$	81
4.20	Perfil de conversão de metano para o reator Reator Anular com Membrana (RACM) em relação a pressão, a uma $H_2O/CH_4 = 4$, $T_{op} = 823 \text{ K}$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$	82
4.21	Perfil de conversão de metano para os reatores Reator Anular sem Membrana (RASM) e Reator Anular com Membrana (RACM), respectivamente vs H_2O/CH_4 , a uma $P_{op} = 4 \text{ bar}$, $T_{op} = 823 \text{ K}$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$	83
4.22	Perfil de conversão de metano para o reator Reator Anular com Membrana (RACM) vs H_2O/CH_4 , a uma $P_{op} = 4 \text{ bar}$, $T_{op} = 823 \text{ K}$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$	83
4.23	Perfil de conversão de metano para os reatores Reator Anular sem Membrana (RASM) e Reator Anular com Membrana (RACM), respectivamente vs. W_{cat}/F_{CH_4} , a uma $P_{op} = 4 \text{ bar}$, $T_{op} = 823 \text{ K}$ e $H_2O/CH_4 = 4$	84
4.24	Perfil de conversão de metano para o reator Reator Anular com Membrana (RACM) vs W_{cat}/F_{CH_4} , a uma $P_{op} = 4 \text{ bar}$, $T_{op} = 823 \text{ K}$ e $H_2O/CH_4 = 4$	85

Lista de Tabelas

2.1	Classificação do hidrogênio em escala de cores segundo o processo de produção	14
3.1	Constantes das taxas das reações, de adsorção e equilíbrio das cinéticas intrínsecas de XU e FROMENT (1989)	43
3.2	Propriedades do material sólido (Ni/Al ₂ O ₃)	44
3.3	Coefficientes polinomiais de JANAF	45
3.4	Tabela dos métodos numéricos utilizados no arquivo fvSchemes	46
3.5	Parâmetros operacionais utilizados na simulação do Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM).	53
3.6	Parâmetros operacionais utilizados na simulação do Reator Anular sem Membrana (RASM).	54
3.7	Condições de contorno para a modelagem axissimétrica bidimensional do reator cilíndrico anular catalítico com e sem membrana.	57
4.1	Convergência de malha do reator Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM).	65
4.2	Convergência de malha do reator Reator Anular sem Membrana (RASM).	67
4.3	Convergência de malha do reator Reator Anular com Membrana (RACM).	68
4.4	Comparação entre a conversão total de metano, χ_{CH_4} , a fração molar média de hidrogênio na saída da zona de reação (retentado), $X_{H_2,R}$, na saída da zona de arraste (permeado), $X_{H_2,P}$, e percentual de recuperação do hidrogênio pela membrana, $\mathcal{R}_{H_2}(\%)$, para os reatores Reator Anular sem Membrana (RASM) e Reator Anular com Membrana (RACM), considerando diferentes valores para Re_P com $T_{op} = 873$ K e $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg s/mol.	79

Lista de Abreviaturas e Siglas

APS Announced Pledges Scenario

bcm billion cubic metres

BTU *British Thermal Units*

CCUS Carbon capture, utilization and storage

CFD Dinâmica dos Fluidos Computacional, ou *Computational Fluid Dynamics*

EDP 's Equações Diferenciais Parciais

EJ Exajoules

FCV *fuel-cell vehicle*

FVM Finite Volume Method

GEE Gases de Efeito Estufa

IEA International Energy Agency

IPCC Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas

MO Malha 0

M1 Malha 1

M2 Malha 2

NZE Net Zero Emissions

OpenFOAM *Open source Field Operation And Manipulation*

RACM Reator Anular Cilíndrico com Membrana

RASM Reator Anular sem Membrana

RCSM Reator Cilíndrico sem Membrana

SMR *Steam Methane Reforming*

SS *stainless steel*

STEPS Stated Policies Scenario

WGS Water-Gas-Shift

Lista de Símbolos

χ_{CH_4}	Conversão do metano
ϵ_{H_2}	Percentual de recuperação do hidrogênio pela membrana
\dot{R}_i	Taxa mássica de reação total da espécie i
\dot{r}_{ij}	Taxa volumétrica de reação em base molar
\dot{w}_h	Calor de reação
κ_f	Condutividade térmica do fluido
\mathbb{D}	Coefficiente de Darcy
\mathbf{J}_i	Fluxo difusivo mássico
\mathbf{N}_i	Fluxo mássico global do componente
\mathbf{u}	Velocidade superficial da fase gás
μ	Viscosidade dinâmica
ρ_f	Massa específica da fase fluida
ρ_f	Massa específica do fluido
ρ_s	Massa específica da fase sólida
ρ_s	Massa específica do sólida
a	Densidade de área superficial do leito
a_i	coeficientes polinomiais de JANAF, $i=1, 2, 3, 4$ e 5
A_S	Coefficiente de Sutherland
c	Concentração de hidrogênio

C_{peff}	Calor específico efetivo
C_{pf}	Calor específico do fluido
C_{ps}	Calor específico do sólido
D_{eff}	Coefficiente de difusão efetivo das espécies na mistura
D_{ij}	Coefficiente de difusão binário
E_i	Energia de ativação da reação i
h_a	Entalpia absoluta
h_f	Entalpia formação da espécie i
h_r	Entalpia residual
h_s	Entalpia sensível
J	Fluxo de hidrogênio através da membrana
K	Constante de equilíbrio de dissociação ou constante de Sievert
K_i	Constante de equilíbrio da reação i
k_i	Constante da taxa de reação
K_j	Constante associada à pressão parcial de cada espécie
K_p	Permeabilidade da membrana
K_q	Coefficiente convectivo de transferência de calor entre o gás e o sólido
L	Comprimento
l	Espessura da membrana
M_i	Massa molar da espécie i
N_2	Norma 2
p_{H_2P} e p_{H_2}	Pressões parciais de hidrogênio no lado do retentado e do permeado
p_j	Pressão parcial de cada espécie
p_{op}	Pressão de operação
Pd	Paládio

R	Constante dos gases ideais
r	Raio
Re_p	Número de Reynolds no permeado
S	Solubilidade de hidrogênio
T	Temperatura da mistura
t	tempo
T_0	Temperatura de referência
T_f	Temperatura do fluido
T_S	Temperatura de Sutherland
T_s	Temperatura do sólido
T_{op}	Temperatura de operação
V	Volume
W_{cat}/F_{CH_4}	Razão massa do catalisador em relação vazão do metano
X_i	Fração molar do componente i
$X_{H_2,P}$	Fração molar média de hidrogênio na saída da zona de arraste (permeado)
$X_{H_2,R}$	Fração molar média de hidrogênio na saída da zona de reação
Y_i	fração mássica da espécie i no gás
D_m	Difusividade da mistura
ΔH_i	Varição de entalpia de reação da reação i
ΔH_j	Varição de entalpia de adsorção da espécie j
H_2O/CH_4	Razão molar de vapor para metano
N_∞	Norma infinita

Capítulo 1

Introdução

1.1 Contextualização

A matriz energética global, predominantemente baseada em combustíveis fósseis, enfrenta desafios como escassez a longo prazo, questões ambientais, e conflitos geopolíticos e militares. Diante desses cenários, a diversificação da matriz energética torna-se imperativa, exigindo a adoção de alternativas tecnológicas para uma transição em direção a uma economia sustentável em termos materiais e energéticos (BERNARDES, 2009; CAVALCANTI, 2018).

A energia desempenha um papel fundamental na geração de riqueza industrial, comercial e social, proporcionando conforto e mobilidade pessoal. Contudo, a produção e o consumo de energia exercem uma pressão significativa sobre o meio ambiente, contribuindo para emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) poluentes atmosféricos, uso inadequado dos solos, geração de resíduos e derrames de petróleo. Essa pressão resulta em impactos adversos nas alterações climáticas, danos aos ecossistemas naturais e no ambiente antropogênico, afetando negativamente a saúde humana (EEA, 2020).

O petróleo, embora abundante e acessível, é associado a uma extensa cadeia de impactos ambientais, desde a busca por reservas até o consumo final dos produtos, gerando consequências significativas para o meio ambiente. Os processos de produção, refino e outras atividades na indústria petrolífera também resultam na emissão de diversos contaminantes e poluentes atmosféricos (MARTINS *et al.*, 2015)

Como alternativa promissora, surge o hidrogênio. Este elemento, abundante no universo, destaca-se por seu elevado valor energético e pela queima considerada limpa, resultando apenas na liberação de energia e água. O hidrogênio é apontado como um combustível do futuro, oferecendo uma opção mais sustentável para enfrentar os desafios associados à matriz energética atual. O hidrogênio pode ser produzido a partir de diferentes fontes, como gás natural, biomassa, energia solar e eólica. Es-

sas fontes podem contribuir para a redução das emissões de gases de efeito estufa e para o desenvolvimento de uma economia sustentável (BERNARDES, 2009). A reforma do metano é uma das técnicas mais eficientes para a produção de hidrogênio a partir de gás natural. Nesse processo, o metano é combinado com vapor de água a alta temperatura e pressão, gerando hidrogênio e dióxido de carbono. O dióxido de carbono pode ser capturado e armazenado, tornando a produção de hidrogênio a partir da reforma do metano uma fonte de energia limpa e sustentável, reduzindo significativamente o impacto ambiental (IEA, 2022).

O hidrogênio pode ser utilizado em uma variedade de aplicações, incluindo geração de energia, transporte e indústria. Recentemente, uma considerável quantidade de estudos tem se dedicado à produção de hidrogênio a partir de fontes renováveis como o de etanol, ácido acético, glicerol e resíduos orgânicos em geral. Em células de combustíveis, o hidrogênio reage com oxigênio para produzir eletricidade, água e calor. Para os veículos movidos a células de combustível *fuel-cell vehicle* (FCV), espera-se que o hidrogênio desempenhe um papel importante na redução da poluição urbana, ao mesmo tempo em que diminui a necessidade de exploração de petróleo. As células de combustível são consideradas tecnologias limpas e eficientes, que podem substituir os motores de combustão interna, onde o hidrogênio reage com oxigênio para produzir eletricidade, água e calor, tornando-se uma alternativa viável e sustentável (FERNANDES *et al.*, 2022). A adoção do hidrogênio em veículos de células a combustível emerge como uma alternativa viável tecnicamente para evitar a expansão da infraestrutura relacionada ao petróleo (VALLADARES e SOUZA, 2016).

A produção de hidrogênio é uma etapa importante na indústria de amônia, que, por sua vez, é essencial para a produção de fertilizantes como a ureia. O processo de produção de amônia, conhecido como processo Haber-Bosch, requer hidrogênio e nitrogênio como reagentes principais. O hidrogênio é tipicamente obtido por meio da reforma a vapor do metano, usando o gás natural como matéria-prima (SMITH, 2005).

Entretanto, os custos elevados no processo produtivo, juntamente com desafios na transmissão e armazenamento, destacam a imperativa necessidade do desenvolvimento de tecnologias para a utilização em larga escala do hidrogênio como combustível, que sejam não apenas viáveis e seguras, mas também economicamente eficientes (VALLADARES e SOUZA, 2016). Uma estratégia promissora para a redução dos custos do hidrogênio é a implementação da intensificação dos processos produtivos necessários à sua geração e purificação. Um exemplo notável é a adoção de reatores com membrana, os quais, ao produzirem hidrogênio, simultaneamente realizam sua separação, eliminando a necessidade de uma unidade adicional para essa operação e, assim, ampliando significativamente a eficiência do processo (ABU EL HAWA *et al.*,

2016).

A utilização de reatores com membrana destaca-se por diversas vantagens, incluindo o baixo consumo de energia, facilidade de escalabilidade e, acima de tudo, a compatibilidade com processos de separação. (CAVALCANTI, 2018).

Nos últimos anos, verificou-se avanços notáveis na área de modelagem e simulação no processo da reforma do metano, impulsionados pela extensa aplicação de técnicas computacionais. Essas abordagens desempenham um papel fundamental na investigação e otimização de processos, visando maximizar a produtividade e separação de hidrogênio, ao mesmo tempo em que avaliam o desempenho do processo sem os custos associados à implementação do projeto real. Diversas ferramentas têm sido empregadas de forma valiosa para superar os desafios inerentes a esses processos. A aplicação da Dinâmica dos Fluidos Computacional, ou *Computational Fluid Dynamics* (CFD) emerge como uma promissora abordagem nesse contexto. Descrita de maneira abrangente como a simulação numérica de processos físicos e/ou físico-químicos que envolvem escoamento, a CFD utiliza as equações fundamentais dos fenômenos de transporte, como balanço de massa, energia e quantidade de movimento. A partir dessas equações, são desenvolvidos modelos matemáticos que, por sua vez, conduzem à criação de modelos computacionais para a realização de simulações numéricas. Essa abordagem oferece projeções valiosas para a solução de problemas complexos (CAVALCANTI, 2018).

Assim sendo, o presente trabalho configura-se como uma pesquisa para o avanço das tecnologias relacionadas à produção de hidrogênio e co-produtos, visando contribuir para a resolução de desafios concernentes à modelagem matemática do processo de produção e separação simultânea do hidrogênio. Particularmente, os estudos de caso avaliados consideram o uso do hidrogênio produzido como matéria-prima na indústria de produção de amônia, dada a sua relevância para a economia mundial.

1.2 Motivação

A complexidade inerente aos processos de produção e separação de hidrogênio a partir do metano por meio da reforma catalítica demanda uma abordagem aprofundada e sistêmica. A modelagem e simulação se apresentam como ferramentas indispensáveis para compreender os fenômenos físicos e químicos envolvidos, permitindo a análise de variáveis críticas e o desenvolvimento de estratégias eficientes.

A importância prática deste estudo reside na sua contribuição para a pesquisa no campo da produção e separação do hidrogênio, elemento fundamental para produção de amônia. A conjuntura atual destaca um aumento significativo no número de especialistas que estabelecem uma correlação direta entre o crescimento das emissões de GEE e o aumento na temperatura média anual da biosfera global, fenômeno

conhecido como aquecimento global. As projeções do quinto relatório de avaliação do *Intergovernmental Panel on Climate Change* (IPCC) (STOCKER e QIN, 2013), publicado em 2013, indicavam que o aumento da temperatura média global entre 1,8°C e 4,0°C era muito provável nos próximos 100 anos. O sexto relatório de avaliação do IPCC (IPCC-AR6, 2023), lançado em 2023, reforçou essa previsão, afirmando que o aumento da temperatura média global de 1,5°C é quase certo nas próximas décadas, e que o aumento de 2°C é muito provável.

Em 2023, o IPCC divulgou um relatório sintético especial sobre a mitigação das mudanças climáticas, no qual afirma que é possível limitar o aumento da temperatura média global a 1,5°C se as emissões de gases de efeito estufa forem drasticamente reduzidas nas próximas décadas. Contudo, isso requer que as emissões globais atinjam zero até 2050, com o pico das emissões ocorrendo o mais rápido possível, preferencialmente até 2025 (CALVIN *et al.*, 2023).

Diante deste cenário desafiador, a pesquisa e desenvolvimento em torno do uso do hidrogênio como vetor energético adquire grande relevância. Portanto, enfrentar os desafios específicos associados à modelagem e simulação do reator com membrana para a produção e separação de hidrogênio proporciona contribuições significativas para a concretização dessa visão de um futuro mais sustentável e energeticamente eficiente em diferentes processos que usam o hidrogênio.

1.3 Objetivo Geral

O objetivo geral da presente dissertação é analisar a produção e separação de hidrogênio a partir do processo de reforma a vapor do gás metano, por meio de uma modelagem e simulação do reator de leito fixo catalítico, com membrana densa de paládio seletiva para hidrogênio, utilizando o pacote de fluidodinâmica computacional *Open Source Field Operation And Manipulation* (OpenFOAM®).

1.3.1 Objetivos Específicos

- Modelar um sistema multicomponente compressível, reativo e não isotérmico em meios porosos com e sem membrana, tendo em conta a integração da cinética química associada à reforma catalítica, o balanço de massa, quantidade de movimento e energia nas fases sólidas e gasosa;
- Implementar as condições de contorno para simular a presença e o comportamento da membrana;
- Desenvolver uma malha para a simulação que equilibre precisão numérica e viabilidade computacional;

- Determinar, analisar e comparar os perfis de concentração, temperatura, pressão e demais parâmetros, avaliando o consumo dos reagentes e a produção de hidrogênio e outros coprodutos;
- Avaliar como as variáveis de operação influenciam o processo como um todo.

1.4 Organização do texto

Este trabalho é estruturado em cinco capítulos. No primeiro capítulo, apresenta-se uma introdução detalhada do processo em análise, destacando a motivação por trás deste trabalho e delineando seus objetivos gerais e específicos.

O segundo capítulo dedica-se a uma revisão bibliográfica abrangente sobre o processo de reforma a vapor, enfatizando sua relevância no panorama energético. Exploram-se temas relevantes, tais como a produção e aplicação do hidrogênio na indústria de produção de amônia e veículos, breve panorama sobre o gás natural, modelagem de reatores com membrana, cinética da reação de reforma a vapor do metano, bem como a simulação CFD usando OpenFOAM[®].

O terceiro capítulo é reservado para um detalhamento minucioso da metodologia utilizada, abrangendo a modelagem matemática, a simulação numérica, o estudo de caso e a implementação no OpenFOAM[®].

No quarto capítulo concentram-se a apresentação e discussão dos resultados derivados dos estudos delineados no capítulo anterior. Aqui, busca-se uma análise aprofundada e contextualizada dos dados obtidos.

O quinto capítulo, apresenta as conclusões fundamentadas nos resultados obtidos e propõe recomendações para pesquisas futuras.

Ao término deste trabalho, apresenta-se uma lista abrangente de referências bibliográficas mencionadas e consultadas ao longo desta pesquisa.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Cenário energético na atualidade e a transição energética mundial

O cenário energético global enfrenta uma transformação significativa impulsionada por uma necessidade premente de sustentabilidade e resiliência ambiental. A transição energética mundial destaca-se como uma resposta aos desafios do aquecimento global e da dependência de fontes não renováveis. Conforme observado no relatório *Global Energy Review 2020* da Agência Internacional de Energia (IEA, 2020), essa transição é motivada por uma crescente conscientização sobre as mudanças climáticas, a busca por soluções mais limpas e eficientes, avanços nas tecnologias renováveis (IRENA, 2021) e queda nos custos das energias renováveis (IEA, 2022).

Na atualidade, o cenário energético é marcado por uma série de desafios e oportunidades. Dentre os desafios, destacam-se:

- Aumento da demanda por energia: A demanda por energia vem crescendo globalmente, impulsionada pelo aumento da população, da urbanização e do desenvolvimento econômico. Em 2022, a demanda mundial por energia foi estimada em 169,2 quatrilhões de *British Thermal Units* (BTU). Para 2040, essa demanda é projetada para atingir 227,7 quatrilhão de BTU (BP ENERGY, 2023);
- Volatilidade dos preços das commodities energéticas: O preço das commodities energéticas, como o petróleo, o gás natural e o carvão, é volátil e pode ser afetado por uma série de fatores, como a oferta e a demanda global, conflitos geopolíticos e condições climáticas. Em 2022, o preço do petróleo *Brent*, referência global para o preço do petróleo, atingiu US\$ 139,13 por barril, o maior preço desde 2008 (BP ENERGY, 2023);
- Mudanças climáticas: As mudanças climáticas são um desafio global que exige

a transição para uma matriz energética mais sustentável. As emissões de gases de efeito estufa, causadas principalmente pela queima de combustíveis fósseis, são responsáveis pelo aquecimento global e por seus impactos negativos, como o aumento do nível do mar, a intensificação de eventos climáticos extremos e a perda de biodiversidade (CALVIN *et al.*, 2023).

As oportunidades, por sua vez, incluem:

- Avanço das tecnologias renováveis: As fontes renováveis, como a energia solar, a eólica e a biomassa, estão ganhando espaço na matriz energética global. Em 2022, as fontes renováveis representaram 29,1% da geração de energia elétrica global, ante 26,2% em 2021 (IRENA, 2021);
- Expansão da eficiência energética: A eficiência energética é um dos principais caminhos para reduzir a demanda por energia e as emissões de gases de efeito estufa. Em 2022, a eficiência energética representou 24,7% da redução das emissões de gases de efeito estufa no setor energético global (IEA, 2022);
- Desenvolvimento de novos mercados de energia: O desenvolvimento de novos mercados de energia, como o mercado de energias renováveis e o mercado de carbono, está criando novas oportunidades para os investidores e para as empresas do setor energético (IEA, 2022).

O atual cenário energético também se destaca por uma diversidade de fontes e abordagens, refletindo a busca incessante por soluções sustentáveis e eficientes. A crescente consciência ambiental e a necessidade de reduzir as emissões de gases de efeito estufa têm impulsionado a transição para fontes de energia mais limpas e renováveis (IEA, 2020). Nesse contexto, a exploração de energias renováveis, como solar, eólica e hidrelétrica, tem ganhado destaque como alternativas importantes para mitigar os desafios ambientais associados às fontes tradicionais de combustíveis fósseis (REN21, 2021).

Além das energias renováveis, a nuclear também figura como uma opção significativa na matriz energética, com seu potencial para fornecer grandes quantidades de eletricidade com baixas emissões de carbono (WNA, 2022). A integração de tecnologias mais avançadas, como reatores de quarta geração, visa superar desafios associados à segurança e ao gerenciamento de resíduos nucleares.

Paralelamente, observa-se uma crescente ênfase no desenvolvimento de tecnologias para a produção e armazenamento de hidrogênio, considerado um vetor energético versátil e limpo (AIE, 2021). Estratégias como a eletrólise da água usando eletricidade proveniente de fontes renováveis e a reforma de metano com captura de carbono são abordagens promissoras para viabilizar o uso generalizado do hidrogênio como uma alternativa sustentável em diversos setores (ACADEMIES, 2019).

Enquanto as energias renováveis e o hidrogênio ganham destaque, não se pode ignorar a importância contínua dos recursos fósseis, especialmente em regiões onde a transição para fontes renováveis ainda é desafiadora (IEA, 2019). Estratégias de *Carbon capture utilization and storage* (CCUS) têm sido exploradas para mitigar as emissões associadas ao uso de combustíveis fósseis, permitindo uma transição em direção a um sistema energético mais sustentável (IPCC, 2018).

A busca por um cenário energético mais sustentável e diversificado também é impulsionada pela crescente demanda global por energia. A eficiência energética e a descentralização da geração estão sendo priorizadas para enfrentar os desafios de infraestrutura e promover uma maior resiliência diante de eventos climáticos extremos (MME, 2020).

Essa evolução dinâmica do cenário energético reflete uma complexidade de fatores, desde considerações ambientais até desafios técnicos e econômicos. A abordagem multifacetada para atender às demandas energéticas globais requer uma compreensão aprofundada das interações entre diferentes fontes de energia, suas implicações ambientais e as soluções tecnológicas emergentes (WEC, 2021).

Conforme indicado no relatório BP ENERGY (2023), a distribuição do consumo global de energia e a participação das fontes primárias na matriz energética global de 2022 destaca a predominância dos combustíveis fósseis, que representam 83,6% do total. Dentro desse grupo, o petróleo lidera com 33,1%, seguido pelo gás natural com 23,8% e o carvão com 26,7%. As fontes renováveis, por sua vez, compõem 6,4% do consumo global, sendo distribuídas entre energia solar (3,2%), energia eólica (1,92%), e biomassa (1,28%). A hidroelétrica contribui com 5,7%, enquanto a energia nuclear representa 4,3% do consumo total (BP ENERGY, 2023). Essa análise oferece uma visão abrangente da participação relativa de cada fonte na matriz energética global.

Portanto, a transição energética é um processo de mudança da matriz energética global, com a substituição dos combustíveis fósseis por fontes renováveis. O processo está acontecendo em todo o mundo, com diferentes velocidades e intensidades (IEA, 2022).

O consumo mundial de energia vem crescendo ao longo dos anos, acompanhando o crescimento da população e da economia mundial. Em 2023, o consumo mundial de energia foi de 492,63 Exajoules (EJ). O consumo de energia por país é muito desigual. Os países desenvolvidos, em geral, consomem mais energia do que os países em desenvolvimento (STATISTA RESEARCH DEPARTMENT, 2024). Em 2023, os cinco países com o maior consumo de energia foram:

- China (170,74 EJ);
- Estados Unidos (94,29 EJ);

- Índia (39,02 EJ);
- Rússia (31,29 EJ);
- Japão (17,4 EJ).

A China apresenta-se como o maior consumidor de energia primária do mundo, representando 34,66% do consumo mundial. Os Estados Unidos são o segundo maior consumidor de energia do mundo, representando 19,14% do consumo mundial. A Índia é o terceiro maior consumidor de energia do mundo, representando 7,92% do consumo mundial. A Rússia é o quarto maior consumidor de energia do mundo, representando 6,35% do consumo mundial. O Japão é o quinto maior consumidor de energia do mundo, representando 3,53% e os demais países representam 28,40% do consumo mundial (STATISTA RESEARCH DEPARTMENT, 2024).

Os principais fatores que estão impulsionando o crescimento do consumo de energia mundial são o crescimento da população, o crescimento da economia e o aumento do padrão de vida. Desta feita é importante que os países continuem investindo em energias renováveis para reduzir as emissões de gases de efeito estufa e combater as mudanças climáticas.

Consumo de energia per capita em todo o mundo em 2023, por país indica o Catar como o maior consumo de energia per capita do mundo. Em 2023, os moradores do Catar usaram uma média de 225 MWh de energia derivada de combustíveis fósseis OUR WORLD IN DATA (2024). Em 2023, os cinco países com o maior consumo de energia primária per capita foram:

- Catar (210,256 kWh);
- Canadá (103,291 kWh);
- Estados Unidos da América (78,348 kWh);
- Rússia (59,378 kWh);
- Japão (40,378 kWh).

2.2 Hidrogênio: breve panorama

O hidrogênio é um elemento químico fundamental que desempenha um papel importante em diversas aplicações e tecnologias, com destaque para seu potencial como fonte de energia limpa e renovável. Sendo o elemento mais abundante no universo, sua presença na forma molecular é relativamente difícil, sendo necessário produzi-lo a partir de matérias-primas como água, biomassa, combustíveis fósseis ou resíduos, utilizando processos que consomem energia. O hidrogênio (H_2) pode ser armazenado em diferentes estados: líquido, gasoso ou como composto químico (DOE, 2021). O potencial do hidrogênio como vetor energético tem sido objeto de crescente interesse, impulsionando pesquisas e desenvolvimentos tecnológicos.

O hidrogênio desempenha um papel crucial nos dias de hoje, à medida que a busca por fontes de energia mais limpas e sustentáveis ganha destaque. Este elemento químico tem sido considerado uma opção promissora para impulsionar a transição energética, devido às suas propriedades como uma fonte de energia limpa e renovável (IEA, 2019).

Atualmente, as maiores fontes de produção de hidrogênio no mundo são o gás natural e o carvão, utilizando principalmente o processo de reforma catalítica do metano (CH_4) a vapor, conhecido como *Steam Methane Reforming* (SMR). Esse método é amplamente empregado em grandes centrais elétricas, plataformas petrolíferas e refinarias de petróleo, alimentadas pela infraestrutura de gás natural, conforme destacado pelo DOE (2021).

Diante da crescente demanda global por energia, esgotamento das fontes tradicionais e a urgência de promover o desenvolvimento econômico de forma sustentável, o hidrogênio emerge como protagonista na sociedade contemporânea. As diretrizes voltadas para o desenvolvimento sustentável buscam equilibrar a evolução socioeconômica com a preservação ambiental. Nesse cenário, o hidrogênio destaca-se por sua abundância de matérias-primas (70% da superfície terrestre na forma de água ou compostos orgânicos), flexibilidade de produção, ausência de toxicidade e capacidade não poluente, conforme destacado por SOUZA (2018). Ao analisar os combustíveis utilizados ao longo do século XX, observa-se uma clara tendência de descarbonização, iniciada com a substituição do carvão, seguida pelo petróleo e, posteriormente, pelo gás natural. Nesse contexto, o hidrogênio emerge como uma alternativa promissora, apresentando a vantagem de emissão zero de carbono durante a queima, alinhando-se às preocupações ambientais e superando as limitações na disponibilidade dos combustíveis fósseis (SOUZA, 2018).

A *International Energy Agency* (IEA) em 2020 delineou as projeções para a demanda global de hidrogênio por setor, abrangendo o período de 2019 a 2070 em um cenário de desenvolvimento sustentável (IEA, 2020). A Figura 2.1 mostra

o potencial crescente do hidrogênio para desempenhar um papel significativo no mix global de combustíveis, pois, verifica-se uma expectativa de expansão do uso do hidrogênio, com o aumento do seu emprego em diferentes setores ao longo das próximas décadas (IEA, 2020)

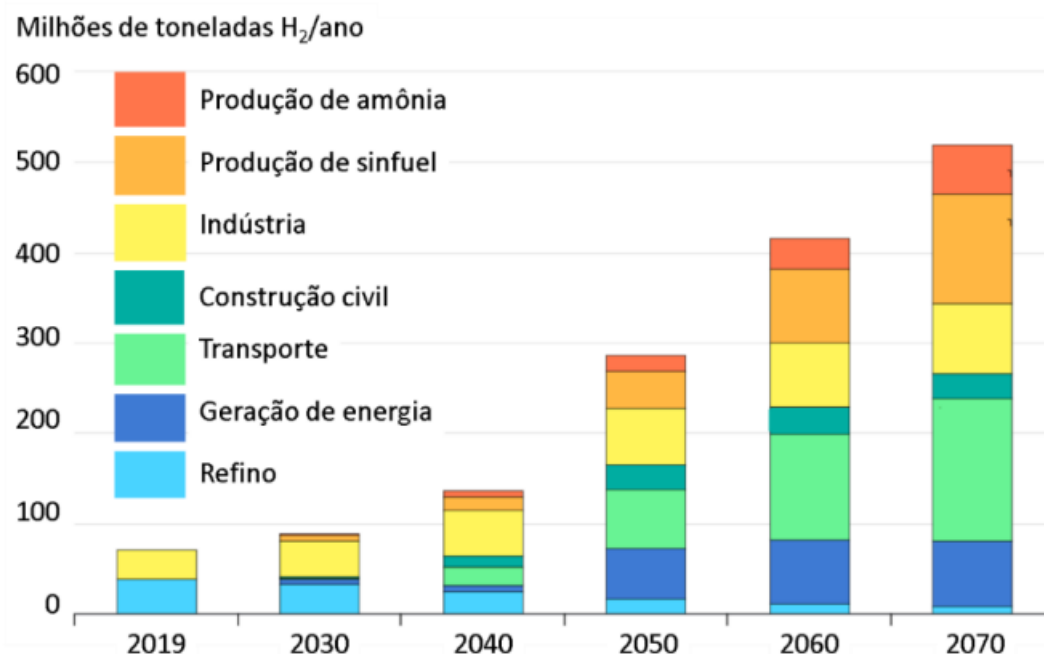


Figura 2.1: Projeção do consumo global de hidrogênio por setor no cenário de desenvolvimento sustentável no período 2019-2070.

Nota: A produção de amônia está vinculada à navegação marítima, ao passo que, quando utilizada como matéria-prima, integra-se ao segmento industrial.

Fonte: (EPE, 2022).

Licença: CC BY 4.0

As projeções para a demanda de hidrogênio contemplam dois estágios distintos:

- No primeiro, que se refere a um futuro próximo, prevê-se uma ampla utilização de combustíveis fósseis tanto na produção quanto no consumo final de hidrogênio (CHEN *et al.*, 2010); (WEC *et al.*, 2020). A manutenção desse padrão, combinada com regulamentações ambientais mais rigorosas em relação às emissões veiculares de NO_x e SO_x, resultará em um aumento na necessidade de hidrogênio para os processos de hidrotreamento de combustíveis (SOUZA, 2018);
- No segundo momento, destaca-se a transição para a substituição gradual de combustíveis fósseis pelo H₂, visando a redução das emissões de gases de efeito estufa e promovendo a descarbonização nos setores industriais (DOE, 2021). Paralelamente, a CCUS podem desempenhar um papel crucial nessa transição.

Além disso, observa-se uma mudança nos padrões de uso do hidrogênio em cada momento. A curto prazo, antecipa-se um aumento na demanda relacionado ao setor

de refino para a produção de combustíveis automotivos. Em contrapartida, no médio/longo prazo, projeta-se uma maior demanda por hidrogênio para substituição de combustíveis fósseis, com aplicação direta nos setores de transporte e geração de energia, principalmente através de células a combustível. No entanto, apesar do considerável potencial do hidrogênio, é importante realçar que a sua produção enfrenta desafios significativos. Estes incluem a necessidade de fontes de energia sustentáveis para possibilitar a produção em larga escala, bem como os custos associados às tecnologias de armazenamento e distribuição (EPE, 2022).

2.2.1 Fontes para Produção de Hidrogênio

A produção de hidrogênio apresenta uma versatilidade notável, podendo ser derivada de diversas matérias-primas. Os processos de obtenção do hidrogênio podem ser categorizados em 3 grupos distintos, com seus principais pontos de destaque ilustrados na Figura 2.2.

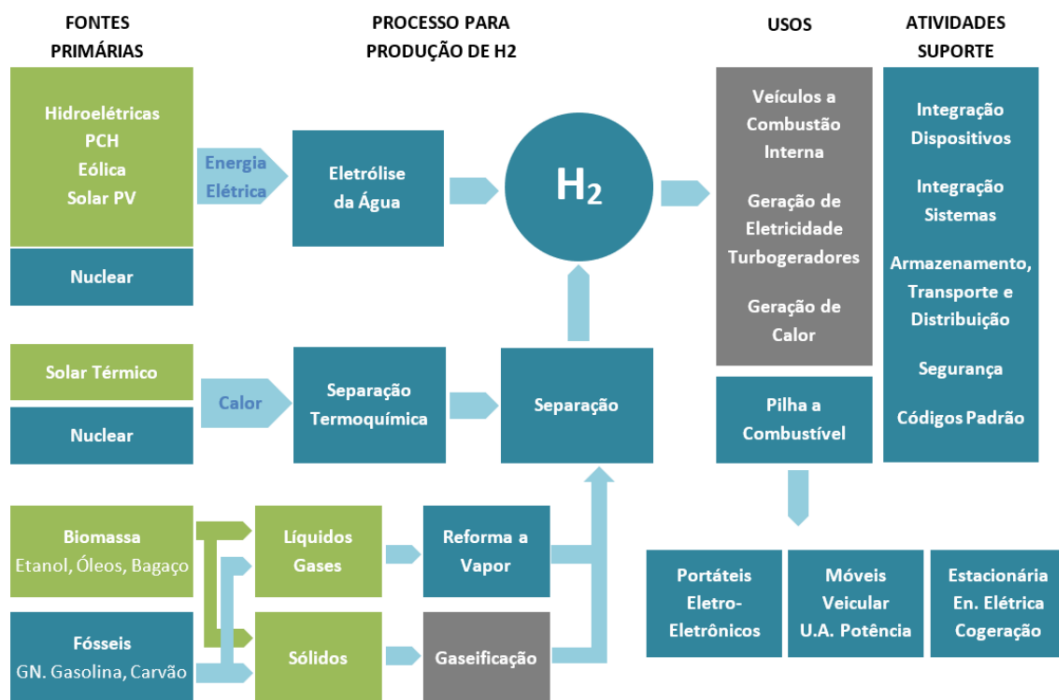


Figura 2.2: Vias tecnológicas possíveis para a produção de hidrogênio.

Fonte: EPE (2021).
Licença: CC BY 4.0

- Produção através da decomposição da água: geralmente ocorre por meio de dois processos principais. A eletrólise utiliza eletricidade para separar a água em hidrogênio e oxigênio, enquanto a fotoeletrólise emprega a luz solar para realizar a eletrólise;

- Produção originada de fontes renováveis: geralmente se dá por meio de dois processos distintos. A biomassa gaseificada é convertida em hidrogênio por meio de diversos processos. Por enquanto na gaseificação solar, a energia solar concentrada é utilizada para converter biomassa em hidrogênio;
- Produção proveniente de combustíveis fósseis: geralmente ocorre mediante dois processos principais. A reforma a vapor de metano converte gás natural em hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, e a gaseificação de carvão transforma o carvão em hidrogênio monóxido e dióxido de carbono. Essas abordagens representam diferentes métodos para atender às demandas variadas de produção de hidrogênio, cada uma com suas implicações específicas.

Cada uma dessas abordagens possui implicações significativas e representa diferentes caminhos para atender à crescente demanda de hidrogênio, proporcionando opções estratégicas para diversos contextos e necessidades.

A obtenção de hidrogênio por meio de combustíveis fósseis continua a ser o processo predominante na produção desse recurso energético. Atualmente, o gás natural mantém sua posição como a principal fonte, contribuindo com cerca de 70% da produção global de hidrogênio, enquanto o carvão representa aproximadamente 20%. A produção remanescente de hidrogênio (aproximadamente 10%) é proveniente de outras fontes, como biomassa, eletricidade e óleo (EI, 2023). Esses dados recentes refletem a relevância contínua dos combustíveis fósseis na produção global de hidrogênio, enquanto também ressaltam o crescente interesse em fontes mais sustentáveis e diversificadas para atender às demandas energéticas emergentes.

A produção de hidrogênio a partir de biomassa e combustíveis fósseis gera emissões de CO₂, sendo que na biomassa, o CO₂ é absorvido durante o crescimento das plantas, tornando o ciclo neutro ou até mesmo negativo em carbono com a captura adicional de CO₂. A produção de hidrogênio da água ocorre principalmente através da eletrólise, enquanto a biomassa envolve processos biológicos com microrganismos ou transformações químicas e/ou termoquímicas, outra forma renovável de matéria orgânica, como vegetal e animal (SOUZA, 2018).











Por outro lado, na produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis, como gás natural, ocorre inevitavelmente a liberação de CO₂ como subproduto. O gás natural é a principal fonte global para essa produção, devido à sua maior eficiência na relação hidrogênio/carbono, resultando em menor emissão de CO₂, comparadamente aos demais combustíveis fósseis. Essa produção é realizada principalmente por meio de tecnologias de reforma, como a reforma a vapor para o gás natural, e gaseificação nos casos de óleos ou carvão (SOUZA, 2018). Alternativamente, a neutralização das emissões de CO₂ no processo de produção de hidrogênio a partir gás natural e do carvão, pode ser alcançada por meio da captura e armazenamento, transformando os

processos baseados em combustíveis fósseis em processos mais amigos do ambiente.

As diferentes maneiras de produção de hidrogênio podem ser classificadas com base na principal matéria-prima empregada, no método de produção e na presença de emissões de CO₂, conforme delineado em um esquema de cores na Tabela 2.1.

Essa abordagem simplificada é comumente adotada em estudos internacionais, proporcionando uma referência visual rápida para a identificação do tipo de hidrogênio considerado em diferentes contextos de pesquisa, facilitando a compreensão e a comunicação sobre as variadas fontes e processos envolvidos na produção de hidrogênio, destacando as implicações ambientais e tecnológicas associadas a cada categoria.

Tabela 2.1: Classificação do hidrogênio em escala de cores segundo o processo de produção

Cor	Designação	Resumo do processo de produção do hidrogênio
	Preto	Gaseificação do carvão mineral (antracito ¹) sem CCUS
	Marrom	Gaseificação do carvão mineral (hulha ²) sem CCUS
	Cinza	Reforma a vapor do gás natural sem CCUS
	Azul	Reforma a vapor do gás natural com CCUS
	Turquesa	Pirólise do metano ³ sem gerar CO ₂
	Verde	Eletrólise da água com energia de fontes renováveis (eólica/solar)
	Musgo	Reformas catalíticas, gaseificação de plásticos residuais ou biodigestão anaeróbica de biomassa ou biocombustíveis com ou sem CCUS
	Rosa	Fonte de energia nuclear
	Amarelo	Energia da rede elétrica, composta de diversas fontes
	Branco	Extração de hidrogênio natural ou geológico

Fonte: Editado da (EPE, 2022).

Licença: CC BY 4.0

Nota: 1 - Dos tipos menos ricos para os mais ricos em carbono: turfa, linhito, hulha e antracito, este último possui mais de 86% de carbono. 2 - A hulha possui entre 69 e 86% de carbono. 3 - Entende-se pirólise de metano como pirólise de gás natural, visto que este é o principal componente do gás natural.

2.2.2 Aplicação do hidrogênio

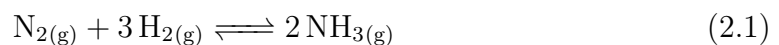
No âmbito da transição para fontes de energia limpas e renováveis, o hidrogênio destaca-se como uma solução versátil. Além de poder ser utilizado diretamente como combustível, o hidrogênio tem um potencial significativo no armazenamento e transporte de energia, proporcionando eficiência para fontes sensíveis às variações climáticas, como a eólica e fotovoltaica. Em períodos de produção excedente, o hidrogênio surge como alternativa, podendo ser comprimido em tanques de alta pressão, liquefeito a temperaturas extremamente baixas ou armazenado em mate-

riais sólidos como hidretos metálicos. Esse excedente energético armazenado pode ser posteriormente utilizado para atender à demanda durante períodos nos quais as fontes renováveis não conseguem suprir as necessidades energéticas (REITER e LINDORFER, 2015).

Quando a energia é necessária, o hidrogênio é extraído do seu estado de armazenamento e alimentado em células de combustível, que eficientemente convertem a energia química do hidrogênio de volta em eletricidade, liberando calor como subproduto. Além disso, o hidrogênio pode ser transportado para locais distantes através de gasodutos, caminhões ou navios, proporcionando uma solução versátil para a transferência de energia (DE OLIVEIRA *et al.*, 2021). Contudo, é relevante ressaltar que a eficiência global do processo de armazenamento e transporte pode variar dependendo das tecnologias específicas implementadas e dos métodos utilizados, sendo um ponto importante a considerar na busca por soluções sustentáveis de energia.

No setor industrial, o hidrogênio é amplamente utilizado como matéria-prima na produção de amônia, metanol e outros produtos químicos. Um estudo publicado na revista *“International Journal of Hydrogen Energy”* destaca a crescente importância do hidrogênio como elemento fundamental na transição para uma indústria química mais sustentável (TROVARELLI, 2021). A capacidade do hidrogênio em substituir combustíveis convencionais em processos industriais intensivos em carbono está impulsionando a pesquisa e o desenvolvimento nesta área.

O hidrogênio como matéria-prima para a produção da amônia desempenha um papel importante por ser um composto químico relevante para diversos setores industriais, incluindo agricultura, produção de fertilizantes, têxteis e plásticos. Industrialmente a obtenção de amônia é por via da síntese de Haber-Bosch, onde hidrogênio reagem com nitrogênio atmosférico em altas temperaturas e pressões na presença de um catalisador de ferro, resultando na formação de amônia, de acordo a Equação 2.1 (ANDERSSON e LUNDGREN, 2014):



A amônia produzida a partir do hidrogênio proveniente da reforma do metano é conhecida como amônia cinza devido à sua pegada de carbono. No entanto, a combinação da CCUS com o uso de fontes de energia renováveis na geração de eletricidade para o processo Haber-Bosch pode resultar em uma amônia azul com menor impacto ambiental (INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA), 2021).

Segundo a INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA) (2021), a amônia é o ponto de partida para todos os fertilizantes de nitrogênio mineral, formando uma ponte entre o nitrogênio no ar e os alimentos que comemos. Cerca de 70%

da amônia é usada para fazer fertilizantes, com o restante usado para uma ampla gama de aplicações industriais, como plásticos, explosivos, fibras sintéticas, como um combustível em diversos setores, como transporte marítimo, terrestre e geração de energia. A amônia também pode servir como um vetor de energia de baixo carbono no futuro, mas essa aplicação não é considerada dentro do escopo analítico central deste roteiro de tecnologia. A produção de amônia é responsável por cerca de 2% do consumo total de energia final e 1,3% das emissões de CO₂ do sistema de energia. Uma população global cada vez mais numerosa e rica levará ao crescimento da produção de amônia, durante um período em que governos ao redor do mundo declararam que as emissões do sistema de energia devem caminhar para zero líquido.

Uma área de destaque do uso de hidrogênio é o setor de transportes, onde o hidrogênio é utilizado em células de combustível para alimentar veículos, proporcionando uma alternativa limpa aos combustíveis fósseis. Segundo o relatório da Agência Internacional de Energia (IEA, 2020), a utilização do hidrogênio no transporte pode reduzir significativamente as emissões de gases de efeito estufa, contribuindo para a mitigação das mudanças climáticas. O potencial do hidrogênio no transporte vai além dos veículos movidos a células de combustível. O hidrogênio pode ser utilizado em veículos por meio da tecnologia de combustão direta, conhecida como veículos a hidrogênio. Estes veículos, equipados com motores de combustão interna adaptados, oferecem a versatilidade necessária para os consumidores e podem ser abastecidos rapidamente, minimizando as preocupações de autonomia (NRC, 2013). Apesar desse potencial, desafios persistem, nomeadamente com as questões de distribuição e armazenamento eficientes de hidrogênio, bem como a infraestrutura de recarga (HUNTER *et al.*, 2022).

No setor elétrico, a utilização do hidrogênio na geração de eletricidade tem sido explorada como uma opção de energia limpa. Centrais elétricas equipadas com células de combustível de hidrogênio podem fornecer eletricidade de maneira eficiente e sem emissões de dióxido de enxofre, óxidos de azoto ou partículas finas (FCH-JU, 2022).

As aplicações do hidrogênio são amplas e promissoras, abrangendo setores importantes, tais como transporte, armazenamento de energia, indústria química e geração de eletricidade. Essas diversas aplicações mostram a versatilidade do hidrogênio como vetor energético em diferentes contextos.

2.3 Gás Natural: breve panorama

O gás natural é uma mistura sem uma composição padrão fixa. Normalmente, é formado principalmente de metano (CH₄), mas pode conter também etano (C₂H₆), propano (C₃H₈), butano (C₄H₁₀) e outros. À diferença de outros combustíveis fós-

seis, o gás natural geralmente não contém sulfetos nem cinzas ou pó. É originado há milhões de anos sob reservatórios de rocha sedimentar, resultante da decomposição de organismos marinhos sujeitos a altas pressões e condições temporais. A extração do gás natural convencional ocorre em campos localizados abaixo de rochas impermeáveis, enquanto formas não convencionais, como gás de xisto e gás ácido, exigem técnicas específicas de extração. O gás natural associado, encontrado próximo a reservatórios de petróleo, historicamente era queimado como subproduto, mas atualmente, em grande parte, é capturado e utilizado (ENERGY, 2024).

Uma classificação adicional do gás natural refere-se à sua forma: *dry* (seco) ou *wet* (molhado). O gás natural seco, com mais de 95% de metano, é formado em profundidades menores, enquanto o gás natural molhado, de qualidade inferior, contém hidrocarbonetos adicionais, como etano e butano, exigindo separação antes de qualquer aplicação industrial ou doméstica. O processo de purificação do gás natural para metano envolve a remoção de óleos e condensados, eliminação de água, separação de outros hidrocarbonetos e, por fim, a remoção de enxofre e CO₂ (ENERGY, 2024). Esse processo de purificação é essencial para garantir a qualidade e a segurança do gás natural utilizado em diversas aplicações.

O gás natural desempenha um papel vital na matriz energética global, sendo uma fonte versátil e eficiente. De acordo com o Relatório de Perspectivas Mundiais de Energia da Agência Internacional de Energia (AIE, 2021), o consumo de gás natural tem aumentado significativamente, impulsionado pela transição para fontes mais limpas e a demanda crescente de energia.

Além do seu papel como fonte de energia, o gás natural desempenha um papel importante na indústria química, servindo como matéria-prima para a produção de diversos produtos, como fertilizantes, plásticos e solventes (IEA, 2022). A sua natureza flexível permite a utilização em uma variedade de setores, incluindo transporte, geração de eletricidade e aplicações domésticas. O gás natural é a principal matéria-prima para obtenção do hidrogênio na indústria.

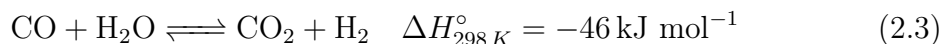
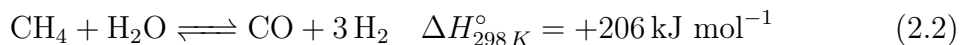
Em termos ambientais, o gás natural é frequentemente considerado uma opção mais limpa em comparação com outros combustíveis fósseis, devido à menor emissão de carbono durante a combustão. No entanto, questões sobre vazamentos de metano e impactos ambientais durante a extração levantam desafios que requerem uma gestão cuidadosa (HYDROGEN UK, 2020).

O consumo mundial de gás natural experimentou uma notável expansão nas últimas décadas, desempenhando um papel significativo na matriz energética global. De acordo com dados do Relatório Anual da Agência Internacional de Energia (AIE, 2021), o consumo global de gás natural cresceu continuamente desde o início do século, impulsionado por diversos fatores, incluindo a busca por fontes de energia mais limpas e a crescente demanda em setores industriais e residenciais.

Segundo a IEA (2023) o *Stated Policies Scenario* (STEPS) fornece uma perspectiva baseada nas configurações políticas mais recentes, incluindo energia, clima e políticas industriais relacionadas, mostrando que o crescimento da demanda de gás natural entre 2022 e 2030 é muito inferior à taxa média de crescimento de 2,2% observada entre 2010 e 2021. Atinge um pico em 2030, mantendo um longo patamar antes de diminuir gradualmente em cerca de 100 bcm até 2050. No *Announced Pledges Scenario* (APS) assume-se que todas as metas nacionais em matéria de energia e clima definidas pelos governos sejam cumpridas na íntegra e antecipadamente. Nesse cenário a demanda pelo gás atinge o pico ainda mais cedo e é 7% inferior até 2030 aos níveis de 2022. Por fim, o cenário que limita o aquecimento global a 1,5°C com objetivo de cumprir as metas das *Net Zero Emissions* (NZE) até 2050, mostra que a demanda pelo gás cai mais de 2% ao ano entre 2022 e 2030, e quase 8% ao ano entre 2030 e 2040. As taxas de declínio são moderadas após 2040 pelo crescimento da utilização de gás natural com CCUS para a produção de hidrogênio de baixas emissões.

2.4 Reforma a vapor do metano

A produção de hidrogênio a partir do gás natural é predominantemente realizada através da reforma a vapor (DOE, 2021; SOUZA, 2018; OLATEJU *et al.*, 2017; SPEIGHT, 2019). Este processo apresenta uma eficiência térmica em torno de 80%, calculada em relação às energias equivalentes do gás natural consumido e do hidrogênio produzido, com um rendimento na produção de hidrogênio de aproximadamente 74% (SOUZA, 2018; OLATEJU *et al.*, 2017; VELAZQUEZ ABAD, 2017). A reforma a vapor é uma reação catalítica contínua do gás natural com vapor d'água, gerando hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono e, indesejavelmente, carbono sob a forma de fuligem (DOE, 2021; SOUZA, 2018; OLATEJU *et al.*, 2017; VELAZQUEZ ABAD, 2017; SPEIGHT, 2011, 2020; BASILE *et al.*, 2015a,b; COSTA-MAGNA *et al.*, 2020). Este processo pode ser representado, de forma geral, a partir das seguintes reações químicas catalisadas:



A Equação 2.2 revela a natureza endotérmica da reação de reforma a vapor do gás natural ($\Delta H_{298\text{K}}^\circ = +206 \text{ kJ/mol}$), indicando a exigência de fornecimento de energia ao sistema. O caráter endotérmico desta reação (variação de entalpia positiva), implica na necessidade de altas temperaturas (entre 650 e 900°C) para promover taxas de rendimento e conversões eficientes dos reagentes. Entretanto,

essa demanda térmica elevada resulta em custos operacionais significativos, uma vez que é necessário aquecer tanto a água (produzindo vapor superaquecido) quanto o sistema reacional (SOUZA, 2018; OLATEJU *et al.*, 2017; SPEIGHT, 2011, 2020).

Por outro lado, a Equação 2.3 descreve a reação de deslocamento gás-água, também conhecida como reação de shift, ou de deslocamento gás-água, utilizada na produção de hidrogênio. Esta reação é exotérmica ($\Delta H_{298 K}^{\circ} = -46 \text{ kJ mol}^{-1}$), liberando energia para o sistema. No contexto do reformador, as elevadas temperaturas desfavorecem essa reação. No entanto, ela desempenha um papel importante na purificação dos gases resultantes, especialmente na remoção de monóxido de carbono (CO) e na maximização da produção de hidrogênio (SOUZA, 2018; OLATEJU *et al.*, 2017; SPEIGHT, 2011, 2020).

Na reforma a vapor do gás natural, este é empregado tanto como fonte primária para a síntese de hidrogênio quanto como combustível, desempenhando um papel relevante no fornecimento de energia para sustentar as temperaturas elevadas requeridas durante o processo de reforma. A proporção de gás natural destinada à queima como combustível oscila entre 30% e 40%, sendo o restante direcionado para a produção de hidrogênio como matéria-prima (SOUZA, 2018). Inclusive, considerando a queima, a reforma a vapor do gás natural apresenta uma emissão estimada entre 0,35 e 0,42 m³ de dióxido de carbono (CO₂) para cada metro cúbico de hidrogênio gerado (SOUZA, 2018).

Este dado é de importância significativa, sugerindo que a obtenção de hidrogênio por meio dessa abordagem, sem a incorporação de tecnologias de CCUS, pode ter sua relevância limitada em um futuro de baixa emissão de carbono (VELAZQUEZ ABAD, 2017). Contudo, a perspectiva de continuar utilizando a tecnologia de reforma a vapor do gás natural, associada à implementação de práticas como a captura, armazenamento e uso de CO₂, pode prolongar a viabilidade dessa rota tecnológica.

2.4.1 Processo industrial da reforma a vapor

O procedimento para a obtenção de hidrogênio por meio da reforma a vapor compreende diversas fases, entre as quais destacam-se as seguintes etapas (EPE, 2022):

1. **Preparação do Gás para Consumo na Planta:**

Esta fase é fundamental para assegurar a qualidade da matéria-prima. Envolve a purificação do gás natural, eliminando contaminantes e hidrocarbonetos mais densos que possam comprometer a eficácia do processo subsequente.

2. **Produção da Mistura CO + H₂ (Gás de Síntese):**

A etapa subsequente implica a transformação do gás natural purificado em

uma mistura composta por monóxido de carbono (CO) e hidrogênio (H₂), conhecida como gás de síntese. Este é um estágio essencial para a obtenção dos componentes necessários à síntese do hidrogênio.

3. Remoção de CO e CO₂ para Alta Pureza de Hidrogênio:

Finalmente, para garantir a pureza desejada do hidrogênio produzido, são implementados processos de remoção seletiva de monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂) da mistura gasosa. Este passo é importante para obter uma corrente de hidrogênio de alta pureza, adequada para diversas aplicações industriais.

Uma representação esquemática de uma instalação destinada à geração de hidrogênio, com a implementação de um processo de remoção de dióxido de carbono (CO₂) por meio da técnica de absorção utilizando solventes, é ilustrada na Figura 2.3.

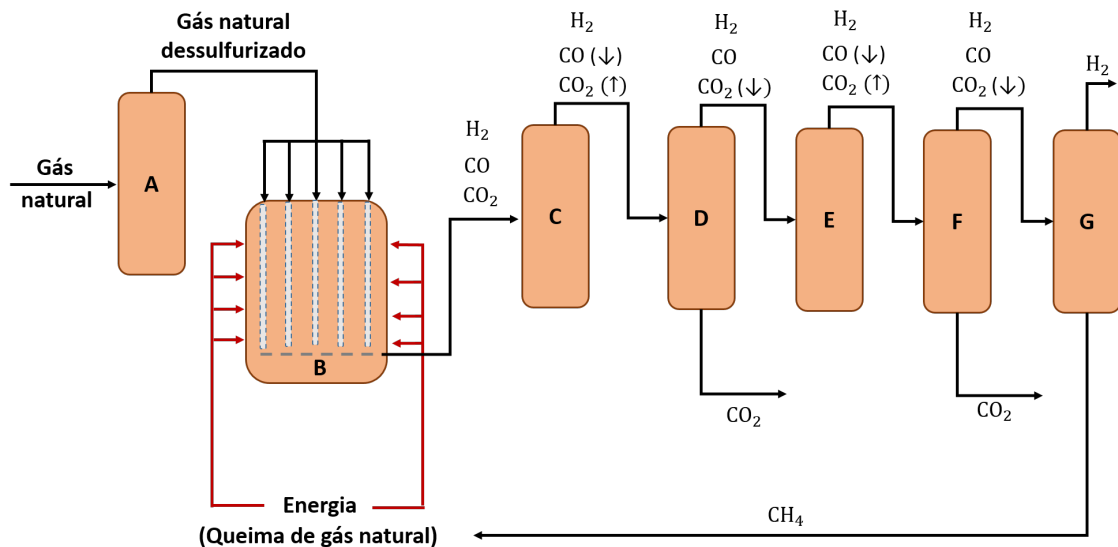


Figura 2.3: Representação da reforma a vapor com remoção de CO₂ por solventes. Fonte: Adaptada de (SOUZA, 2018; VELAZQUEZ ABAD, 2017).

Notas: (A): Dessulfurizador (B): Reformador (C): Convertor de shift (primeiro estágio) (D): Absorvedor de CO₂ (primeiro estágio) (E): Convertor de shift (segundo estágio) (F): Absorvedor de CO₂ (segundo estágio) (G): Metanador (↑): Redução da concentração (↓): Aumento da concentração.

Conforme ilustrado na Figura 2.3, o procedimento inicia-se com a purificação do gás natural destinado ao processo (A), seguida pela etapa de reforma (B). Os gases resultantes são encaminhados para estágios adicionais de conversão, nos quais se produzem volumes suplementares de CO por meio da transformação do CO em CO₂, para posterior eliminação.

Posteriormente, essa corrente é direcionada para uma última etapa de conversão, visando converter os resíduos remanescentes de CO e CO₂ em CH₄, que, por sua vez,

é reintroduzido para ser consumido no processo de combustão, fornecendo energia ao sistema. Ao término dessas fases, alcança-se a obtenção de hidrogênio de elevada pureza (DOE, 2021; SOUZA, 2018; VELAZQUEZ ABAD, 2017; SPEIGHT, 2011, 2020; YUKESH KANNAH *et al.*, 2021).

2.4.2 Processo de reforma a vapor do metano em reatores com membrana

Os reatores com membranas constituem sistemas integrados que realizam simultaneamente as etapas de reação e separação, proporcionando vantagens significativas em termos de produtividade e seletividade nos processos. Além disso, contribuem positivamente para a eficiência econômica ao eliminar a necessidade de etapas adicionais de separação de produtos (BERNARDES, 2009). Pesquisas recentes concentram-se na exploração de membranas cerâmicas e poliméricas, visando melhorar seletividade e durabilidade, elementos importantes para a viabilidade econômica e ambiental do método (UGBEH-JOHNSON *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2022).

A capacidade das membranas de permitir a passagem seletiva do hidrogênio, bloqueando outros componentes facilita a purificação do produto. A remoção seletiva do hidrogênio influencia o equilíbrio das reações de reforma a vapor do metano e de deslocamento gás-água que ocorrem simultaneamente nos reatores, pois, desloca o equilíbrio na direção da formação dos produtos, seguindo o princípio de Le Chatelier, resultando em um aumento da conversão do metano (SILVA, 2008a). Além disso, a configuração dos reatores com membrana possibilita um controle preciso das condições termodinâmicas, contribuindo para a eficiência global do processo (CHEN *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2021). E este processo é altamente endotérmico e ocorre rapidamente utilizando-se um catalisador de Ni/Al₂O₃ (BERNARDES, 2009).

A literatura tem destacado duas configurações distintas para esse sistema. Na primeira abordagem, o catalisador é posicionado na região anular, enquanto o hidrogênio permeia através da membrana em direção ao tubo (permeado). Já no segundo tipo, o catalisador é disposto no tubo, e o hidrogênio permeia em direção à região anular. As Figuras 2.4 e 2.5 exemplificam os dois tipos de configurações (BERNARDES, 2009).

Os resultados obtidos por MARIGLIANO *et al.* (2001) por meio de experimentos indicaram que na configuração em que o catalisador é posicionado na região anular foram observados coeficientes globais de troca térmica superiores. Essa condição resultou em uma maior eficiência na conversão do metano, em comparação com a outra configuração do sistema.

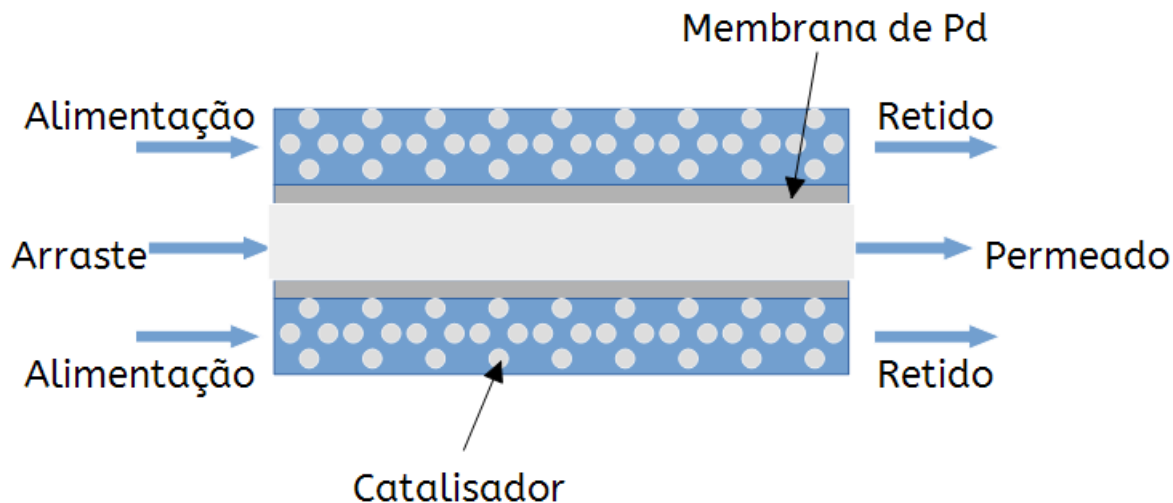


Figura 2.4: Reator com membrana com catalisador na região anular.
 Fonte: Adaptada de (MARIGLIANO *et al.*, 2001)

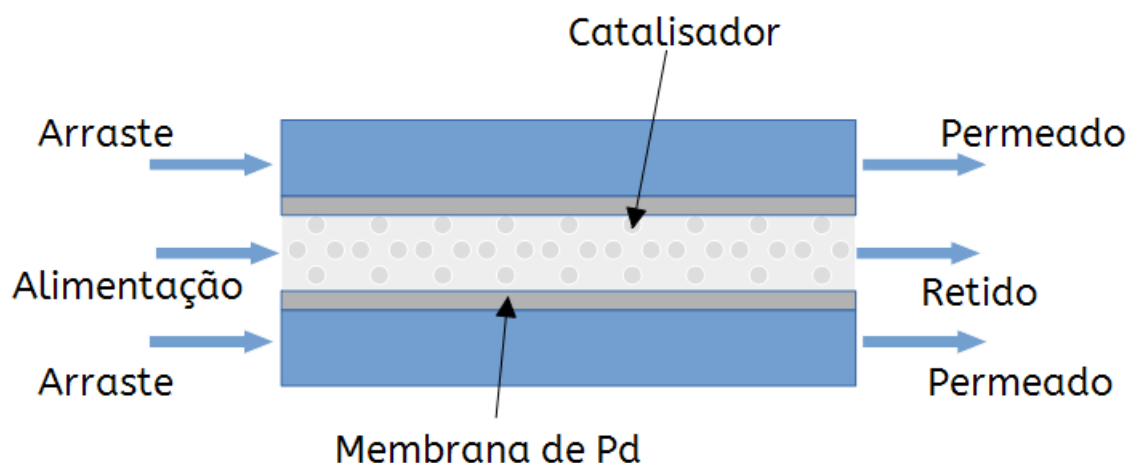


Figura 2.5: Reator com membrana com catalisador na região tubular.
 Fonte: Adaptada de (MARIGLIANO *et al.*, 2001)

Ao integrar as etapas de reação e separação nos processos de reforma do gás natural, esses reatores operam de maneira a retirar o hidrogênio (H_2) do meio reacional à medida que é produzido. Essa abordagem resulta em maiores conversões do metano a temperaturas mais baixas, minimizando a formação de coque e eliminando a exigência de etapas subsequentes de purificação (BERNARDES, 2009).

2.5 Membranas, morfologia, força motriz e transporte

As membranas, segundo a definição de HABERT *et al.* (2006), configuram-se como uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. As características preponderantes dessas membranas, conforme destacado por KUMAR *et al.* (2006), residem na seletividade e permeabilidade, fatores dependentes da configuração das camadas, estrutura porosa (incluindo tamanho de poro, porosidade e tortuosidade), temperatura, massa molecular e diferentes mecanismos de transporte.

As membranas desempenham um papel essencial em várias aplicações, apresentando morfologias distintas adaptadas às exigências específicas. Geralmente, as membranas são classificadas em duas grandes classes: densas e porosas, essa distinção é determinada pelas características da superfície da membrana em contato com a solução a ser separada. A escolha entre essas categorias é determinante para otimizar o desempenho, e destacar a capacidade adaptativa das membranas às necessidades variadas de diferentes processos (HABERT *et al.*, 2006).

A morfologia densa caracteriza-se por uma estrutura compacta, barrando diretamente a passagem de certas moléculas, enquanto a porosa apresenta uma estrutura permeável, permitindo a passagem seletiva. A Figura 2.6 ilustra essas morfologias comumente observadas nas seções transversais de membranas comerciais.

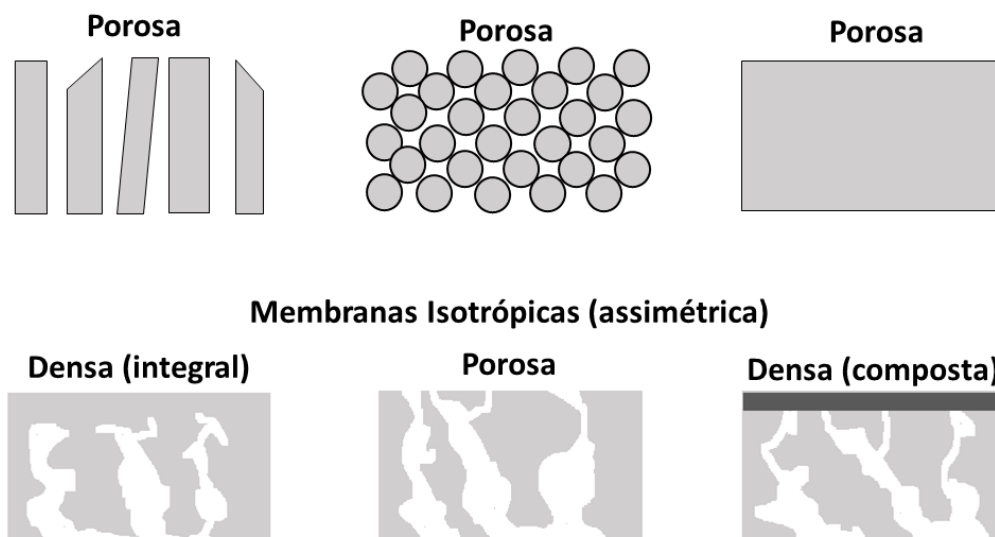


Figura 2.6: Representação esquemática da seção transversal dos diferentes tipos de morfologia de membranas sintéticas.

Fonte: Adaptada de (HABERT *et al.*, 2006)

A seleção entre membranas densas e porosas é feita estrategicamente, considerando a natureza da solução e os requisitos específicos do processo, visando otimizar a eficiência da separação e promover a seletividade máxima sem comprometer a taxa de permeação (HABERT *et al.*, 2006). Tanto membranas densas quanto porosas podem ser classificadas como isotrópicas ou anisotrópicas, dependendo se possuem ou não as mesmas características morfológicas ao longo de sua espessura. As membranas anisotrópicas exibem uma região superior fina, chamada de pele (com ou sem poros), com aproximadamente 1 μm , suportada por uma estrutura porosa. Se ambas as regiões são constituídas do mesmo material, a membrana é classificada como anisotrópica integral, enquanto diferentes materiais em cada região caracterizam a membrana anisotrópica composta.

A avaliação de membranas envolve parâmetros morfológicos e de transporte, sendo a distribuição de tamanho de poros, porosidade superficial e espessura relevantes para membranas porosas. Para membranas densas, as propriedades físico-químicas do polímero utilizado, substâncias a serem separadas e espessura do filme polimérico são parâmetros essenciais. No caso de membranas compostas, características do suporte poroso também devem ser consideradas (HABERT *et al.*, 2006).

Independentemente do tipo de membrana, propriedades de transporte como permeabilidade a gases e líquidos, juntamente com sua capacidade seletiva, são parâmetros fundamentais nos processos de separação. O transporte através de uma membrana requer uma força motriz atuando sobre ela, e nos processos comerciais de separação com membrana, essa força motriz é proporcionada pelo gradiente de potencial químico e/ou elétrico. Considerando que esses processos são, em sua maioria, atérmicos, o gradiente de potencial químico é expresso em termos do gradiente de pressão e concentração (ou pressão parcial). O transporte das diferentes espécies através da membrana pode ocorrer por convecção ou difusão, dependendo da morfologia da membrana e do tipo de força motriz aplicada. Além disso, a morfologia da membrana define os princípios em que se baseiam a sua capacidade seletiva, conforme esquematizado na Figura 2.7 (HABERT *et al.*, 2006).

Em processos que empregam membranas porosas, a capacidade seletiva está intimamente ligada à relação entre o tamanho das espécies presentes e o tamanho dos poros da membrana. Este cenário é evidente em técnicas como microfiltração, nanofiltração, ultrafiltração e diálise. Além disso, é essencial que as espécies presentes sejam inertes em relação ao material que constitui a membrana. Nas membranas porosas, dependendo do tipo de força motriz aplicada, o transporte das espécies através da membrana pode ocorrer tanto de forma convectiva quanto difusiva. Na microfiltração, nanofiltração e ultrafiltração, em que o gradiente de pressão através da membrana é a força motriz, o fluxo permeado é predominantemente convectivo. No entanto, na diálise, em que o gradiente de concentração das espécies é a força

motriz, o fluxo permeado é de natureza difusiva, pois as espécies se difundem pelos poros da membrana, conforme o meio em que estão inseridas (HABERT *et al.*, 2006).

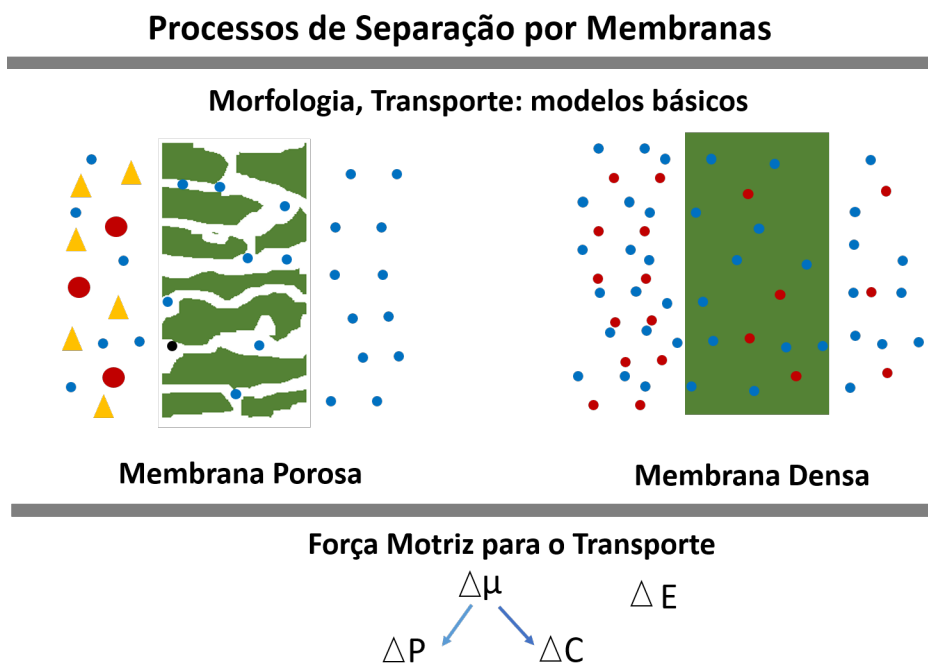


Figura 2.7: Processos de separação por membranas, força motriz e transporte em membranas densas e porosas.

Fonte: Adaptada de (HABERT *et al.*, 2006).

2.5.1 Reator anular com membranas

Há vários modelos de Reator Anular com Membrana (RACM) na literatura para produção de hidrogênio, sendo o mais usado o modelo de reator com configuração do trabalho por SHU *et al.* (1994).

Neste modelo o reator está dividido em três regiões, conforme esquematizado na Figura 2.8:

1. Região anular:

Onde se encontra o leito catalítico. É nesta região onde ocorre as reações de reforma, originando os seguintes produtos: hidrogênio, monóxido e dióxido de carbono, a partir do metano e vapor de água alimentado em vazões concorrente com gás de arraste;

2. Região da membrana:

Representada por um tubo interno, é através dela que ocorre a permeação do hidrogênio;

3. Região de arraste:

Finalmente, a região onde é injetado um gás inerte, geralmente o ar, para remoção do hidrogênio.

A Figura 2.8 mostra o esquema clássico de (RACM) utilizado na produção de hidrogênio.

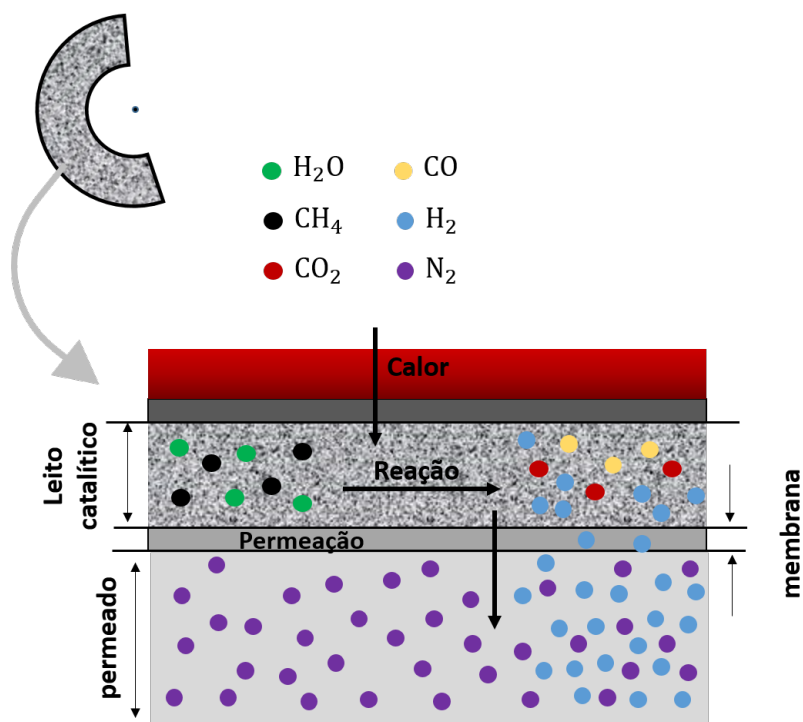


Figura 2.8: Esquema de um reator catalítico com membrana para produção dos hidrogênio.

Fonte: Adaptada de (SILVA, 2008a).

2.5.2 Transporte de hidrogênio através da membrana

De acordo com LU *et al.* (2007), o transporte de hidrogênio através da membrana pode ocorrer em quatro tipos de mecanismo de transporte molecular, nomeadamente:

1. Escoamento viscoso (sem separação):

Fluxo de moléculas através de poros grandes na membrana, sem separação entre as diferentes espécies moleculares.

2. Difusão de Knudsen:

Transporte de moléculas através de poros pequenos na membrana, onde o movimento é regido por colisões com as paredes do poro.

3. Peneiramento molecular por microporos (ou difusão ativada):

Separação de moléculas com base em seu tamanho e forma, através de poros com diâmetros específicos.

4. Regime de solução-difusão:

Transporte de moléculas através da membrana em duas etapas: (1) dissolução da molécula na membrana e (2) difusão da molécula dissolvida através da membrana.

O último mecanismo ocorre exclusivamente em membranas poliméricas não porosas e membranas metálicas. Este trabalho levará em consideração esse mecanismo específico. A permeação do hidrogênio através de uma membrana densa de liga de paládio ocorre por meio do mecanismo de solução-difusão (*solution diffusion mechanism*), como representado na Figura 2.9. Com base no modelo de permeação proposto por WARD e DAO (1999) e nas explicações de SJARDIN *et al.* (2006), as etapas desse processo são:

1. Transporte da molécula do seio do fluido até a superfície da membrana;
2. Adsorção das moléculas de hidrogênio na superfície da membrana;
3. Dissociação das moléculas em átomos de hidrogênio;
4. Dissolução do hidrogênio atômico no seio do metal;
5. Difusão do hidrogênio atômico no seio da membrana;
6. Transição do seio do metal para a superfície do lado da pressão parcial baixa de hidrogênio;
7. Associação ou recombinação do hidrogênio atômico na superfície do metal e formação da molécula de hidrogênio adsorvida;
8. Dessorção do hidrogênio molecular da superfície;
9. Transporte do gás hidrogênio da superfície para o *bulk* (seio do fluido).

Esse mecanismo permite a remoção do hidrogênio do meio reacional por permeação seletiva, favorecendo a formação dos produtos de alta pureza devido ao deslocamento do equilíbrio termodinâmico da reação.

Conforme mencionado por ISMAIL *et al.* (2005), o fluxo de hidrogênio através da membrana segue a lei de Fick. Para o caso ideal, no qual o coeficiente de difusão é independente da distância, tempo e concentração, a expressão pode ser formulada da seguinte maneira:

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (2.4)$$

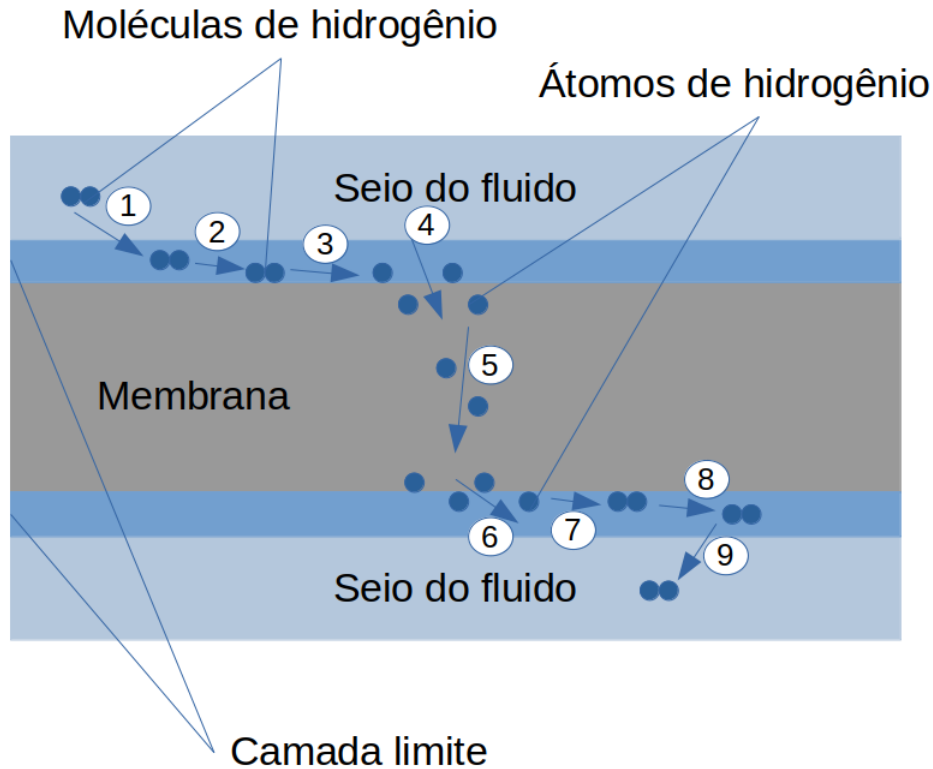


Figura 2.9: Permeação da molécula do hidrogênio através de uma membrana metálica.

Fonte: Adaptada de (SILVA, 2008a).

Essa equação pode ser integrada para obter:

$$J = D \frac{C_1 - C_2}{l} \quad (2.5)$$

Na qual J representa o fluxo de hidrogênio através da membrana, D é o coeficiente de difusão e l é a espessura da membrana. Assumindo J positivo, C_1 é a concentração de hidrogênio na região de alta concentração e C_2 a concentração de hidrogênio na região de baixa concentração. Nessas condições, o equilíbrio termodinâmico entre moléculas de hidrogênio na fase gasosa e átomos de hidrogênio dissolvidos na interface pode ser estabelecido pela seguinte equação:

$$C = Sp^n \quad (2.6)$$

em que S é a solubilidade de hidrogênio e p é a pressão parcial. Substituindo a Equação (2.6) na Equação (2.5), obtém-se:

$$J = \frac{DS}{l} (p^{n_1} - p^{n_2}) \quad (2.7)$$

O produto DS é denominado permeabilidade da membrana K_p , sendo assim, a

permeação do hidrogênio por meio de uma membrana densa de paládio pode ser expressa por:

$$\text{fluxo} = \frac{\text{permeabilidade}}{\text{espessura}} \times \text{força motriz}$$

em que a força motriz é baseada na diferença de pressão parcial do hidrogênio entre as duas faces da membrana. Matematicamente, esta grandeza pode ser escrita pela seguinte equação:

$$\text{força motriz} = p_{\text{H}_2}^n - p_{\text{H}_2P}^n \quad (2.8)$$

em que o p_{H_2P} é a pressão parcial do hidrogênio no permeado e o expoente n no processo de permeação do hidrogênio é determinado pela etapa controladora do processo.

O valor do expoente n é igual a 1 no caso da difusão ser a etapa limitante, a taxa inicial terá uma dependência linear com a concentração de hidrogênio na superfície da membrana KAY *et al.* (1986). A concentração C de átomos de hidrogênio, que varia de acordo com o material (por exemplo de α -Pd), segue a lei de Sievert:

$$C = K P_{\text{H}_2}^{0,5} \quad (2.9)$$

em que K é a constante de equilíbrio de dissociação ou constante de Sievert. Logo, o valor do expoente n é igual a 0,5.

Com isso, o fluxo de permeação de hidrogênio, J_{S,H_2} , pode ser expresso como uma função da raiz quadrada das pressões parciais de hidrogênio na zona de reação e na zona de permeação. A permeabilidade de hidrogênio do reator de membrana de Pd, K_p , é uma função da temperatura de acordo com a equação de Arrhenius, como mostrado na Equação (2.11), (CHOMPUPUN *et al.*, 2018).

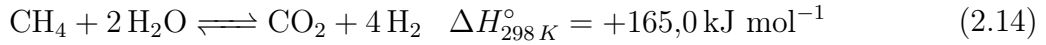
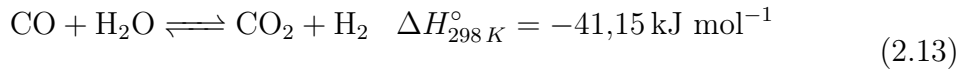
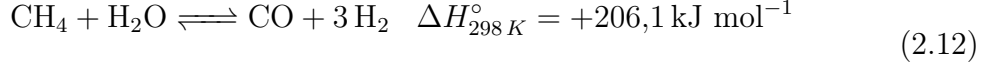
$$J_{S,\text{H}_2} = \frac{K_p}{l} (p_{\text{H}_2}^{0,5} - p_{\text{H}_2P}^{0,5}) \quad (2.10)$$

$$K_p = K_{0,p} e^{-\frac{E_{a,p}}{RT}} \quad (2.11)$$

em que J_{S,H_2} é o fluxo de permeação de hidrogênio ($\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$), K_p é a permeabilidade do hidrogênio na membrana de Pd ($\text{mol}/\text{m s Pa}^{0,5}$), l é a espessura da membrana (m), p_{H_2} e p_{H_2P} são as pressões parciais de hidrogênio no lado do retentado e do permeado (Pa), e $E_{a,p}$ é a energia de ativação da permeação de hidrogênio ($\text{J}/\text{mol K}$).

2.6 Modelagem cinética da reação de reforma a vapor do metano

Um aspecto básico do modelo de reator com membrana para a reforma a vapor do metano é a cinética das reações. A modelagem cinética amplamente empregada nos modelos atuais é aquela descrita por XU e FROMENT (1989). Nessa abordagem, apenas três reações são consideradas relevantes para a reforma a vapor do metano.



A primeira reação, Equação (2.12), é uma reação endotérmica em que o metano reage com o vapor d'água para gerar gás hidrogênio e monóxido de carbono (gás de síntese), sob condições de temperatura e pressão elevadas. A segunda reação, Equação (2.13), é a de deslocamento gás-água, também chamada de *Water-Gas-Shift* (WGS). Por fim, a terceira reação, Equação (2.14), representa a reação global, que é resultado da soma das duas equações anteriores (MARTÍNEZ *et al.*, 2014).

O modelo de XU e FROMENT (1989) pressupõe uma cinética intrínseca usando um catalisador de Ni/MgAl₂O₄, e baseou-se no mecanismo de Langmuir-Hinshelwood. As taxas das reações obtidas foram:

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{\text{H}_2}^{2,5}} \left(\frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1}}{\theta^2} \right) \quad (2.15)$$

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{\text{H}_2}} \left(\frac{p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2}}{\theta^2} \right) \quad (2.16)$$

$$r_3 = \frac{k_3}{p_{\text{H}_2}^{3,5}} \left(\frac{p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_3}}{\theta^2} \right) \quad (2.17)$$

$$\theta = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (2.18)$$

Com p_j ($j = \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2, \text{CO}$ e H_2) representando a pressão parcial de cada espécie. Além disso, k_i ($i = 1, 2$ e 3) é a constante da taxa de reação e K_i ($i = 1, 2$ e 3) é a constante de equilíbrio da reação i e K_j ($j = \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}$ e H_2) é a constante de equilíbrio de adsorção-desorção de cada espécie.

2.7 Fluidodinâmica Computacional CFD

Nas últimas décadas, significativos avanços têm marcado a área de modelagem e simulação, destacando-se a ampla aplicação de técnicas computacionais. Essas ferramentas desempenham um papel relevante na investigação e otimização de processos, visando a maximização da produtividade na produção e separação de produtos, além de permitir a avaliação do desempenho do processo sem a necessidade de implementação do projeto real. A utilização abrangente de diversas ferramentas tem se mostrado essencial para superar os desafios inerentes aos processos industriais. Muitos pesquisadores têm adotado a simulação computacional como uma ferramenta valiosa para explorar os efeitos de vários fenômenos associados a diferentes processos em diversas áreas do conhecimento.

2.7.1 Definição e Etapas de Solução

A CFD é uma técnica numérica essencial para analisar e simular processos envolvendo o escoamento de fluidos, incluindo troca de calor e massa. Sua utilização generalizada deve-se à confiabilidade, rapidez e eficiência econômica em comparação com experimentos. Amplamente aplicada em áreas diversas, desde aerodinâmica até engenharia biomédica, a CFD envolve a resolução de equações diferenciais não lineares por via computacional. Os estudos em CFD iniciam-se com uma análise completa do problema, considerando variáveis, limites físicos, condições iniciais, contornos e propriedades físicas. A metodologia sequencial envolve a criação da geometria/malha e definição do modelo no pré-processamento, seguido pela resolução computacional no grupo de *solvers* e visualização dos resultados no pós-processamento, como ilustra a Figura 2.10 (BUSTAMANTE *et al.*, 2012; SILVA, 2008b; MELO, 2013).

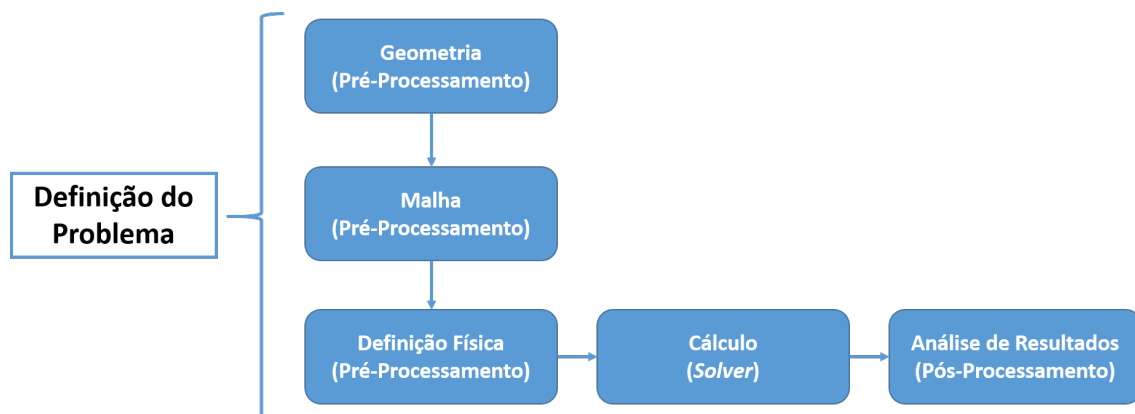


Figura 2.10: Diagrama representativo das fases de resolução de um problema utilizando a abordagem da Fluidodinâmica Computacional (CFD).

Fonte: Adaptada de (JULLIANA, 2014).

Na etapa subsequente, após a definição da geometria do problema, inicia-se a

discretização do espaço físico, envolvendo a subdivisão em células ou volumes de controle, formando malhas computacionais. Essas malhas podem assumir formas variadas, como quadriláteros, triângulos, hexaedros, tetraedros ou combinações destes elementos. A distribuição adequada desses pontos discretizados é crucial para obter uma solução representativa do escoamento, sendo que malhas mais refinadas proporcionam maior acurácia, mas também aumentam o custo computacional. Estratégias como malhas não-uniformes, refinadas em áreas críticas e menos densas em regiões periféricas, ou malhas adaptativas, são adotadas para se obter um equilíbrio entre acurácia e custo computacional. Em casos de problemas transientes, a discretização temporal é aplicada, dividindo o domínio temporal em intervalos de tempo finitos. Essas abordagens são essenciais para simulações CFD eficazes (BUSTAMANTE *et al.*, 2012; MELO, 2013).

2.7.2 Métodos numéricos

Na modelagem matemática de fenômenos de transporte, os balanços de quantidade de movimento, massa e energia, equações constitutivas como a lei de Newton de viscosidade, lei de Fourier e lei de Fick são essenciais. Para resolver numericamente essas equações em um domínio contínuo, recorre-se à aproximação por elementos discretos, utilizando métodos como Diferenças Finitas, Elementos Finitos e Volumes Finitos, sendo este último amplamente utilizado em aplicações de CFD na Engenharia Química. As equações discretizadas são aplicadas à cada célula da malha computacional. Introduzindo condições iniciais, de contorno e outros parâmetros relevantes, o sistema de equações resultantes pode ser resolvido. No Método dos Volumes Finitos, as equações diferenciais parciais são integradas em cada volume de controle, transformando-se em equações algébricas via aplicação do Teorema de Gauss e de aproximações numéricas. O sistema algébrico resultante é resolvido no domínio discreto utilizando métodos como Gauss-Seidel ou GMRES, gradiente conjugado e multi-grid. A solução é analisada e interpretada por meio de um pós-processador, que visualiza e apresenta resultados, incluindo geometria, volumes de controle, gráficos vetoriais, variação de variáveis e rastreamento de partículas (BUSTAMANTE *et al.*, 2012; MELO, 2013; JÚNIOR, 2012; POZRIKIDIS, 2009; VERSTEEG e MALALASEKERA, 1995). A técnica de CFD, embora não seja infalível, oferece vantagens significativas para a análise e escalonamento de processos químicos. Essa abordagem pode ser usada como alternativa a experimentos difíceis ou perigosos, além de proporcionar resultados detalhados, rápidos e menos dispendiosos que experimentos em bancada (BUSTAMANTE *et al.*, 2012). No entanto, possíveis erros na simulação, como erros de arredondamento, discretização, modelagem e convergência numérica, podem desviar os resultados numéricos da realidade física.

2.7.3 O Software OpenFOAM

Existem diversos pacotes CFD disponíveis, incluindo softwares de licença privada, como o Ansys (CFX e Fluent) e softwares livres, como o OpenFOAM[®]. Os softwares de licença privada são amplamente utilizados devido aos investimentos substanciais, códigos bem desenvolvidos e documentação abrangente. No entanto, esses softwares são considerados caixas pretas, já que os usuários desconhecem a implementação dos modelos físicos. Por outro lado, os softwares livres, como o OpenFOAM[®], são distribuídos gratuitamente, fornecem acesso ao código fonte e permitem que os usuários desenvolvam seus próprios *solvers*.

O OpenFOAM[®] é um software gratuito e de código aberto para CFD, escrito usando a linguagem de programação C++, utilizado na manipulação e resolução de campos tensoriais. Organizado em três módulos (*solvers*, utilitários e bibliotecas), como esquematizado na Figura 2.11, fornece códigos para resolver problemas de fenômenos de transporte, ferramentas para pré e pós-processamento, e bibliotecas que oferecem suporte aos *solvers* e utilitários, incluindo modelos físicos. Desenvolvido a partir de 1993 por Henry Weller e Hrvoje Jasak no Imperial College, Londres, o OpenFOAM[®] busca ser um código geral, de qualidade, confiável e eficiente para uso amplo (MELO, 2013; OPENFOAM, 2013). O OpenFOAM[®] apresenta uma

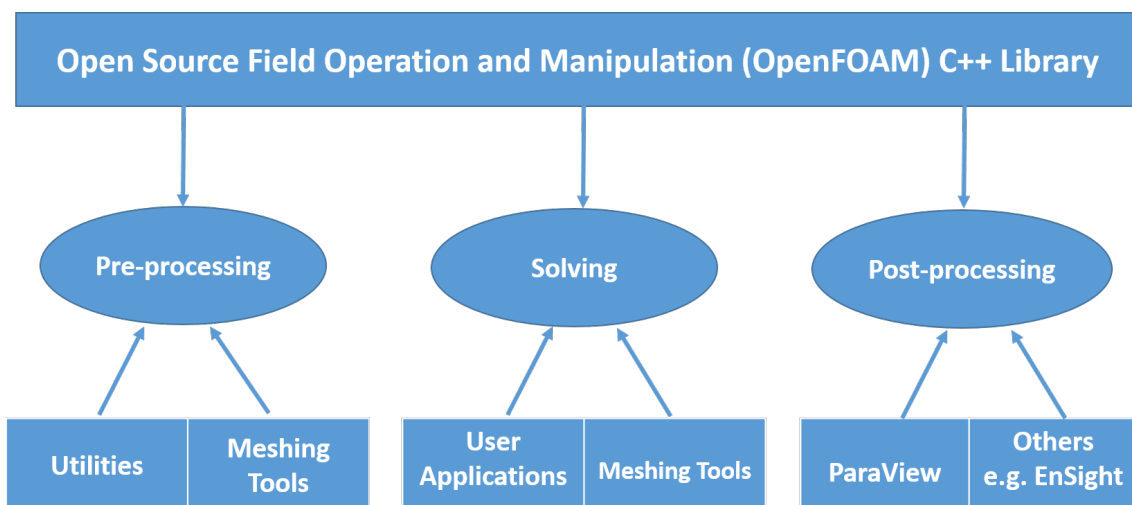


Figura 2.11: Diagrama representativo das fases de resolução de um problema utilizando a abordagem da Fluidodinâmica Computacional CFD.

Fonte: Adaptada de (OPENFOAM, 2013).

significativa vantagem por disponibilizar o código-fonte, possibilitando ao usuário acessar, modificar e ampliar os *solvers* existentes ou criar novos.

Essa característica amplia consideravelmente as aplicações do software, exigindo, no entanto, conhecimento prévio dos métodos, princípios físicos e técnicas de programação associados (SILVA, 2008b; OPENFOAM, 2013).

Quanto à organização dos casos a serem simulados no OpenFOAM[®], é essencial seguir uma configuração específica dos subdiretórios. A Figura 2.12 ilustra essa estrutura, onde cada subdiretório armazena arquivos de texto simples com informações cruciais para o *solver* resolver o caso. Esses arquivos incluem dados sobre geometria, detalhes da malha, condições de contorno, parâmetros numéricos e propriedades físicas do problema. A configuração do caso requer a edição desses arquivos de texto (OPENFOAM, 2013).

O subdiretório *system* engloba arquivos relacionados à solução do caso, como controle de tempo, leitura/escrita de dados de solução, métodos de discretização e métodos de solução de sistemas lineares. Já o subdiretório *constant* contém arquivos relacionados a propriedades físicas e descrição completa de geometria e malha. O subdiretório *time* compreende arquivos individuais de dados para as variáveis tratadas no caso, referindo-se ao instante simulado em que os dados são registrados (OPENFOAM, 2013).

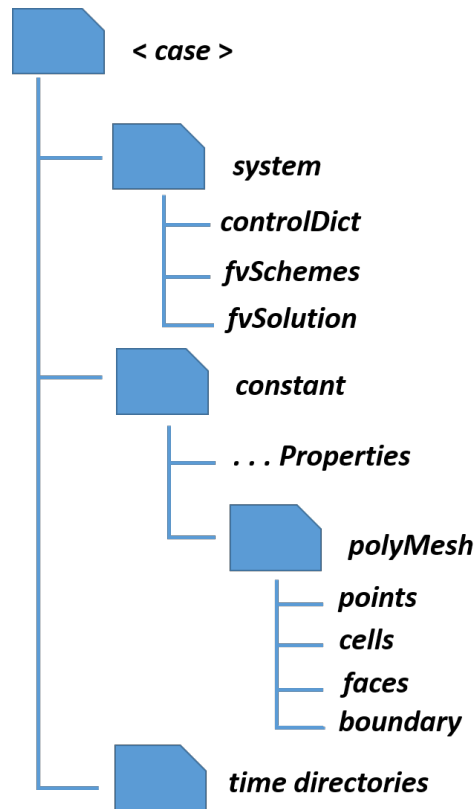


Figura 2.12: Estrutura de diretórios de um caso.

Fonte: Adaptada de (OPENFOAM, 2013).

Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo, são abordados o problema físico, a modelagem matemática, a implementação dos modelos e o estudo de caso de um reator com e sem membrana para a produção de hidrogênio por meio da reforma a vapor do metano, conforme proposto nesta dissertação.

3.1 Problema Físico

O problema físico consiste no escoamento monofásico de um sistema multicomponente compressível, reativo e não isotérmico de uma mistura totalmente miscível de vapor de água e metano através de um meio poroso homogêneo e isotrópico. A modelagem e simulação do reator foi realizada usando o pacote OpenFOAM[®], sendo considerados três arranjos de reatores. Os três arranjos de reatores apresentam simetria cilíndrica, e foram baseados nas condições dos experimentos e simulações reportados por CHOMPUPUN *et al.* (2018). O Reator Cilíndrico sem Membrana (RCSM) consiste em um tubo cilíndrico, o Reator Anular sem Membrana (RASM) consiste em dois tubos cilíndricos concêntricos que delimitam uma região anular e o RACM possui uma geometria similar ao RASM, porém com o tubo interno sendo substituído por uma membrana metálica de paládio, permeável ao hidrogênio.

3.2 Modelagem Matemática

O modelo matemático dos reatores para a reforma a vapor do metano é baseado na modelagem cinética, nas equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia de uma mistura gasosa ocupando um leito fixo de partículas esféricas. O leito de partículas é tratado como um meio poroso isotrópico, cuja resistência ao escoamento é descrita pela lei de Darcy. Essa abordagem permite uma representação detalhada e dinâmica do comportamento do sistema durante o

processo de conversão termoquímica da mistura gasosa.

O modelo foi implementado no OpenFOAM[®] (WELLER *et al.*, 1998) e validado mediante a comparação dos resultados obtidos com simulações e experimentos reportados na literatura (CHOMPUPUN *et al.*, 2018).

As aplicações das equações de conservação para as fases gasosa e sólida, são apresentadas de maneira a destacar que os termos do lado esquerdo são padrões essenciais para a modelagem de fenômenos como o escoamento de gases e a transferência de calor em sólidos. No lado direito, estão agrupados todos os termos fontes, abrangendo tanto as taxas de reação quanto as fontes de energia. Este enfoque permite uma clara distinção entre os componentes fundamentais do modelo, facilitando a compreensão dos processos físicos envolvidos (MAIOLI, 2016). A formulação utilizada no presente trabalho segue como base o equacionamento proposto por ŽUK *et al.* (2022), implementado no *solver porousGasificationFoam*, porém, assumindo-se um sistema com porosidade constante no tempo, e com algumas modificações específicas na modelagem de cada equação, conforme detalhado abaixo.

3.2.1 Conservação de Massa por Componente

A equação de conservação de massa de cada componente da fase gás que ocupa o meio poroso é dada por:

$$\frac{\partial (\epsilon \rho_f Y_i)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f Y_i \mathbf{u}) + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \dot{R}_i \quad (3.1)$$

$$\dot{R}_i = (1 - \epsilon) \rho_S M_i \sum_{j=1}^{N_R} \dot{r}_{ij} \quad (3.2)$$

em que ρ_f é a massa específica da fase gás, Y_i é a fração mássica da espécie i no gás, \mathbf{u} é a velocidade média superficial da fase gás, M_i é massa molar da espécie i , \mathbf{J}_i é o fluxo difusivo mássico, \dot{R}_i é a taxa mássica de reação total da espécie i , ρ_S é a massa específica do catalisador sólido, N_R é o número de reações químicas envolvidas e \dot{r}_{ij} representa a taxa volumétrica de reação em base molar considerando uma modelagem pseudo-homogênea para o leito catalítico, sendo expressa por unidade de massa de catalisador. O fluxo difusivo mássico, \mathbf{J}_i , é calculado por:

$$\mathbf{J}_i = -\epsilon \rho_f D_{eff} \nabla Y_i \quad (3.3)$$

onde D_{eff} é o coeficiente de difusão efetivo das espécies na mistura.

A equação de conservação de massa total da fase gás é dada por:

$$\frac{\partial (\epsilon \rho_f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) = 0 \quad (3.4)$$

3.2.2 Cálculo do Coeficiente de Difusão Efetivo

A equação constitutiva mais simples para o fluxo difusivo é a lei de Fick. No entanto, esse modelo encontra diversas limitações em sistemas multicomponente. A fim de garantir a consistência do modelo, optou-se por uma abordagem baseada em um coeficiente de difusão efetivo que é o mesmo para todas as espécies da mistura. O cálculo desse coeficiente envolve várias etapas. Primeiramente, o coeficiente de difusão binário D_{ij} para cada par de espécies é calculado usando a correlação de Fuller (FULLER *et al.*, 1966):

$$D_{ij} = \frac{T^{1,75}}{p} \frac{1,03 \times 10^{-2} (1/M_i + 1/M_j)^{1/2}}{\left[(\sum \mathcal{V}_i)^{1/3} + (\sum \mathcal{V}_j)^{1/3} \right]^2} \quad (3.5)$$

Em seguida, os coeficientes difusionais de cada espécie na mistura são calculados usando-se a correlação de Wilke (WELTY *et al.*, 2014):

$$D_{i,m} = \frac{1 - X_i}{\sum_{j \neq i}^{N_c} X_j / D_{ij}} \quad (3.6)$$

em que X_i é a fração molar do componente i . A difusividade da mistura é calculada a partir de uma analogia com associação de resistências:

$$\frac{1}{D_m} = \sum_{i=1}^{N_c} \frac{X_i}{D_{i,m}} \quad (3.7)$$

Por fim, o efeito da existência do meio poroso na difusividade é considerado sob a hipótese de meio formado pelo empacotamento aleatório de esferas:

$$D_{eff} = \epsilon D_m \quad (3.8)$$

3.2.3 Conservação de Quantidade de Movimento

A equação de conservação de quantidade de movimento usada é baseada na abordagem DBS (Darcy-Brinkman-Stokes) (NEALE e NADER, 1974), sendo dada por:

$$\frac{1}{\epsilon} \left[\frac{\partial (\rho_f \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot \left(\frac{\rho_f}{\epsilon} \mathbf{u} \mathbf{u} \right) \right] - \nabla \cdot \left\{ \frac{\mu}{\epsilon} \left[\nabla \mathbf{u} + \nabla^T \mathbf{u} - \frac{2}{3} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right] \right\} = -\mu \mathbb{D} \mathbf{u} - \nabla p \quad (3.9)$$

assumindo um meio isotrópico o coeficiente de Darcy é representado pelo escalar \mathbb{D} .

3.2.4 Conservação de Energia para Fase Gasosa

A equação de conservação da energia para um fluido puro é escrita usualmente em termos da entalpia absoluta, h_a , da seguinte forma (BIRD *et al.*, 2004):

$$\rho \frac{Dh_a}{Dt} = -\nabla \cdot \mathbf{q} - (\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u}) + \frac{Dp}{Dt} \quad (3.10)$$

em que,

$$\mathbf{q} = -\kappa_f \nabla T + \sum_{i=1}^{N_c} h_{ai} \mathbf{J}_i \quad (3.11)$$

Desprezando o termo associado à dissipação viscosa ($\boldsymbol{\tau} : \nabla \mathbf{u}$) e aplicando o devido processo de média obtém-se a seguinte equação para conservação de energia de um fluido ocupando um meio poroso (DREW e PASSMAN, 1999):

$$\epsilon \rho_f \frac{Dh_a}{Dt} = -\nabla \cdot \left(-\epsilon \kappa_f \nabla T_f + \sum_{i=1}^{N_c} h_{ai} \mathbf{J}_i \right) + \epsilon \frac{Dp}{Dt} + k_q a_s (T_s - T_f) \quad (3.12)$$

em que κ_f é a condutividade térmica do fluido, k_q é o coeficiente convectivo de transferência de calor entre o gás e o sólido, a_s é a densidade de área superficial do leito, T_f é a temperatura da fase fluida e T_s a temperatura da fase sólida.

Por conveniência, é comum formular a Equação 3.12 em termos da entalpia sensível, em vez da entalpia absoluta. A entalpia absoluta, h_a , e a entalpia sensível, h_s são definidas de acordo com a equação de estado calórica:

$$h_a = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i h_{ai} \quad , \quad h_{ai} = h_{f,i}^0 + \int_{T_0}^T C_{pi}(T) dT \quad (3.13)$$

$$h_s = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i h_{si} = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i (h_{ai} - h_{fi}^0) = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i \int_{T_0}^T C_{pi}(T) dT \quad (3.14)$$

em que $h_{f,i}^0$ é a entalpia de formação da espécie i , e T_0 é a temperatura de referência. É usual definir o calor de reação, \dot{w}_h , como:

$$\dot{w}_h = \sum_{i=1}^{N_c} h_{fi}^0 \dot{R}_i \quad (3.15)$$

Usando a representação polinomial da Janaf (OPENFOAM WIKI, 2012), a entalpia absoluta de cada componente pode ser calculada como:

$$h_{ai}(p, T) = a_{5i} + a_0 T + \frac{a_{1i}}{2} T^2 + \frac{a_{2i}}{3} T^3 + \frac{a_{3i}}{4} T^4 + \frac{a_{4i}}{5} T^5 + h_{r,i}(p, T) \quad (3.16)$$

em que h_{ai} é a entalpia absoluta do componente i , $h_r(p, T)$ é a entalpia residual,

calculada a partir da equação de estado, que para gases ideais é nula. A entalpia de formação, h_{fi}^0 , é calculada considerando a entalpia absoluta no valor de referência $T_0 = 298,15$ K.

$$h_{fi}^0(p, T) = a_{5i} + a_{0i}T_0 + \frac{a_{1i}}{2}T_0^2 + \frac{a_{2i}}{3}T_0^3 + \frac{a_{3i}}{4}T_0^4 + \frac{a_{4i}}{5}T_0^5 \quad (3.17)$$

Com isso, a entalpia sensível do componente i pode ser escrita como $h_{si} = h_{ai} - h_{fi}^0$, e usando as definições acima:

$$h_{si} = a_{0i}(T - T_0) + \frac{a_{1i}}{2}(T^2 - T_0^2) + \frac{a_{2i}}{3}(T^3 - T_0^3) + \frac{a_{3i}}{4}(T^4 - T_0^4) + \frac{a_{4i}}{5}(T^5 - T_0^5) + h_{r,i}(p, T) \quad (3.18)$$

A derivada material de h_a presente na Eq. 3.12 pode ser decomposta da seguinte forma:

$$\epsilon\rho_f \frac{Dh_a}{Dt} = \epsilon\rho_f \frac{D(h_s + h_f)}{Dt} = \epsilon\rho_f \frac{Dh_s}{Dt} + \epsilon\rho_f \frac{Dh_f}{Dt} \quad (3.19)$$

A entalpia de formação da mistura e o seu diferencial podem ser escritos como:

$$h_f = \sum_{i=1}^N Y_i h_{f,i}^0, \quad dh_f = \sum_{i=1}^N h_{f,i}^0 dY_i \quad (3.20)$$

Aplicando a igualdade acima ao diferencial total da entalpia de formação:

$$\frac{Dh_f}{Dt} = \sum_{i=1}^N h_{f,i}^0 \frac{DY_i}{Dt} \quad (3.21)$$

Partindo da equação de conservação de massa do componente pode-se obter:

$$Y_i \frac{\partial(\epsilon\rho_f)}{\partial t} + (\epsilon\rho_f) \frac{\partial Y_i}{\partial t} + Y_i \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) + \rho_f \mathbf{u} \cdot \nabla Y_i + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \dot{R}_i \quad (3.22)$$

$$Y_i \left[\frac{\partial(\epsilon\rho_f)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) \right] + \rho_f \epsilon \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho_f \mathbf{u} \cdot \nabla Y_i + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \dot{R}_i \quad (3.23)$$

Na ausência de mudança de fase entre o gás e o sólido, pode-se reconhecer o termo em colchetes como nulo, de forma que:

$$\rho_f \epsilon \frac{\partial Y_i}{\partial t} + \rho_f \mathbf{u} \cdot \nabla Y_i + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \rho_f \epsilon \frac{DY_i}{Dt} + \nabla \cdot \mathbf{J}_i = \dot{R}_i \quad (3.24)$$

de forma que,

$$\frac{DY_i}{Dt} = \frac{1}{\epsilon\rho_f} \left(\dot{R}_i - \nabla \cdot \mathbf{J}_i \right) \quad (3.25)$$

Substituindo o resultado acima na Eq. 3.21, obtemos:

$$\frac{Dh_f}{Dt} = \frac{1}{\epsilon\rho_f} \sum_{i=1}^{N_c} h_{fi}^0 \left(\dot{R}_i - \nabla \cdot \mathbf{J}_i \right) = \frac{1}{\epsilon\rho_f} \left(\dot{w}_h - \sum_{i=1}^{N_c} h_{fi}^0 \nabla \cdot \mathbf{J}_i \right) \quad (3.26)$$

Substituindo na Eq. 3.19:

$$\epsilon\rho_f \frac{Dh_a}{Dt} = \epsilon\rho_f \frac{D(h_s + h_f)}{Dt} = \epsilon\rho_f \frac{Dh_s}{Dt} + \left(\dot{w}_h - \sum_{i=1}^{N_c} h_{fi}^0 \nabla \cdot \mathbf{J}_i \right) \quad (3.27)$$

Desse modo, desprezando o termo associado a pressão (Dp/Dt), a equação de conservação de energia na fase gasosa escrita em termos da entalpia sensível, h_s , é dada por:

$$\epsilon\rho_f \frac{Dh_s}{Dt} + \nabla \cdot \left(-\epsilon\kappa_f \nabla T_f + \sum_{i=1}^{N_c} h_{ai} \mathbf{J}_i \right) = \sum_{i=1}^{N_c} h_{fi}^0 \nabla \cdot \mathbf{J}_i - \dot{w}_h + k_q a_s (T_s - T_f) \quad (3.28)$$

Escrevendo o equacionamento em termos da temperatura:

$$h_s = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i h_{si} = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i \int_{T_0}^{T} C_{pi} dT \quad (3.29)$$

$$dh_s = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i C_{pi} dT + \sum_{i=1}^{N_c} \int_{T_0}^{T} C_{pi}(T) dT dY_i = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i C_{pi} dT + \sum_{i=1}^{N_c} h_{si} dY_i \quad (3.30)$$

Escrevendo como derivadas materiais:

$$\frac{Dh_s}{Dt} = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i C_{pi} \frac{DT}{Dt} + \sum_{i=1}^{N_c} \int_{T_0}^{T} C_{pi}(T) dT \frac{DY_i}{Dt} = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i C_{pi} \frac{DT}{Dt} + \sum_{i=1}^{N_c} h_{si} \frac{DY_i}{Dt} \quad (3.31)$$

em que se pode reconhecer $C_{pf} = \sum_{i=1}^{N_c} Y_i C_{pi}$. Com isso, pode-se escrever

$$\epsilon\rho_f \frac{Dh_s}{Dt} = \epsilon\rho_f C_{pf} \frac{DT_f}{Dt} + \sum_{i=1}^{N_c} h_{si} \left(\dot{R}_i - \nabla \cdot \mathbf{J}_i \right) \quad (3.32)$$

Substituindo na Eq. 3.28 obtém-se:

$$\epsilon\rho_f C_{pf} \frac{DT_f}{Dt} + \nabla \cdot \left(-\epsilon\kappa_f \nabla T_f + \sum_{i=1}^{N_c} h_{ai} \mathbf{J}_i \right) = \sum_{i=1}^{N_c} h_{ai} \nabla \cdot \mathbf{J}_i - \dot{w}_{ah} + k_q a_s (T_s - T_f) \quad (3.33)$$

em que o calor de reação baseado na entalpia absoluta das espécies é dado por:

$$\dot{w}_{ah} = \sum_{i=1}^{N_c} h_{ai} \dot{R}_i \quad (3.34)$$

Manipulando a derivada material, pode-se reescrever o termo advectivo como:

$$\begin{aligned} \epsilon \rho_f C_{pf} \frac{DT_f}{Dt} &= \epsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \rho_f C_{pf} \mathbf{u} \cdot \nabla T_f \\ &= \epsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f C_{pf} T_f \mathbf{u}) - T_f \nabla \cdot (\rho_f C_{pf} \mathbf{u}) \end{aligned} \quad (3.35)$$

Com isso, a equação da energia da fase fluida pode ser reescrita como:

$$\begin{aligned} \epsilon \rho_f C_{pf} \frac{\partial T_f}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f C_{pf} T_f \mathbf{u}) - T_f \nabla \cdot (\rho_f C_{pf} \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\epsilon \kappa_f \nabla T_f) = \\ \sum_{i=1}^{N_c} [h_{ai} \nabla \cdot \mathbf{J}_i - \nabla \cdot (h_{ai} \mathbf{J}_i)] - \dot{w}_{ah} + k_q a_s (T_s - T_f) \end{aligned} \quad (3.36)$$

O primeiro termo do lado esquerdo da equação representa o termo de acúmulo. O segundo e o terceiro termo estão relacionados ao transporte advectivo de energia, enquanto o quarto termo representa o fluxo térmico por difusão. Os termos no somatório do lado direito representam os fluxos termo-mássicos, associados ao transporte de energia decorrente da difusão mássica das espécies químicas na mistura. O segundo termo do lado esquerdo é o calor de reação, e o terceiro termo é o termo associado à transferência de calor por convecção entre a fase gás e o meio poroso.

3.2.5 Conservação de Energia para Fase Sólida

Utilizando um procedimento de dedução similar e desprezando os termos relativos ao transporte advectivo, os fluxos termo-mássicos e o calor de reação, obtemos a seguinte equação de conservação de energia para a fase sólida:

$$(1 - \epsilon) \rho_s C_{ps} \frac{\partial T_s}{\partial t} - \nabla \cdot [(1 - \epsilon) \kappa_s \nabla T_s] = k_q a_s (T_f - T_s) \quad (3.37)$$

3.2.6 Conservação de Energia da Mistura

A equação de conservação de energia da mistura constituída pelo gás e o meio poroso pode ser obtida assumindo $T_s = T_f = T$ e somando as Eqs. 3.36 e 3.37, de onde se

obtem:

$$(\rho C_p)_{eff} \frac{\partial T}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f C_{pf} T \mathbf{u}) - T \nabla \cdot (\rho_f C_{pf} \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\kappa_{eff} \nabla T) = \sum_{i=1}^{N_c} [h_{ai} \nabla \cdot \mathbf{J}_i - \nabla \cdot (h_{ai} \mathbf{J}_i)] - \dot{w}_{ah} \quad (3.38)$$

em que,

$$(\rho C_p)_{eff} = \epsilon \rho_f C_{pf} + (1 - \epsilon) \rho_s C_{ps} \quad (3.39)$$

$$\kappa_{eff} = \epsilon \rho_f \kappa_f + (1 - \epsilon) \rho_s \kappa_s \quad (3.40)$$

3.2.7 Mecanismo cinético das reações de reforma a vapor

No âmbito deste trabalho, o modelo de reator com membrana para a reforma a vapor do metano adotado baseou-se na formulação proposta por XU e FROMENT (1989), conforme apresentado na Seção 2.6.

As constantes de taxa de reação e as constantes de equilíbrio são relacionadas com a temperatura de acordo com as equações de Arrhenius e Van't Hoff, respectivamente,

$$k_i = k_{i0} e^{-\frac{E_i}{RT}}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.41)$$

$$K_i = K_{i0} e^{-\frac{\Delta H_i}{RT}}, \quad i = 1, 2, 3 \quad (3.42)$$

$$K_j = K_{j0} e^{-\frac{\Delta H_j}{RT}}, \quad j = \text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO} \text{ e } \text{H}_2 \quad (3.43)$$

em que E_i é a energia de ativação da reação i , ΔH_i é a variação de entalpia de reação da reação i em J mol^{-1} , ΔH_j é a variação de entalpia de adsorção da espécie j em J mol^{-1} , R é a constante dos gases ideais em $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, e T é a temperatura.

As equações das taxas de reação para cada espécie são dadas através das Equações (3.44), (3.45), (3.46), (3.47) e (3.48), baseadas nas expressões de taxa de reação das duas reações de reforma a vapor (2.15, 2.16) e a na reação de deslocamento gás-água (2.17).

$$\dot{r}_{\text{CH}_4} = -(\dot{r}_1 + \dot{r}_3) \quad (3.44)$$

$$\dot{r}_{\text{CO}_2} = \dot{r}_2 + \dot{r}_3 \quad (3.45)$$

$$\dot{r}_{\text{CO}} = \dot{r}_1 - \dot{r}_2 \quad (3.46)$$

$$\dot{r}_{\text{H}_2\text{O}} = -(\dot{r}_1 + \dot{r}_2 + 2\dot{r}_3) \quad (3.47)$$

$$\dot{r}_{\text{H}_2} = 3\dot{r}_1 + \dot{r}_2 + 4\dot{r}_3 \quad (3.48)$$

Os valores destes parâmetros são dados na Tabela 3.1

Tabela 3.1: Constantes das taxas das reações, de adsorção e equilíbrio das cinéticas intrínsecas de XU e FROMENT (1989)

Constante	Valor	Unidade
k_1	$3,67 \times 10^{17}$	$\text{mol} \cdot \text{Pa}^{0,5} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
k_2	54,1	$\text{mol} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$
k_3	$8,82 \times 10^{16}$	$\text{mol} \cdot \text{Pa}^{0,5} \cdot \text{kg}_{\text{cat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
K_{CH_4}	$6,65 \times 10^{-9}$	Pa^{-1}
K_{CO}	$8,23 \times 10^{-10}$	Pa^{-1}
K_{H_2}	$6,12 \times 10^{-14}$	Pa^{-1}
$K_{\text{H}_2\text{O}}$	$1,77 \times 10^5$	-
K_1	$8,06 \times 10^{22}$	Pa^2
K_2	$1,41 \times 10^{-2}$	-
K_3	$1,14 \times 10^{21}$	Pa^2
E_1	240100	J/mol
E_2	67130	J/mol
E_3	243900	J/mol
ΔH_1	220200	J/mol
ΔH_2	-37720	J/mol
ΔH_3	182400	J/mol
ΔH_{CH_4}	-38280	J/mol
ΔH_{CO}	-70650	J/mol
ΔH_{H_2}	-82900	J/mol
$\Delta H_{\text{H}_2\text{O}}$	88680	J/mol

Fonte: CHOMPUPUN *et al.* (2018)

3.2.8 Propriedades termofísicas do sólido

Os catalisadores utilizados na reforma a vapor do metano são geralmente derivados de óxido de níquel e operam em temperaturas elevadas, cerca de 850 °C, nos reformadores convencionais. O catalisador mais comum, Ni/ α -Al₂O₃, é aprimorado com Mg e Ca, que aumentam a estabilidade e promovem a reação sem afetar o mecanismo, neutralizando a acidez do suporte e suprimindo reações indesejadas (LISBOA *et al.*, 2005)

No estudo realizado por SHU *et al.* (1994), empregou-se um catalisador de Ni/Al₂O₃ juntamente com membranas de Pd e Pd-Ag/*stainless steel* (SS) para conduzir a reação de reforma a vapor. Para a simulação do reator com membrana em meio poroso, no presente trabalho considerou-se o emprego de um catalisador Ni/Al₂O₃ na reforma a vapor do metano, com uso de uma membrana de Pd para

a separação do hidrogênio. As propriedades e características desses materiais foram baseadas no estudo de CHOMPUPUN *et al.* (2018), as quais estão detalhadas na Tabela 3.2:

Tabela 3.2: Propriedades do material sólido (Ni/Al₂O₃)

Propriedade	Valor	Unidade
Densidade aparente do leito catalítico, ρ_b	0,732	kg/m ³
k_f	0,7	W/m K
\mathbb{D}	$4,87 \times 10^8$	m ²
C_{pS}	1195,7	J/kg K
Teor de níquel	10,34	% em peso
Teor de Alumina	43,06	% em peso
Outros	46,60	% em peso
Superfície do catalisador	207,1	cm ² /g
Volume total de poros	0,52	cm ³ /g
Diâmetros médios dos poros do catalisador	10,68	nm
Diâmetro da partícula	0,18 - 0,25	nm
Densidade do sólido (Ni/Al ₂ O ₃)	1068,61	kg/m ³
Massa do sólido (Ni/Al ₂ O ₃)	0,0175	kg

Fonte: (CHOMPUPUN *et al.*, 2018; ALMEIDA, 2012; SCHAFFNER, 2018; NEIVA *et al.*, 2012; NIST, 2013)

3.2.9 Modelos Termodinâmico e de Transporte

Os cálculos das propriedades termodinâmicas e de transporte das fases foram baseados nas classes JANAF e Sutherland, respectivamente, implementadas na biblioteca *thermophysicalModels* do OpenFOAM[®]. Em cada simulação, os parâmetros dos modelos são escolhidos a partir da manipulação de arquivos de dicionário localizados no diretório do caso, em *constant/thermophysicalProperties*.

As tabelas JANAF (NIST, 2013) fornecem o cálculo de parâmetros termodinâmicos para uma determinada faixa de temperaturas e os respectivos coeficientes considerando dois intervalos. No primeiro intervalo obtém-se as propriedades para temperaturas acima de uma temperatura comum T_{common} e abaixo de T_{high} , e no segundo intervalo, para temperaturas abaixo de T_{common} e acima de T_{low} . A função que relaciona o calor específico C_p (OPENFOAM WIKI, 2012) à T neste cálculo é:

$$C_p(T) = R (a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4) \quad (3.49)$$

em que os valores de a_1 , a_2 , a_3 , a_4 e a_5 são os coeficientes polinomiais de JANAF.

Por sua vez, no modelo de transporte de Sutherland o cálculo da viscosidade dinâmica é feito em função da temperatura, do coeficiente de Sutherland A_S e da

temperatura de Sutherland T_S (ASENCIO, 2019), mediante a seguinte equação:

$$\mu = \frac{A_s \sqrt{T}}{1 + \frac{T_s}{T}} \quad (3.50)$$

A Tabela 3.3 apresenta os valores dos coeficientes polinomialiais de JANAF, coeficiente de Sutherland A_S e da temperatura de Sutherland T_S a 298,15 K usados no presente trabalho:

Tabela 3.3: Coeficientes polinomialiais de JANAF

Comp./Dados	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	A_S	T_S
CH4	5,14988	-0,013671	4,92E-05	-4,85E-08	1,67E-11	1,04E-06	180,03
H2O	3,38684	0,00347498	-6,35E-06	6,97E-09	-2,51E-12	2,47E-06	1085,03
H2	2,34433	0,00798052	-1,95E-05	2,02E-08	-7,38E-12	8,37E-07	262,41
CO2	2,27572	0,00992207	-1,04E-05	6,87E-09	-2,12E-12	1,56E-06	234,25
N2	3,29868	0,00140824	-3,96E-06	5,64E-09	-2,44E-12	1,55E-06	165,66
CO	3,26245	0,00151	-3,88E-06	5,58E-09	-2,47E-12	1,44E-06	121,26

Fonte: (NIST, 2013)

3.2.10 Parâmetros de simulação

Na presente seção, são apresentados os parâmetros para simulação das equações definidas no modelo implementado, que se encontram no diretório **system** existente na pasta do caso a ser simulado, onde estão contidos os arquivos: **controlDict**, **fvSchemes** e **fvSolution**, conforme ilustrado pela Figura 2.12.

No **controlDict** é onde foi configurado o controle de passo de tempo, o número de Courant, o tempo total de simulação, entre outros. No **fvSchemes**, é onde foi definido os métodos de discretização do *Finite Volume Method* (FVM) usados, enquanto que, no **fvSolution**, é onde foi especificado os métodos de resolução de sistemas lineares, bem como a tolerância do erro para as variáveis.

Concernente às configurações do **controlDict**, foi definido um tempo total de simulação de 30 s com escrita de seus resultados a cada 0,1 s e o passo de tempo inicial para a simulação de 10^{-4} s. Em relação ao arquivo **fvSchemes**, todas suas especificações definidas estão apresentadas na Tabela 3.4

- **Euler:** É um método implícito de primeira ordem usado para resolver as derivadas temporais;
- **Least Squares:** calcula gradientes de forma acurada minimizando os erros quadráticos;
- **Gauss linear limited:** utiliza a integração de Gauss aplicada ao volume de cada célula da malha. abordagem linear assume que as variáveis variam

linearmente entre os pontos da malha na aproximação dos gradientes nas faces das células;

- **Linear:** a interpolação linear assume uma variação linear das variáveis entre os pontos discretos;
- **Gauss linearUpwindV:** é um esquema upwind linear que usa a interpolação e informação do gradiente para melhorar a precisão no cálculo da advecção (ou transporte convectivo);
- **Gauss limitedLinear01:** este é um método de discretização que usa uma interpolação linear limitada, é um tipo de limitador linear que garante a estabilidade e a precisão da solução ao limitar gradientes ou fluxos;
- **Gauss limitedlinear:** introduz um limitador para reduzir oscilações numéricas e garantir a estabilidade, particularmente em regiões com grandes gradientes.

Tabela 3.4: Tabela dos métodos numéricos utilizados no arquivo **fvSchemes**

Termo	Esquema Numérico
ddtSchemes	Euler
gradSchemes	leastSquares
laplacianSchemes	Gauss linear limited
interpolationSchemes	linear
snGradSchemes	limited
Termo (divSchemes)	Esquema Numérico (Gauss linear)
div(phi,U)	Gauss linearUpwindV
div(phi,Yi)	Gauss limitedLinear01
div(phi,h)	Gauss limitedLinear

Fonte: Autor

3.2.11 Modelagem da membrana

A modelagem de reatores com membranas torna-se cada vez mais necessária e relevante. Isso porque possibilita a otimização das condições de operação do reator e permite operações em condições menos severas, quando comparadas aos processos convencionais. Nesse sentido, a adição e modelagem da membrana no reator foram realizadas no OpenFOAM[®], ajustando-se às condições específicas do caso em estudo no presente trabalho.

A modelagem do transporte de hidrogênio através da membrana foi baseada na lei de Sievert (CHOMPUPUN *et al.*, 2018), conforme detalhado na Seção 2.5.2. A

membrana no OpenFOAM[®] é representada na geometria e malha como um defletor (*baffle*) de espessura nula, que separa o reator em dois domínios distintos, a saber, o domínio da zona reacional e o da zona de arraste, onde a malha é gerada utilizando o utilitário *blockMesh*. O *Baffle* é criado ao identificar as faces compartilhadas entre blocos ou domínios adjacentes através do *topoSetDict*, posteriormente é criado o *Baffle* usando *createBafflesDict*.

3.3 Implementação Computacional dos Modelos

Na seção anterior foi apresentada a descrição concernente ao problema físico e a modelagem matemática composta por um conjunto de Equações Diferenciais Parciais (EDP's) governantes, que apresentam soluções complexas. Deste modo, para solução das respectivas equações, é aplicado um procedimento numérico de discretização. O processo de discretização das EDP's usando o pacote CFD OpenFOAM[®] ocorre mediante a aplicação do FVM. O FVM é uma técnica que faz a transformação das EDP's que representam as leis de conservação ponto a ponto em equações de conservação integral para cada um dos volumes finitos definidos na malha computacional. Em seguida, são realizadas aproximações numéricas para as integrais superficiais e volumétricas, resultando em um sistema de equações algébricas de dimensão igual ao número de volumes finitos considerados.

3.3.1 Implementação do termo reacional

A implementação do termo reacional de forma linearizada e implícita na equação de conservação de massa da fase gasosa em meio poroso oferece vantagens expressivas em eficiência numérica e estabilidade na simulação de reações químicas. A linearização viabiliza uma resolução numérica robusta para reações não lineares, simplificando o sistema de equações, facilitando convergência e reduzindo o tempo de simulação, especialmente em reações complexas, como a reforma do metano a vapor. A abordagem implícita aprimora a estabilidade numérica, considerando a evolução temporal dos componentes químicos, permitindo passos de tempo significativos e tornando o solver robusto para condições variáveis e transientes. Essa formulação implícita é adaptável a diversas taxas de reação, proporcionando uma convergência eficiente e flexível na modelagem de sistemas complexos de reatores químicos no OpenFOAM[®].

A relação entre fração mássica, Y_i , e fração molar, X_i , é dada por:

$$Y_i = \frac{X_i M_i}{\sum_{j=1}^N X_j M_j} \quad , \quad X_i = \frac{Y_i / M_i}{\sum_{j=1}^N Y_j / M_j} \quad (3.51)$$

E a pressão parcial do componente i na fase gás é definida como:

$$p_i = pX_i \quad (3.52)$$

Com isso, os termos associados à pressão parcial podem ser escritos em função da fração mássica usando:

$$p_i = \left(\frac{p}{\sum_{j=1}^N Y_j/M_j} \right) \frac{1}{M_i} Y_i \quad (3.53)$$

Desta feita, as taxas molares de reação podem ser reescritas como:

$$\dot{r}_1^m = \frac{k_1}{\Theta^2 p_{\text{H}_2}^{2,5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2}^3 p_{\text{CO}}}{K_1} \right) \quad (3.54)$$

$$\dot{r}_2^m = \frac{k_2}{\Theta^2 p_{\text{H}_2}} \left(p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right) \quad (3.55)$$

$$\dot{r}_3^m = \frac{k_3}{\Theta^2 p_{\text{H}_2}^{3,5}} \left(p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{p_{\text{H}_2}^4 p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) \quad (3.56)$$

$$\Theta = 1 + K_{\text{CO}} p_{\text{CO}} + K_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} p_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \quad (3.57)$$

A fim de tratar o termo fonte reacional de forma linearizada e implícita, pode-se usar a seguinte forma geral:

$$-\dot{r}_i^m = A_i Y_i + b_i \quad (3.58)$$

em que \dot{r}_{ij}^m é a taxa molar da reação j associada ao componente i , e A_i e b_i são coeficientes numéricos obtidos na linearização do termo-fonte reacional. O coeficiente A_i deve ser escolhido de forma a contribuir positivamente para a diagonal da matriz de discretização. Como,

$$r_{\text{H}_2}^m = 3r_1^m + r_2^m + 4r_3^m \quad (3.59)$$

então,

$$\begin{aligned} \dot{r}_{\text{H}_2}^m = & \left(\frac{3 k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{\Theta^2 p_{\text{H}_2}^{2,5}} - \frac{3 k_1 p_{\text{H}_2}^{0,5} p_{\text{CO}}}{\Theta^2 K_1} \right. \\ & \left. + \frac{k_2 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{\Theta^2 p_{\text{H}_2}} - \frac{k_2 p_{\text{CO}_2}}{\Theta^2 K_2} + \frac{4 k_3 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{\Theta^2 p_{\text{H}_2}^{3,5}} - \frac{4 k_3 p_{\text{H}_2}^{0,5} p_{\text{CO}_2}}{\Theta^2 K_3} \right) \end{aligned} \quad (3.60)$$

de onde definimos os seguintes coeficientes:

$$A_{H_2 \cdot 1} = \frac{3 k_1 p_{H_2}^{0,5} p_{CO}}{\Theta^2 K_1 Y_{H_2}}, \quad b_{H_2 \cdot 1} = -\frac{3 k_1 p_{CH_4} p_{H_2O}}{\Theta^2 p_{H_2}^{2,5}} \quad (3.61)$$

$$A_{H_2 \cdot 2} = \frac{k_2 p_{CO_2}}{\Theta^2 K_2 Y_{H_2}}, \quad b_{H_2 \cdot 2} = -\frac{k_2 p_{CO} p_{H_2O}}{\Theta^2 p_{H_2}} \quad (3.62)$$

$$A_{H_2 \cdot 3} = \frac{4 k_3 p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}}{\Theta^2 K_3 Y_{H_2}}, \quad b_{H_2 \cdot 3} = -\frac{4 k_3 p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{\Theta^2 p_{H_2}^{3,5}} \quad (3.63)$$

Somando os coeficientes A e b , obtemos a seguinte equação:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\epsilon \rho_f Y_{H_2})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f Y_{H_2} \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\epsilon \rho_f D_{eff} \nabla Y_{H_2}) \\ + (1 - \epsilon) \rho_S M_{H_2} (A_{H_2} Y_{H_2} + b_{H_2}) = 0 \end{aligned} \quad (3.64)$$

em que,

$$A_{H_2} = \frac{1}{\Theta^2 Y_{H_2}} \left(\frac{3 k_1 p_{H_2}^{0,5} p_{CO}}{K_1} + \frac{k_2 p_{CO_2}}{K_2} + \frac{4 k_3 p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}}{K_3} \right) \quad (3.65)$$

$$b_{H_2} = -\frac{1}{\Theta^2} \left(\frac{3 k_1 p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{H_2}^{2,5}} + \frac{k_2 p_{CO} p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \frac{4 k_3 p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^{3,5}} \right) \quad (3.66)$$

O mesmo procedimento é aplicado à equação de conservação de massa dos outros componentes, mas as etapas intermediárias da dedução serão omitidas aqui a fim de não tornar o texto muito extenso.

A forma final da equação de conservação de massa do CH_4 é dada por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\epsilon \rho_f Y_{CH_4})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f Y_{CH_4} \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\epsilon \rho_f D_{eff} \nabla Y_{CH_4}) \\ + (1 - \epsilon) \rho_S M_{CH_4} (A_{CH_4} Y_{CH_4} + b_{CH_4}) = 0 \end{aligned} \quad (3.67)$$

em que os coeficientes A_{CH_4} e b_{CH_4} são definidos por:

$$A_{CH_4} = \frac{1}{\Theta^2 Y_{CH_4}} \left(\frac{k_1 p_{CH_4} p_{H_2O}}{p_{H_2}^{2,5}} + \frac{k_3 p_{CH_4} p_{H_2O}^2}{p_{H_2}^{3,5}} \right) \quad (3.68)$$

$$b_{CH_4} = -\frac{1}{\Theta^2} \left(\frac{k_1 p_{H_2}^{0,5} p_{CO}}{K_1} + \frac{k_3 p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}}{K_3} \right) \quad (3.69)$$

No caso do CO_2 , pode-se escrever as equações como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\epsilon \rho_f Y_{CO_2})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f Y_{CO_2} \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\epsilon \rho_f D_{eff} \nabla Y_{CO_2}) \\ + (1 - \epsilon) \rho_S M_{CO_2} (A_{CO_2} Y_{CO_2} + b_{CO_2}) = 0 \end{aligned} \quad (3.70)$$

em que,

$$A_{\text{CO}_2} = \frac{1}{\Theta^2 Y_{\text{CO}_2}} \left(\frac{k_2 p_{\text{CO}_2}}{K_2} + \frac{k_3 p_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) \quad (3.71)$$

$$b_{\text{CO}_2} = -\frac{1}{\Theta^2} \left(\frac{k_2 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \frac{k_3 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^{3.5}} \right) \quad (3.72)$$

Para o CO, a equação de conservação de massa é escrita como:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\epsilon \rho_f Y_{\text{CO}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f Y_{\text{CO}} \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\epsilon \rho_f D_{eff} \nabla Y_{\text{CO}}) \\ + (1 - \epsilon) \rho_S M_{\text{CO}} (A_{\text{CO}} Y_{\text{CO}} + b_{\text{CO}}) = 0 \end{aligned} \quad (3.73)$$

em que,

$$A_{\text{CO}} = \frac{1}{\Theta^2 Y_{\text{CO}}} \left(\frac{k_1 p_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{CO}}}{K_1} + \frac{k_2 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} \right) \quad (3.74)$$

$$b_{\text{CO}} = -\frac{1}{\Theta^2} \left(\frac{k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{2.5}} + \frac{k_2 p_{\text{CO}_2}}{K_2} \right) \quad (3.75)$$

Finalmente, para a H₂O, as equações são dadas por:

$$\begin{aligned} \frac{\partial (\epsilon \rho_f Y_{\text{H}_2\text{O}})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f Y_{\text{H}_2\text{O}} \mathbf{u}) - \nabla \cdot (\epsilon \rho_f D_{eff} \nabla Y_{\text{H}_2\text{O}}) \\ + (1 - \epsilon) \rho_S M_{\text{H}_2\text{O}} (A_{\text{H}_2\text{O}} Y_{\text{H}_2\text{O}} + b_{\text{H}_2\text{O}}) = 0 \end{aligned} \quad (3.76)$$

em que,

$$\begin{aligned} A_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1}{\Theta^2 Y_{\text{H}_2\text{O}}} \left(\frac{k_1 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}^{2.5}} + \frac{k_2 p_{\text{CO}} p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}} + \frac{2 k_3 p_{\text{CH}_4} p_{\text{H}_2\text{O}}^2}{p_{\text{H}_2}^{3.5}} \right) \\ b_{\text{H}_2\text{O}} = -\frac{1}{\Theta^2} \left(\frac{k_1 p_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{CO}}}{K_1} + \frac{k_2 p_{\text{CO}_2}}{K_2} + \frac{2 k_3 p_{\text{H}_2}^{0.5} p_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) \end{aligned} \quad (3.77)$$

3.3.2 Determinação da conversão de metano e porcentagem de recuperação de hidrogênio

As principais variáveis usadas no presente trabalho para se avaliar o desempenho dos reatores é a conversão do metano alimentado, e para o caso particular do RACM a fração de recuperação de hidrogênio através da membrana na saída do casco (shell) e tubo (tube). A fim de se calcular esses parâmetros de desempenho ao longo da

simulação foi implementado um utilitário de pós-processamento chamado *checkConversion*, definido da seguinte forma:

$$\chi_{CH_4} = \frac{\text{influxCH}_4\text{Shell} + \text{outfluxCH}_4\text{Shell}}{(\text{influxCH}_4\text{Shell})} \times 100 \quad (3.78)$$

$$\epsilon_{H_2} (\%) = \frac{\text{outfluxH}_2\text{Tube}}{(\text{outfluxH}_2\text{Tube} + \text{outfluxH}_2\text{Shell})} \times 100 \quad (3.79)$$

A implementação dessas variáveis no OpenFOAM[®] seguiu as seguintes etapas:

1. Configuração Inicial:

- definiu-se a classe **checkConversion** dentro do namespace **Foam::functionObjects**;
- Construtor **checkConversion** inicializa variáveis e lê as configurações do dicionário, identificando os patches de entrada e saída tanto para o Shell quanto para o Tube.

2. Identificação das Condições de Contorno:

- As condições de contorno nas faces de entrada e saída do shell e do tubo são identificadas usando os índices das faces.

3. Execução:

- No método **execute()**, os campos de interesse são acessados a partir da malha de volumes finitos (**fvMesh**), incluindo frações molares de metano (Y_{CH_4}), hidrogênio (Y_{H_2}) e o campo de fluxo superficial (**phi**);
- Frações molares de CH_4 e H_2 nos patches de entrada e saída são extraídas, assim como os fluxos de massa através desses patches;
- Em seguida calcula-se os fluxos totais de massa de CH_4 e H_2 na entrada e saída dos patches.

4. Cálculo da Conversão:

- O fluxo total de metano que entra no sistema (**influxCH₄Shell**) e o que sai do sistema (**outfluxCH₄Shell**) são somados;
- A conversão do metano é calculada mediante a Equação 3.78.

5. Cálculo da Porcentagem de Recuperação de Hidrogênio:

- A porcentagem de recuperação de hidrogênio através da membrana é calculada como a razão entre o fluxo de H_2 no tubo (**outfluxH₂Tube**) e a soma dos fluxos de H_2 no tubo (**outfluxH₂Tube**) e no shell (**outfluxH₂Shell**), multiplicada por 100;

- A porcentagem de recuperação de hidrogênio é calculada mediante a equação 3.79.

6. Resultado e Saída:

- Informações dos fluxos de entrada e saída de CH₄ e H₂, bem como a conversão e porcentagem de H₂ através da membrana, são impressas e armazenadas no arquivo de histórico **checkConversion.dat**.

3.4 Estudos de caso

Para o estudo de caso do presente trabalho as configurações RCSM, RASM e o RACM foram simuladas considerando a alimentação de uma mistura formada apenas pelos reagentes (CH₄ e H₂O) na zona de reação. No (RACM) o gás de arraste N₂ entra no tubo em fluxo co-corrente com os reagentes. O gás arrasta o produto permeado pelo tubo, enquanto as reações de reforma a vapor (2.12) e WGS (2.13) ocorrem simultaneamente no casco. O modelo assume que apenas essas reações acontecem no casco, e a mistura gasosa é tratada como gás ideal. O reator opera de forma não isotérmica, em que a temperatura varia ao longo do tempo, com comprimento L e raios concêntricos $r_{2,in}$ e $r_{2,ext}$ para (RASM) e (RACM), e $r_{1,in}$ para (RCSM). A simulação computacional foi realizada usando como referência os parâmetros cinéticos, condições operacionais e geometrias de reatores consideradas no trabalho de CHOMPUPUN *et al.* (2018).

Assumiu-se que o problema tem solução axissimétrica, de forma que a geometria considerada para a simulação corresponde ao segmento circular de um cilindro com ângulo de 5° em torno do eixo θ , onde 2,5° acima do eixo para um θ positivo e 2,5° abaixo do eixo para um θ negativo, representando um setor circular da geometria dos reatores.

3.4.1 Caso 1: Reator cilíndrico RCSM

O reator de leito empacotado cilíndrico convencional é um tubo cilíndrico com raio $r_1 = 3,874$ cm e comprimento $L_1 = 50,8$ cm preenchido por um leito de partículas de catalisador de Ni/Al₂O₃. A configuração do reator é apresentada na Figura 3.1. O modelo é usado para estudar parâmetros cinéticos da reação SMR e validação dos resultados do presente trabalho com resultados obtidos na literatura (CHOMPUPUN *et al.*, 2018).

O volume do reator cilíndrico é dado pela Equação 3.80:

$$V = \pi L_1 (r_{1,in})^2 \quad (3.80)$$

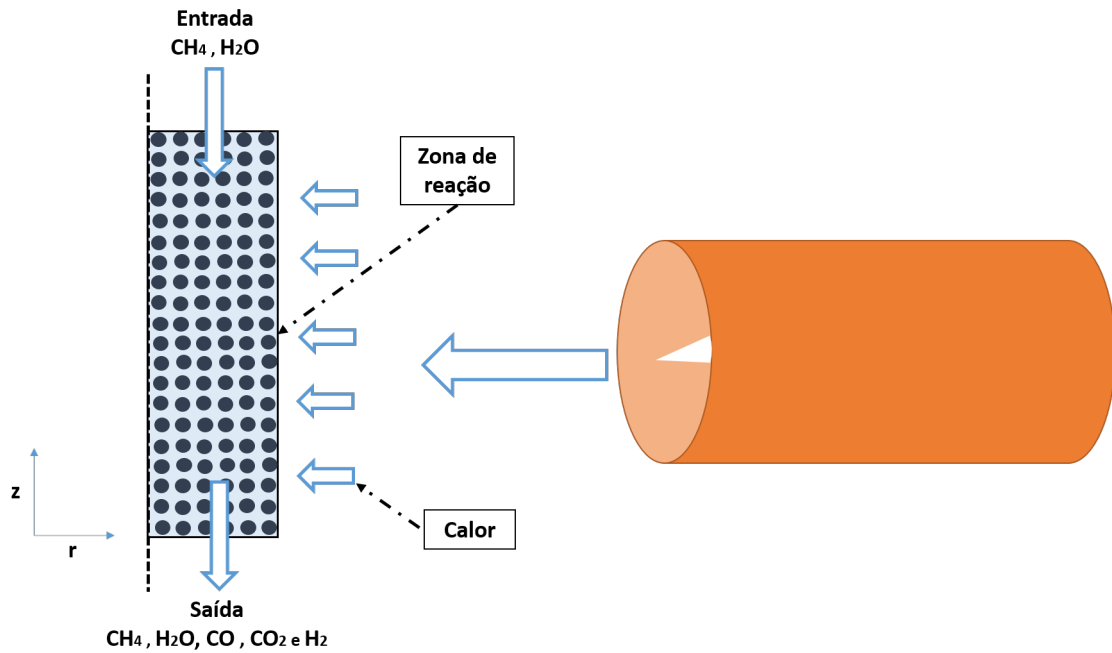


Figura 3.1: Reator cilíndrico RCSM.

Fonte: Autor.

As condições iniciais estão definidas na Seção 3.4.4 e as condições de contorno aplicadas encontram-se descritas na Tabela 3.7.

A Tabela 3.5, apresenta os parâmetros usados no estudo de caso do RCSM.

Tabela 3.5: Parâmetros operacionais utilizados na simulação do RCSM.

Parâmetro	Valor	Unidade
Faixa de temperatura de operação (T_{op})	773 a 873	K
Pressão de operação (p_{op})	3×10^5	Pa
Razão molar H_2O/CH_4	3:1	[-]
Faixa da razão W_{cat}/F_{CH_4}	2,5 à 11,5	$kg_{cat} \text{ s/mol}$
Constante dos gases	8,314	J/mol K
Volume do reator cilíndrico	$2,3 \times 10^{-5}$	m^3

Fonte: (CHOMPUPUN *et al.*, 2018).

3.4.2 Caso 2: Reator cilíndrico concêntrico anular sem membrana RASM

O RASM consiste em dois tubos cilíndricos concêntricos que delimitam uma região anular com raio interno $r_{2,in} = 1,905$ cm e raio externo $r_{2,ext} = 5,461$ cm e comprimento $L_2 = 17,8$ cm, preenchida por um leito de partículas de catalisador de Ni/Al₂O₃. O RASM é descrito por um modelo axissimétrico bidimensional como mostrado na Figura 3.2. Este modelo anular bidimensional é usado para estudar

e analisar o RASM e comparar o seu desempenho com o RACM (CHOMPUPUN *et al.*, 2018). O volume do reator cilíndrico concêntrico anular sem membrana é

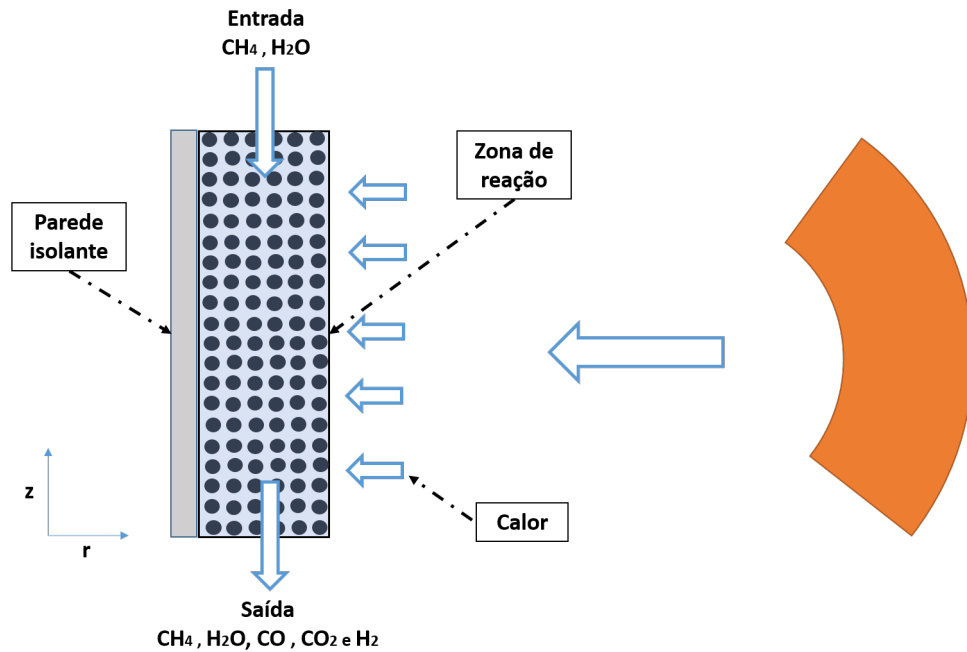


Figura 3.2: Reator cilíndrico concêntrico anular sem membrana RASM.

Fonte: Autor.

dados pela Equação 3.81:

$$V = \pi L_2 [(r_{2,in})^2 - (r_{2,ext})^2] \quad (3.81)$$

As condições iniciais estão definidas na Seção 3.4.4 e as condições de contorno encontram-se descritas na Tabela 3.7. Os parâmetros de operação do RASM, são apresentados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Parâmetros operacionais utilizados na simulação do RASM.

Parâmetro	Valor	Unidade
Temperatura de operação (T_{op})	873	K
Pressão de operação (P_{op})	5×10^5	Pa
Razão molar H_2O/CH_4	5:1	[-]
Razão W_{cat}/F_{CH_4}	300	kg s/mol
Constante dos gases	8,314	J/mol K
Volume do reator cilíndrico	$1,46 \times 10^{-5}$	m^3

Fonte: (CHOMPUPUN *et al.*, 2018).

3.4.3 Caso 3: Reator cilíndrico concêntrico anular com membrana RACM

A configuração do reator é apresentada na Figura 3.3. O RACM possui uma geometria similar ao RASM ($r_{3,in} = r_{2,in}$, $r_{3,ext} = r_{2,ext}$, $L_3 = L_2$), porém com o tubo interno sendo substituído por uma membrana metálica de paládio, permeável ao hidrogênio. A região anular é chamada de zona de reação ou de Retentado (R), e a região interna ao tubo da membrana é chamada de zona de arraste ou Permeado (P).

Foi considerado o uso de nitrogênio puro como gás de arraste, cuja vazão foi calculada de duas formas. Primeiramente, a partir do número de Reynolds do escoamento no tubo, de acordo a Equação 3.82:

$$\text{Re}_P = \frac{2 r_{3,in} \rho_P u_{in,P}}{\mu_P} \quad (3.82)$$

sendo este procedimento usado nos testes para avaliação da influência do número de Reynolds do permeado no desempenho do reator. Em outro contexto foi realizada a análise de sensibilidade das variáveis de operação do RACM, em que as vazões de alimentação do gás de arraste foram determinadas mediante a relação estequiométrica entre as equações da reforma a vapor do metano Equação 2.14 e da produção de amônia, que tem estequiometria dada pela Equação 3.83:



A amarração das estequiometrias da reação de reforma a vapor do metano e da produção do amônia é feita assumindo que o hidrogênio produzido seria utilizado para esta finalidade. A quantidade de hidrogênio produzido na reforma do metano pode ser utilizada como matéria-prima para a produção de amônia. Assim, a relação entre os coeficientes estequiométricos é dada por:

1. **Produção de Hidrogênio:** 1 mol de CH_4 produz 4 mol de H_2 ;
2. **Consumo de Hidrogênio para Amônia:** 3 mol H_2 reage com 1 mol de N_2 para formar 2 mol NH_3 , conforme a Equação 3.83:

Com exceção da vazão de gás de arraste, os parâmetros de operação do RACM são os mesmo do RASM, mostrados anteriormente na Tabela 3.6, com o cálculo do volume conforme a Equação 3.81, as condições iniciais descritas na Seção 3.4.4 e as condições de contorno da Tabela 3.7, respectivamente.

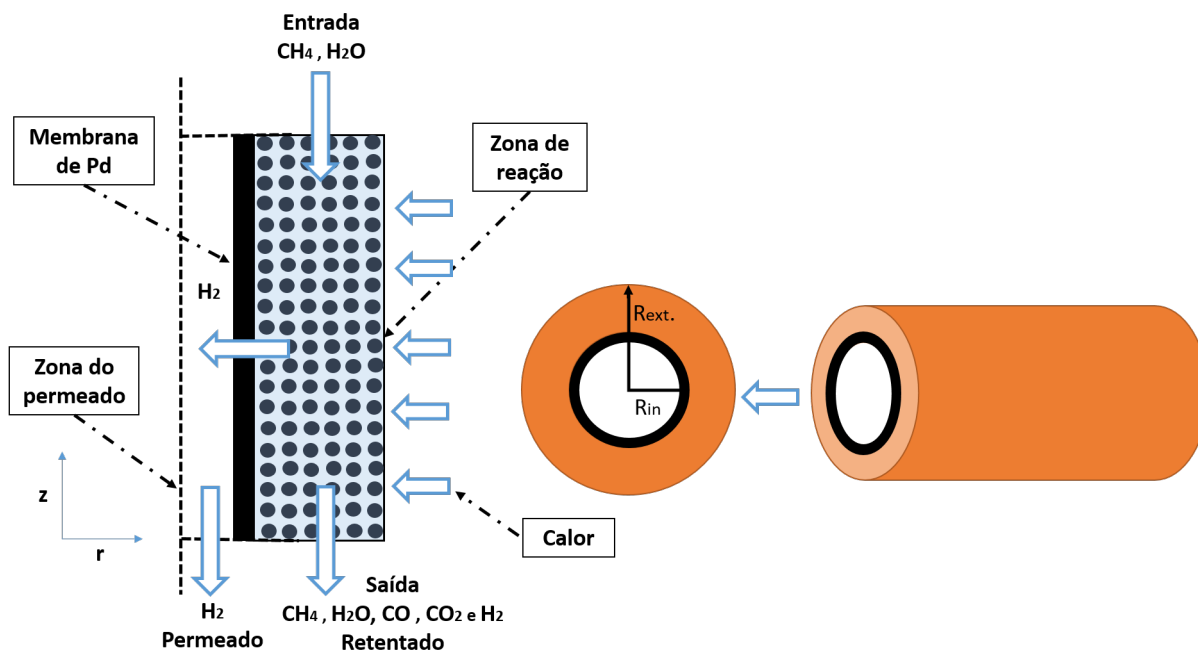


Figura 3.3: Reator cilíndrico concêntrico anular com membrana RACM.

Fonte: Autor.

3.4.4 Definição das Condições de Simulação

Para modelar e simular um reator ou outro equipamento, é importante considerar a definição das condições iniciais e de contorno, uma vez que desempenham um papel fundamental na resolução das equações diferenciais que regem a modelagem matemática do equipamento. A correta definição dessas condições são essenciais, pois exercem um impacto significativo na estabilidade e qualidade da simulação numérica.

Condições iniciais

No instante inicial, considera-se que não há fluxo dos gases dentro do reator, tanto na zona de reação como na zona de arraste, resultando em uma velocidade de gás nula. A pressão inicial é uniforme e definida de acordo com a pressão de operação do caso em estudo. As frações molares iniciais para cada componente são definidas considerando a condição na alimentação no reator e na zona de arraste. Igualmente, considera-se que uma temperatura da mistura igual à temperatura de operação do caso em estudo, que é a imposta na parede externa do reator.

Condições de contorno

A Tabela 3.7, apresenta as condições de contorno empregadas na modelagem matemática dos reatores.

Tabela 3.7: Condições de contorno para a modelagem axissimétrica bidimensional do reator cilíndrico anular catalítico com e sem membrana.

Posições	Momentum	Massa	Energia
Para reatores de leito empacotado com e sem membrana			
No leito catalítico			
Entrada	$\mathbf{u} = u_{in}\hat{\mathbf{e}}_z$	$Y_i = Y_{i,in}$	$T = T_{in}$
Saída	$p = p_{out}$	$-\mathbf{n} \cdot \nabla Y_i = 0$	$-\mathbf{n} \cdot \nabla T = 0$
No permeado			
Entrada	$\mathbf{u} = u_{in, per}\hat{\mathbf{e}}_z$	$Y_i = Y_{i,in,per}$	$T = T_{in}$
Saída	$p = p_{out, per}$	$-\mathbf{n} \cdot \nabla Y_{i,por} = 0$	$-\mathbf{n} \cdot \nabla T = 0$
Na parede externa dos reatores	$\mathbf{u} = 0$	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$	$T = T_{wall}$
Na parede interna do reator RASM	$\mathbf{u} = 0$	$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{N}_i = 0$	$-\mathbf{n} \cdot \nabla T = 0$

Definição do fluxo mássico global do componente \mathbf{N}_i :

$$\mathbf{N}_i = \rho \mathbf{u} Y_i + \mathbf{J}_i \quad (3.84)$$

Condições de salto na membrana: Conservação de massa total

$$[(\rho \mathbf{u}) \cdot \hat{\mathbf{n}}]_{\text{reac}} = - [(\rho \mathbf{u}) \cdot \hat{\mathbf{n}}]_{\text{per}} \quad (3.85)$$

Conservação de massa do H_2

$$\{[(\rho \mathbf{u} Y_{H_2}) + \mathbf{J}_i] \cdot \hat{\mathbf{n}}\}_{\text{reac}} = - \{[(\rho \mathbf{u} Y_{H_2}) + \mathbf{J}_i] \cdot \hat{\mathbf{n}}\}_{\text{per}} \quad (3.86)$$

$$(\mathbf{N}_{H_2} \cdot \hat{\mathbf{n}})_{\text{reac}} = - (\mathbf{N}_{H_2} \cdot \hat{\mathbf{n}})_{\text{per}} \quad (3.87)$$

Conservação de energia do H_2

$$[(h_{aH_2} \mathbf{N}_{H_2}) \cdot \hat{\mathbf{n}}]_{\text{reac}} = - [(h_{aH_2} \mathbf{N}_{H_2}) \cdot \hat{\mathbf{n}}]_{\text{per}} \quad (3.88)$$

3.4.5 Geração e Análise de convergência de malha

Geração de malha

As malhas e os modelos geométricos dos reatores cilíndricos e anulares com e sem membrana, foram confeccionadas através do utilitário *blockMesh* do OpenFOAM[®], cujo padrão é construir malhas estruturadas de elementos hexaédricos e definir a configuração das informações detalhadas sobre a geometria e a discretização da malha. Cabe salientar que o utilitário *blockMesh* gera apenas malhas tridimensionais. Portanto, para que se defina uma geometria/malha bidimensional, é necessário configurar a terceira dimensão como *wedge*, que corresponderia a apenas uma célula

nesta direção (OPENFOAM, 2013).

Tendo em conta as geometrias das Figuras 3.1, 3.2 e 3.3 dos casos em estudo, foram configuradas três malhas estruturadas hexaedro-dominantes distintas com diferentes graus de refinamento, a fim de se verificar até que ponto suas características influenciam no resultado da simulação, respectivamente: Malha 0 (M0), Malha 1 (M1) e Malha 2 (M2) testadas em ordem crescente de refinamento conforme apresentado nas Figuras 3.4, 3.5 e 3.6.

- M0: $N_r = 10$, $N_\Theta = 1$ e $N_z = 50$;

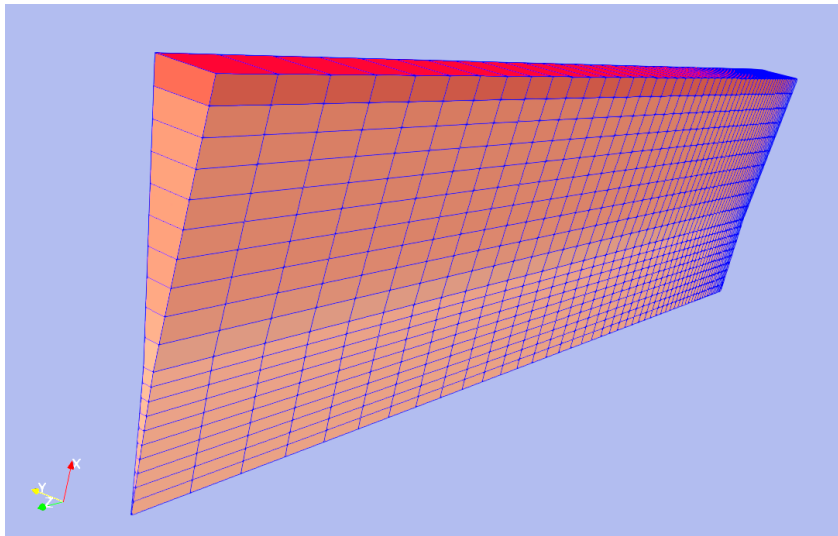


Figura 3.4: Malha computacional axi-simétrica 3D do RACM M0.

Fonte: Autor.

- M1: $N_r = 14$, $N_\Theta = 1$ e $N_z = 72$;

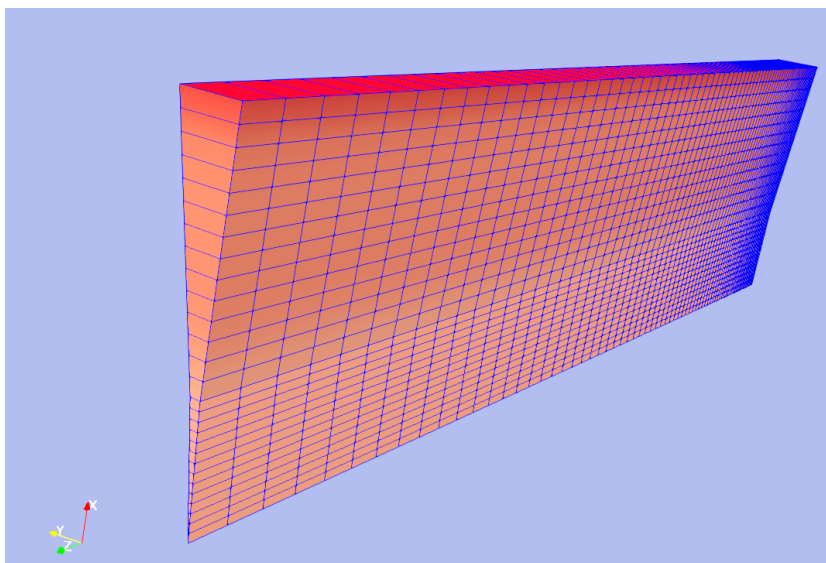


Figura 3.5: Malha computacional axi-simétrica 3D do RACM M1.

Fonte: Autor.

- M2: $N_r = 20$, $N_\Theta = 1$ e $N_z = 100$;

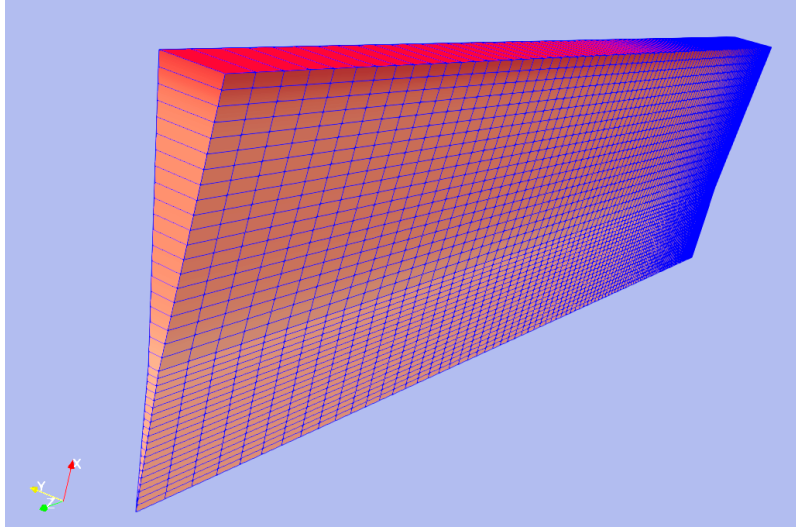


Figura 3.6: Malha computacional axi-simétrica 3D do RACM M2.

Fonte: Autor.

Análise de convergência de malha

Na simulação numérica, a análise de convergência de malha é essencial para garantir que os resultados não dependam do grau de discretização da malha usada. O nível de refinamento da malha é determinado pela quantidade de pontos discretos, e um refinamento maior leva a um custo computacional e tempo de simulação maior. Assim, é essencial realizar testes de malha para determinar o número mínimo de volumes discretos necessários para que os resultados sejam invariáveis e que as soluções sejam aceitáveis em comparação com malhas mais complexas (MAIOLI, 2016).

Durante o teste de malha foram avaliadas a temperatura, a pressão, a fração molar das espécies e a conversão de metano ao longo do comprimento dos reatores. A análise de convergência de malha do presente estudo envolveu as seguintes etapas:

1. **Métricas de análise:** As métricas escolhidas foram as normas vetoriais Euclidianas, sendo usadas a norma 2 (Equação 3.89) e a norma infinita (Equação 3.90) para a análise da convergência da malha (HLADÍK e ČERNÝ, 2015), conforme definidas abaixo.

$$\|y\|_2 = \sqrt{\sum_i (y_i^{(M_j)} - y_i^{(M_k)})^2} \quad (3.89)$$

$$\|y\|_\infty = \max_i |(y_i^{(M_j)} - y_i^{(M_k)})| \quad (3.90)$$

em que, y é a variável avaliada, sendo a temperatura, pressão, a fração molar das espécies ou a conversão do metano e M a malha, com $j = 1, 2, 3$ e $k =$

1, 2, 3, onde $j \neq k$. Para o cálculo da norma infinita relativa ($N_\infty(\%)$) usou-se (Equação 3.91):

$$N_\infty(\%) = \frac{\|y\|_\infty}{\max_i |(y_i^{(M_j)})|} \quad (3.91)$$

2. **Critério de convergência:** Ao fazer uso das normas 2 e infinita para análise de convergência, o critério de convergência da malha, geralmente envolve comparação dos valores obtidos com uma tolerância predefinida, de acordo com a seguinte equação:

$$\|y\|_m < \epsilon_e \quad (3.92)$$

em que ϵ_e é a tolerância escolhida para a convergência do método, sendo $m = 2$ ou $m = \infty$.

3. **Simulações Numéricas:** As simulações no OpenFOAM[®] foram realizadas para cada configuração de malha. A solução das equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia, bem como as equações químicas para a reação de reforma a vapor do metano, estavam incluídas nas simulações. Para garantir a comparabilidade dos resultados, as condições de contorno e os parâmetros operacionais foram mantidos inalterados. Todas as rotinas computacionais foram feitas em um processador de 64 *bit*, 3,40 GHz Intel Core i7-2600 com 16 GB de memória RAM, no qual obteve-se uma média de 9 horas para os cálculos e iterações até a convergência de resultados com a malha M0.

3.4.6 Determinação do estado estacionário

A determinação do estado estacionário de um processo dinâmico é fundamental para a eficiência operacional, modelagem e análise de desempenho das variáveis do processo. Um processo dinâmico atinge o estado estacionário quando as variáveis do sistema passam a ser constantes ao longo do tempo. Esse conhecimento é essencial, pois permite efetuar um planejamento eficaz das simulações de modo a reduzir os custos computacionais.

Para os processos transientes, o parâmetro tempo em que o sistema chega ao estado estacionário é importante para uma boa simulação. Em tese, quanto menor é o tempo em que o processo atinge o estado estacionário, menor é o custo computacional. Desta feita, foi analisado para o presente estudo de caso, o tempo de simulação necessário para se atingir o estado estacionário. Utilizou-se as métricas de norma 2 (Equação 3.93) e norma infinita (Equação 3.94), para determinar o estado estacionário (HLADÍK e ČERNÝ, 2015), fazendo a relação de cada passo de tempo com o

último tempo de simulação na respetiva malha, conforme as seguintes equações:

$$\|x_t\|_2 = \sqrt{\sum_i \left(x_{(\infty),i}^{(M_j)} - x_{(t),i}^{(M_j)}\right)^2} \quad (3.93)$$

$$\|x_t\|_\infty = \max_i |x_{(\infty),i}^{(M_j)} - x_{(t),i}^{(M_j)}| \quad (3.94)$$

em que, x é definido por temperatura, pressão, a fração molar das espécies ou conversão do metano, sendo M a malha, com $j = 1, 2, 3$.

O critério para determinar o estado estacionário é obtido quando o valor resultante da norma 2 ou da norma infinita é menor que um valor de tolerância predefinido, ϵ , por um período de tempo suficiente.

$$\|x(t)\|_m < \epsilon_e \quad (3.95)$$

em que ϵ_e é a tolerância escolhida para a convergência do método, sendo $m = 2$ ou $m = \infty$.

3.5 Aplicação base: porousGasificationFoam

Para o desenvolvimento do trabalho em CFD, buscou-se uma aplicação em OpenFOAM[®] para simulação com características similares ao problema em questão. O uso do solver *porousGasificationFoam*, cumpre com as características básicas que poderiam ser moldadas para implementar o modelo sem maior complexidade, por envolver a resolução de problemas que envolve reações químicas em meios porosos, e onde podem ser ainda configurados os campos de velocidade, pressão, temperatura, e das frações mássicas das espécies químicas envolvidas nas reações. O *solver* possui uma vasta biblioteca *porousGasificationMedia* que inclui as seguintes partes principais (RYMARZ *et al.*, 2022), nomeadamente:

- **PyrolysisModels:** classe que avalia o estado e as propriedades do meio poroso;
- **ThermophysicalModels:** classe que implementa as propriedades termofísicas e químicas de meios porosos;
- **PorosityModels:** classes que implementa as propriedades mecânicas de meio poroso.

Uma das vantagens do *porousGasificationFoam* é que esta aplicação contém uma estrutura simples, e com características semelhantes ao *reactingFoam*, principalmente na parte da modelagem das equações de conservação de energia. Cabe salientar que o referido *solver* foi implementado na versão OpenFOAM-8.

3.6 Pré-processamento

Para executar um caso, deve ser feita uma lista de ações padrão ou seja, gerar malha (blockMesh, snappyHexMesh ou Salome), definindo as condições iniciais e de contorno para U, p, T, entre outros campos, especificando dicionários de controle no sistema e diretórios constantes. A estrutura de caso é o mesmo que nas simulações no OpenFOAM[®], contendo também os três diretórios (RYMARZ *et al.*, 2022), nomeadamente:

1. **0:** contém todas as condições iniciais e de contorno necessárias para os campos (p, U, T, T_s , Y_i , Df (Termo de resistência de Darcy), entre outros);
2. **constant:** inclui arquivos que especificam as propriedades físicas do modelo, tais como: *pyrolysisProperties*, *solidThermophysicalProperties*, *radiationProperties*, *chemistryProperties*, *heatTransferProperties*, *porosityProperties* e *specieTransferProperties*;
3. **system:** diretório contém parâmetros de controle de simulação *controlDict*, esquemas de discretização *fvSchemes*, controle de solução *fvSolution* e outros, por exemplo, dicionário de decomposição de domínio para simulação de multiprocessos, *decomposeParDict*.

3.7 Algoritmo do código desenvolvido

O esquema de algoritmo adotado na solução do modelo implementado é apresentado na Figura 3.7. O presente esquema de algoritmo para a simulação fluidodinâmica da reforma a vapor do metano em um reator com membrana utilizando OpenFOAM[®] é um processo metodológico que envolve várias etapas interligadas. A primeira delas é a inicialização do loop temporal, que serve para estabelecer a base para futuras iterações de simulação. Para começar, as propriedades do sistema, que incluem as condições iniciais e de contorno, são lidas. Essas propriedades definem o comportamento do fluido e as interações nos reatores. Em seguida, para garantir a conservação da massa, a equação da continuidade é calculada. Após isso, as equações de conservação de quantidade de movimento, são resolvidas para descrever o movimento do fluido sob a influência de forças externas e internas.

A seguir, é abordada a conservação de energia da mistura sólido/fluido. Isso permite a análise das trocas térmicas que ocorrem durante o processo. Após a atualização das propriedades termodinâmicas e de transporte do fluido, o algoritmo prossegue para determinar o campo de pressão, que é essencial para a dinâmica do fluido. É necessário calcular as frações mássicas dos componentes da mistura gasosa

para entender as reações químicas que ocorrem no reator. A atualização das taxas de reação, o cálculo do calor de reação e os fluxos termo-mássicos são usados para mostrar as condições do sistema atual.

Além disso, o coeficiente de difusão mássico e as taxas de reação são ajustados para se avaliar as interações entre os componentes de forma precisa. As equações de conservação de massa para cada espécie são então resolvidas sequencialmente. Isso permite uma análise cuidadosa do comportamento de cada componente na mistura.

A equação da pressão é resolvida após a atualização dos fluxos nas faces da malha. Isso permite a correção do campo de velocidade do fluido, garantindo que as condições de continuidade sejam atendidas. Após a conclusão de todas as iterações necessárias, o loop temporal é finalizado.

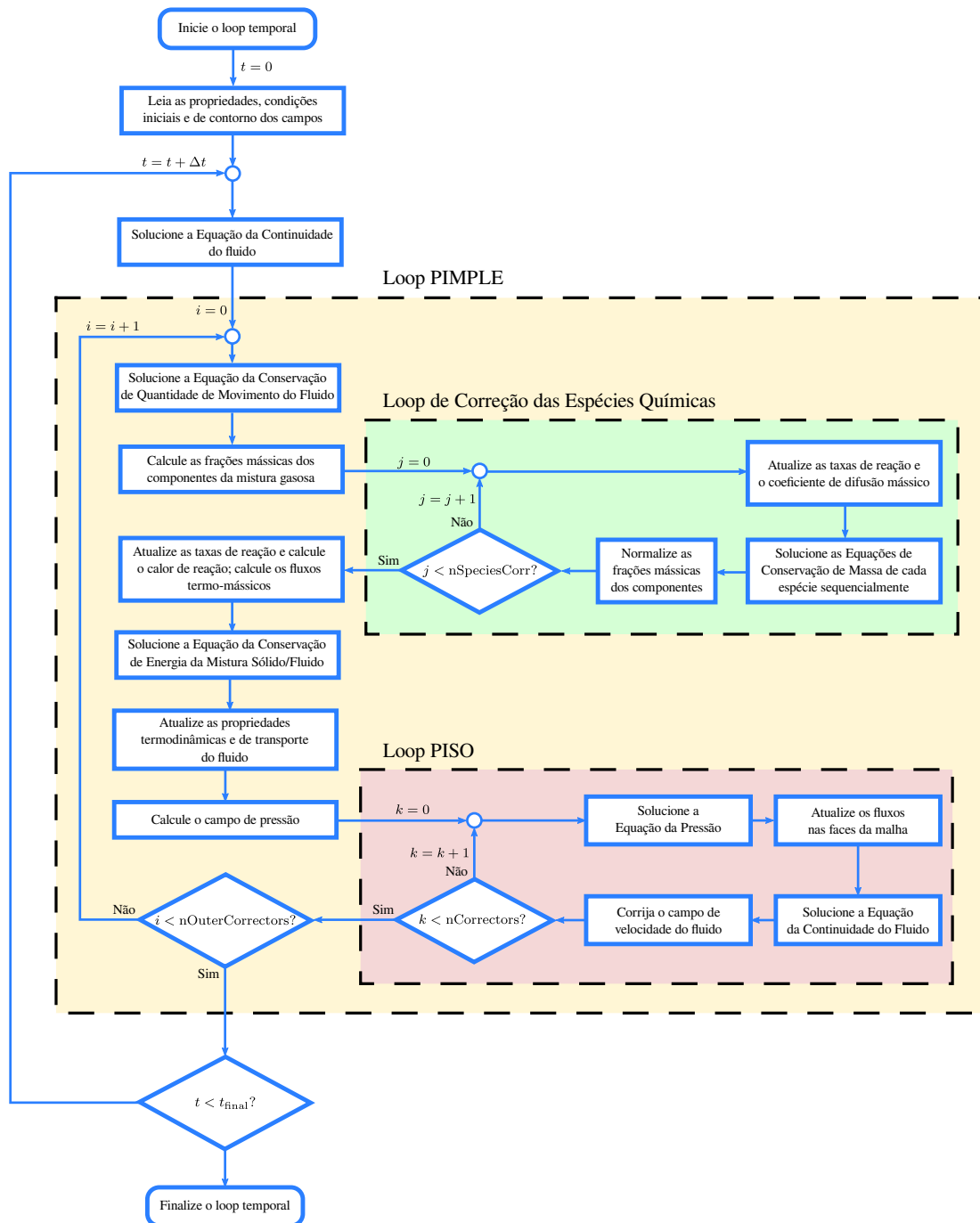


Figura 3.7: Algoritmo de solução implementado no presente trabalho.

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 Convergência de malha e verificação do tempo final da simulação

4.1.1 Convergência de malha

Os resultados da convergência de malha para os três reatores RCSM, RASM e RACM, são apresentados nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3 e ilustradas graficamente pela variação das frações molares das espécies presentes na reação, conforme as Figuras 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. Os resultados das simulações foram analisados em termos dos campos de temperatura, pressão e fração molar das espécies, além da conversão média. As comparações entre os diferentes níveis de refinamento para cada malha foram realizadas com intuito de identificar qualquer variação significativa nos resultados. Os resultados das simulações foram obtidas nas condições de baixas vazões de metano e água, na temperatura de 873 K, e analisadas no ponto estacionário.

Convergência de malha do reator RCSM

A Tabela 4.1 apresenta os resultados da convergência de malha para o reator RCSM.

Tabela 4.1: Convergência de malha do reator RCSM.

-		M0-M2			M0-M1			M1-M2		
		N_2	N_∞	$N_\infty(\%)$	N_2	N_∞	$N_\infty(\%)$	N_2	N_∞	$N_\infty(\%)$
T [K]	1,5	24,24	2,21	0,25	14,69	1,64	0,19	9,68	1,11	0,13
P [Pa]	1,5	5137,86	266	0,08	2443,64	126	0,04	2695,14	140	0,04
X_{H_2} [-]	1,5	0,06	4×10^{-3}	1,29	0,03	3×10^{-3}	0,91	0,03	2×10^{-3}	0,63
χ_{CH_4} [-]	1,5	1×10^{-3}	1×10^{-3}	0,32	1×10^{-3}	1×10^{-3}	0,22	4×10^{-4}	4×10^{-4}	0,1

Fonte: Autor.

A determinação dos erros de convergência das malhas seguiu o procedimento detalhado na Seção 3.4.5 para as variáveis (P , T , X_{H_2} e χ_{CH_4}). Pode-se observar que as variáveis temperatura, pressão, conversão e fração molar das espécies convergem para uma tolerância aceitável de 1,5% indicando uma boa precisão dos resultados obtidos. A norma infinita relativa $N_\infty(\%)$ para cada variável diminui em cada combinação das malhas menos refinada para mais refinada. Para a temperatura, a $N_\infty(\%)$ varia de 0,25% a 0,13% indicando que a malha é suficientemente refinada para capturar as variações térmicas no reator. Para pressão, os valores de $N_\infty(\%)$ são muito baixos (0,08% a 0,04%), sugerindo uma excelente precisão na distribuição de pressão. E para frações molares das espécies, a variação da $N_\infty(\%)$ foi de 1,29% a 0,63%, indicando que as variações nas concentrações de hidrogênio estão sendo bem representadas pela malha utilizada. A conversão de metano χ_{CH_4} também apresenta convergência adequada pois a $N_\infty(\%)$ varia de 0,32% a 0,10%.

A Figura 4.1 apresenta os perfis das frações molares das espécies ao longo do comprimento do reator para as malhas M0, M1 e M2, respectivamente. Os resultados obtidos mostram que há bastante similaridade nas malhas para todas as espécies, o que sugere que o modelo atingiu uma boa convergência, reforçando os resultados apresentados na Tabela 4.1. A malha M2 é mais refinada, e portanto apresenta os

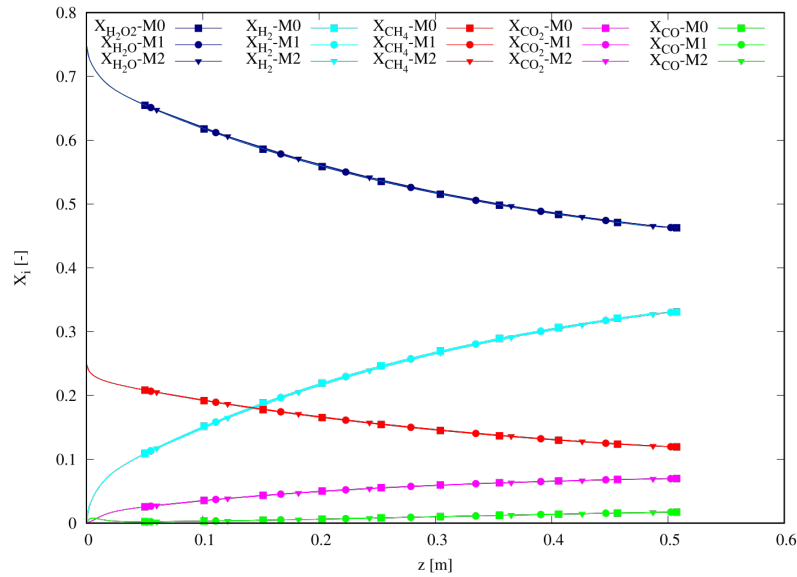


Figura 4.1: Perfis das frações molares do reator RCSM para as três malhas, a uma $H_2O/CH_4 = 3$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 11,5 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$.

Fonte: Autor.

resultados mais precisos, todavia, os resultados de malha M0 e malha M1 são muito similares aos da malha M2, indicando que a malha M0 é suficiente para capturar a física do problema.

Convergência de malha do reator RASM

O resultado apresentado na Tabela 4.2 de convergência de malha para o presente reator, indicam também uma boa convergência da malha, pois todas as variáveis analisadas convergem dentro da tolerância estabelecida, respectivamente. Isso indica que as malhas utilizadas são adequadas para a simulação precisa do reator RASM.

Tabela 4.2: Convergência de malha do reator RASM.

-		M0-M2			M0-M1			M1-M2		
Variáveis	Tol (%)	N_2	N_∞	N_∞ (%)	N_2	N_∞	N_∞ (%)	N_2	N_∞	N_∞ (%)
T [K]	1,5	4,85	2,27	0,26	3,02	1,31	0,15	2,01	0,96	0,11
P [Pa]	1,5	22,82	2	4×10^{-4}	17,46	1,00	2×10^{-4}	17,66	1,00	2×10^{-6}
X_{H_2} [-]	1,5	0,03	0,02	0,05	0,02	0,01	0,03	0,01	0,01	0,02
χ_{CH_4} [-]	1,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Fonte: Autor.

A variação das frações molares das espécies ao longo do comprimento do reator RASM para as malhas M0, M1 e M2, respectivamente, está apresentado na Figura 4.2. Observa-se que a convergência de malha para os perfis de frações molares no reator RASM é aceitável. As diferenças nas frações molares entre as diferentes malhas são menores para as malhas M1 e M2 em relação à malha M0, embora não visível no gráfico, contudo há similaridade com os resultados da malha M0.

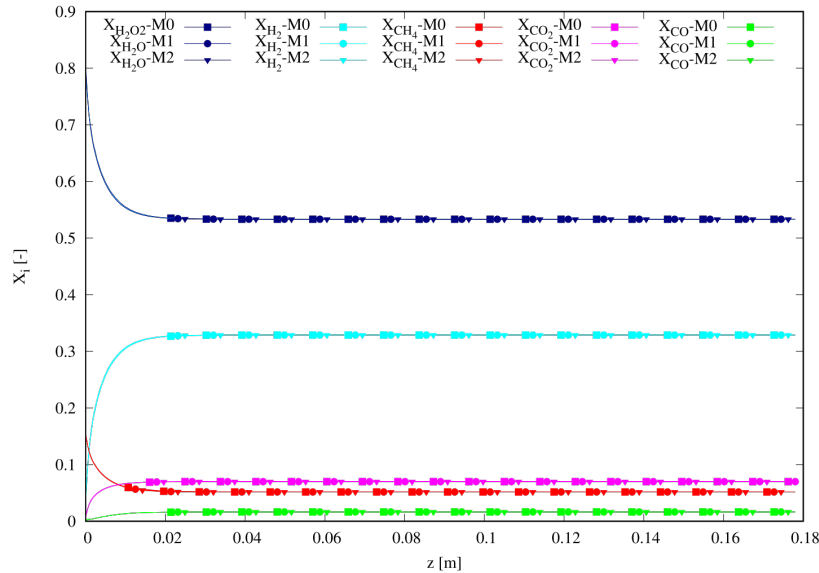


Figura 4.2: Perfis das frações molares do RASM para as três malhas, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$.

Fonte: Autor.

Convergência de malha do reator RACM

De forma similar ao reator RASM, o reator RACM apresenta convergências das variáveis em estudo, respeitando as respectivas tolerâncias definidas, em que se verifica a variação das $N_\infty(\%)$ para temperatura que decresce de 0,25% a 0,15%, pressão de 0,02% a $8 \times 10^{-3}\%$, conversão de metano 0,52% a 0,20% e para as frações molares das espécies de $N_\infty(\%)$ de 0,85% a 0,38%.

Tabela 4.3: Convergência de malha do reator RACM.

-	Variáveis Tol (%)	M0-M2			M0-M1			M1-M2		
		N_2	N_∞	$N_\infty(\%)$	N_2	N_∞	$N_\infty(\%)$	N_2	N_∞	$N_\infty(\%)$
T [K]	1,5	3,01	0,61	0,07	1,94	0,48	0,05	1,24	0,23	0,03
P [Pa]	1,5	335,69	16	0,02	178,71	9	9×10^{-3}	158,10	8	8×10^{-3}
X_{H_2} [-]	1,5	0,03	0,01	0,85	0,02	5×10^{-3}	0,53	0,01	3×10^{-3}	0,38
χ_{CH_4} [-]	1,5	4×10^{-3}	4×10^{-3}	0,52	3×10^{-3}	3×10^{-3}	0,31	2×10^{-3}	2×10^{-3}	0,20

Fonte: Autor.

De forma análoga ao comportamento detalhado na Figura 4.2, as frações molares das espécies para o reator RACM ilustradas na Figura 4.3 apresentam uma precisão alcançada em cada variável, dentro das tolerâncias especificadas, assegurando que os modelos para esse reator são robustos e que os resultados são representativos dos fenômenos físicos simulados. A similaridade entre os resultados da malha M0 e das malhas mais finas indica que a solução da malha M0 também apresenta um grau aceitável de precisão.

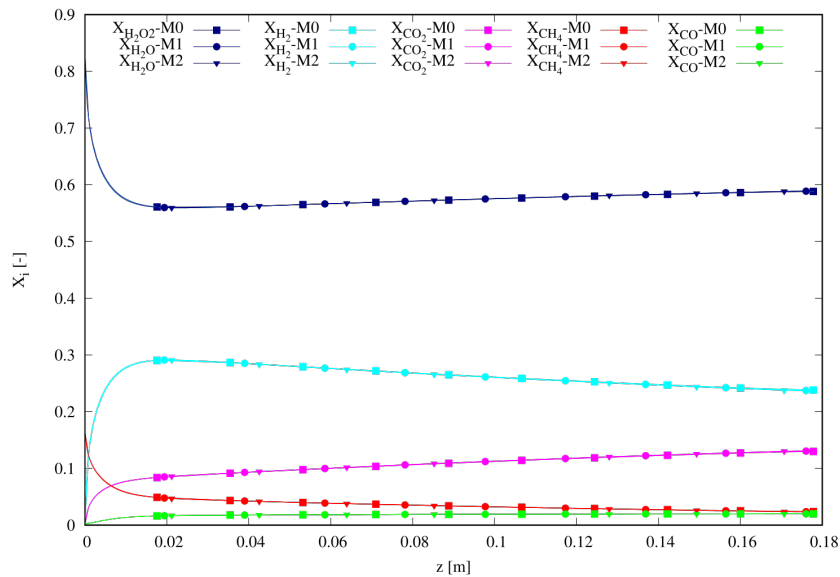


Figura 4.3: Perfis das frações molares do reator RACM para as três malhas, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$.

Fonte: Autor.

Com base na análise dos resultados, verificou-se que as três malhas testadas não apresentaram grandes variações na conversão de metano. Portanto, a primeira malha, com menor grau de refinamento, foi selecionada para uso nas simulações subsequentes. Esta malha proporcionou um equilíbrio ideal entre precisão e custo computacional, evitando a necessidade de recursos excessivos para obter resultados precisos.

4.1.2 Verificação do tempo final da simulação

A verificação do tempo final da simulação foi feita com intuito de determinar o tempo suficiente para que o sistema atinja o estado estacionário. Para tal, foi avaliado o perfil de temperatura ao longo da linha central do reator em função do tempo.

Foram selecionados diferentes instantes de tempo de modo a ter um número razoável de curvas suficientes para observar a evolução do perfil ao longo do tempo. Nos primeiros instantes de tempo, observa-se variações dos perfis de temperatura do reator ao longo do tempo de simulação de forma acentuada, mas na medida em que o tempo aumenta, a variação é praticamente inexistente a partir do instante de $t = 20$ s, conforme observado na Figura 4.4 para o reator RCSM.

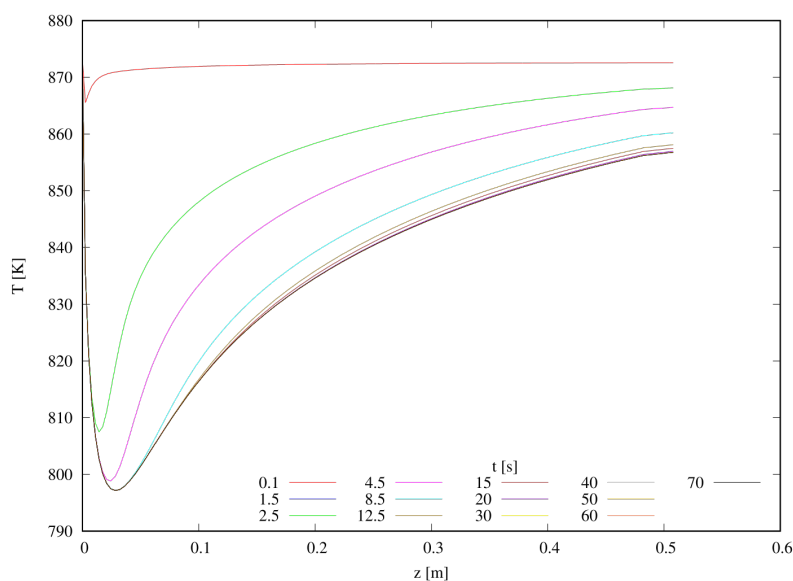


Figura 4.4: Evolução do perfil de temperatura ao longo do tempo para o reator RCSM, a uma $H_2O/CH_4 = 3$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 11,5 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Fonte: Autor.

Para determinar o tempo em que o sistema atinge o estado estacionário, fez-se a relação de cada passo de tempo o com último tempo de simulação na respectiva malha, usando as métricas descritas na Seção 3.4.6. A Figura 4.5 apresenta a variação da $N_\infty(\%)$ ao longo do tempo.

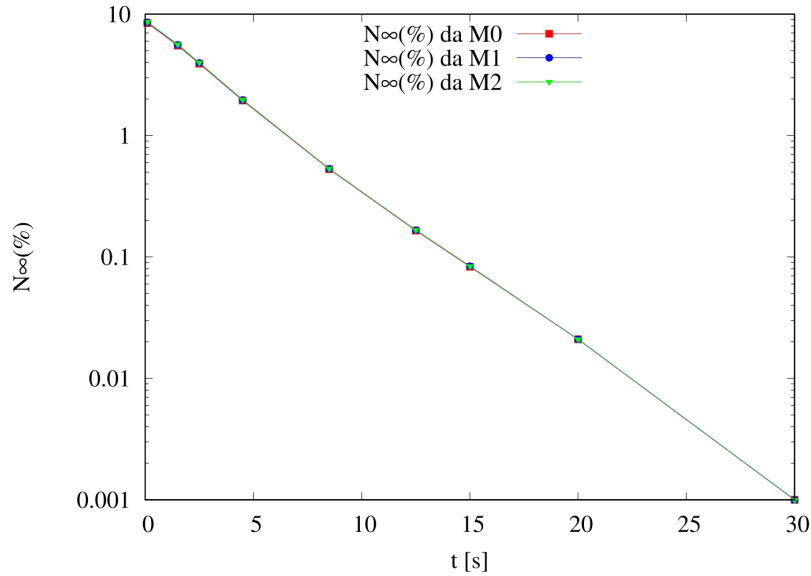


Figura 4.5: Variação da $N_{\infty}(\%)$ do perfil de temperatura ao longo do tempo para o reator RCSM.

Fonte: Autor.

De acordo com o resultado apresentado na Figura 4.5, observou-se que, após 30 s, o sistema atinge praticamente o estado estacionário. O tempo total de simulação foi de 70 s, mas a representação gráfica foi limitada a $t = 30$ s devido à precisão de 4 dígitos dos valores exportados para o arquivo de dados. Essa limitação não permitiu construir o gráfico até o tempo de 70 s, por gerar valores nulos da $N_{\infty}(\%)$ acima de 30 s. A mesma restrição se aplica à Figura 4.11.

A Figura 4.6 apresenta a variação da conversão do metano ao longo do tempo na saída do reator. Pode-se observar que conversão do metano varia nos instantes iniciais até um dado tempo, em seguida é estabilizada, não se verificando mais a sua variação, indicando que atingiu o estado estacionário. Cabe salientar que a conversão do metano é estimada no instante final, logo a variação verificada no instante inicial é negligenciável, o mesmo é válido para as conversões estimadas no reator RASM e reator RACM, conforme apresentado nas Figuras 4.8 e 4.12, respectivamente.

Tais procedimentos foram feitos também para os reatores RASM e RACM, e os resultados observados é similar aos resultados observados no reator RCSM. Para o reator RASM, foram obtidos os seguintes resultados, conforme a Figura 4.7 que apresenta um comportamento similar em relação ao reator RACM, onde pode se verificar que, a partir do instante $t = 20$ s, os perfis de temperatura não apresentam variações. Na Figura 4.8, pode-se verificar que, na medida em que o tempo tende ao estado estacionário, o sistema estabiliza-se também no mesmo instante de tempo. Assim, foi também averiguado que o instante $t = 30$ s, seria o instante suficiente para parar as simulações.

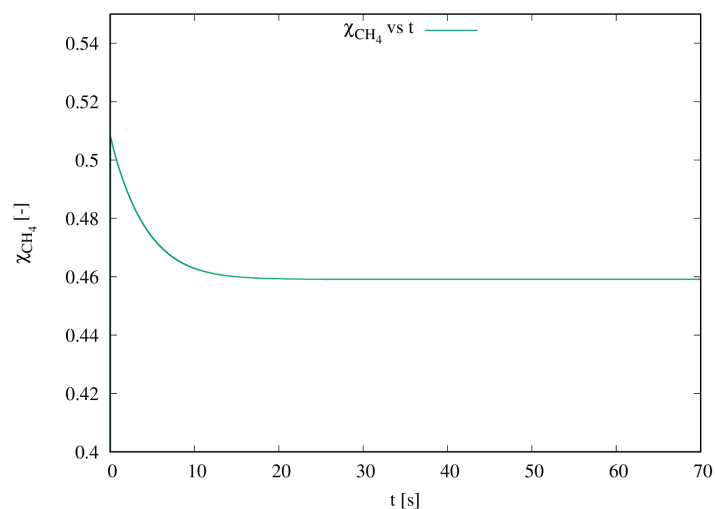


Figura 4.6: Perfil da conversão de metano ao longo do tempo para o reator RCSM, a $H_2O/CH_4 = 3$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 11,5 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 3 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$.

Fonte: Autor.

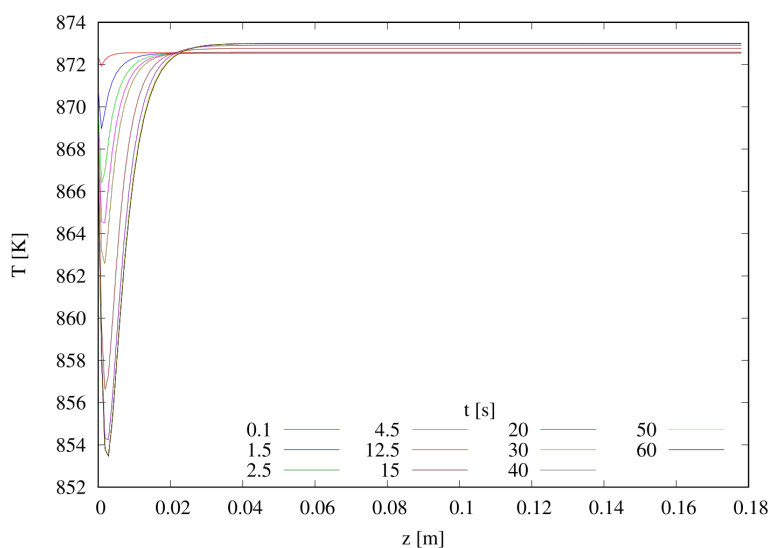


Figura 4.7: Evolução do perfil de temperatura ao longo do tempo para o reator RASM, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873$.

Fonte: Autor.

De igual modo para o reator RACM, os resultados obtidos apresentam também a tendência do sistema atingir o estado estacionário acima de 20 s, como pode ser observado nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12, respectivamente.

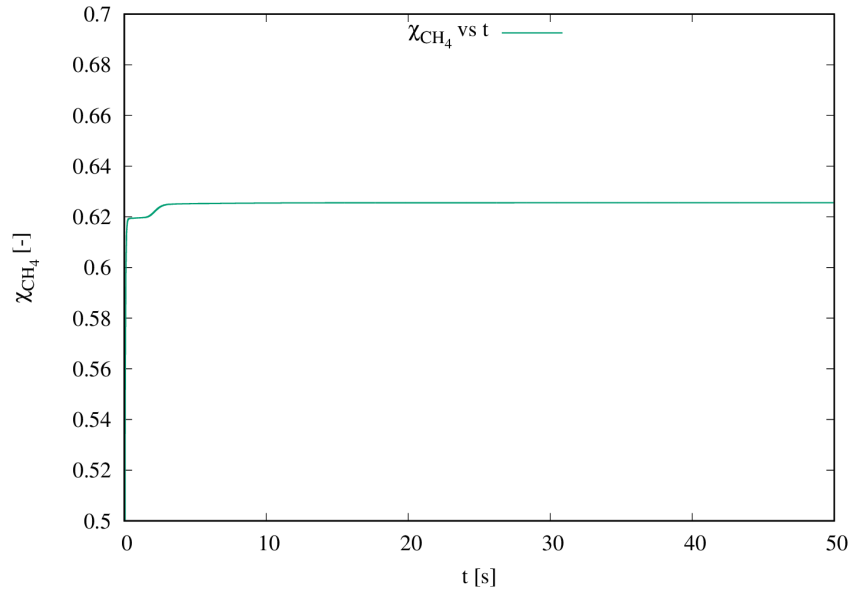


Figura 4.8: Perfil da conversão ao longo do tempo para o reator RASM, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$.

Fonte: Autor.

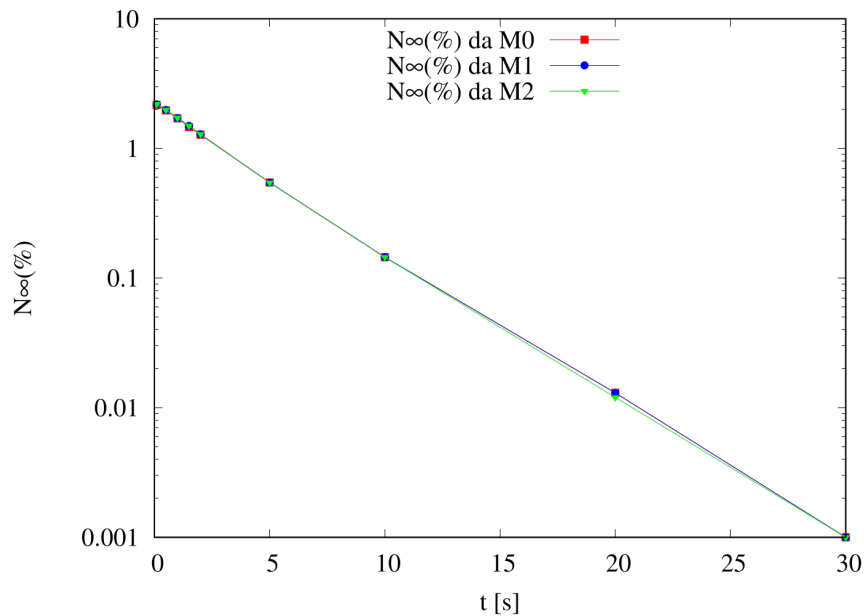


Figura 4.9: Variação da $N_{\infty}(\%)$ ao longo do tempo para o reator RASM

Fonte: Autor.

4.2 Análise da influência das propriedades termofísicas na resposta dos casos

As propriedades termofísicas presentes na modelagem matemática da reforma do metano a vapor em meio poroso, têm um impacto significativo nos resultados da simulação. Neste trabalho, foram identificados dois parâmetros que mostram a com-

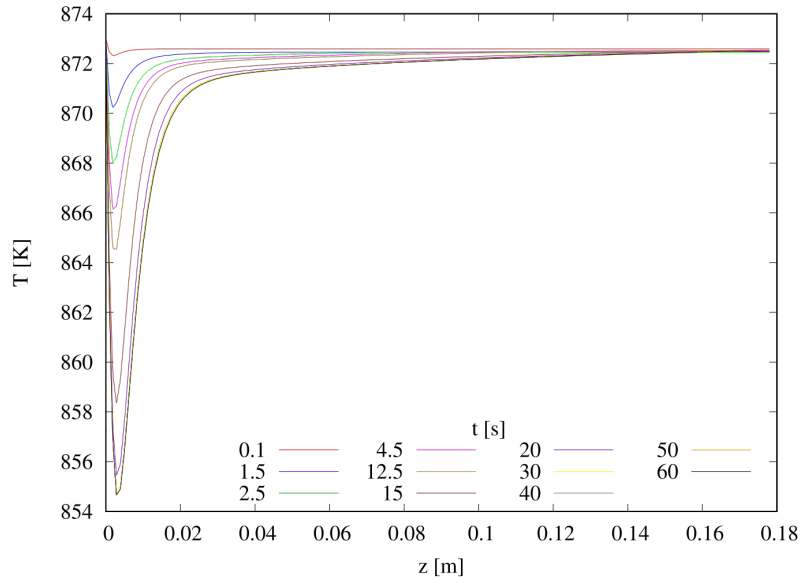


Figura 4.10: Evolução do perfil de temperatura ao longo do tempo para o reator RACM, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$.

Fonte: Autor.

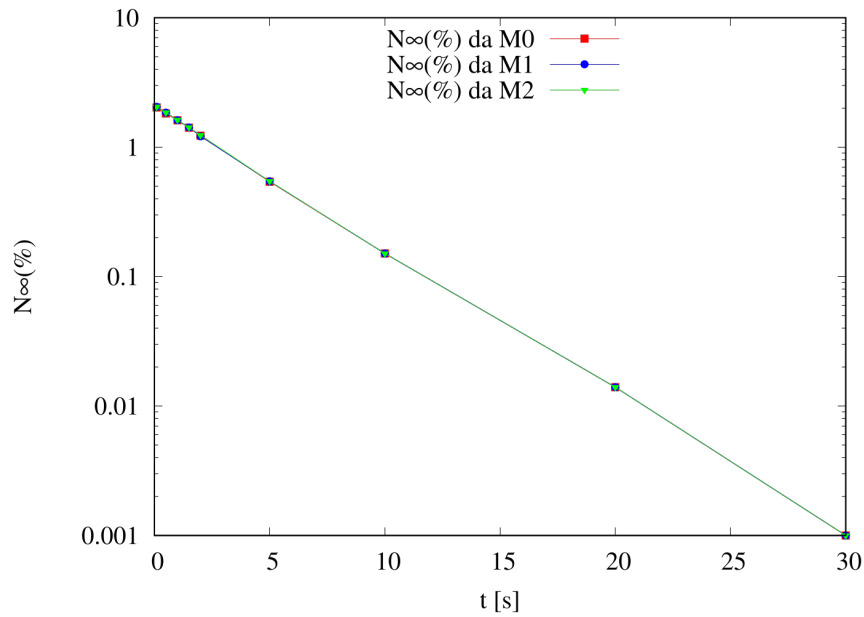


Figura 4.11: Variação da $N_{\infty}(\%)$ ao longo tempo para o reator RACM

Fonte: Autor.

plexidade e a sensibilidade do sistema, nomeadamente:

- Coeficientes de Darcy (\mathbb{D}): um parâmetro que desempenha um papel fundamental na conservação de quantidade de movimento em meios porosos, Equação 3.9, particularmente quando se usa a abordagem (DBS) Darcy-Brinkman-Stokes (NEALE e NADER, 1974), pois é o parâmetro que caracteriza a per-

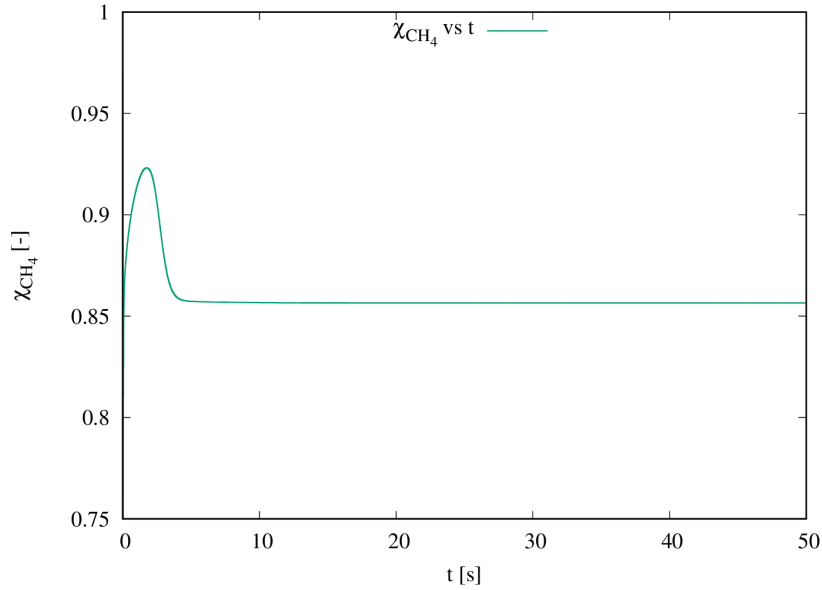


Figura 4.12: Perfil da conversão de metano ao longo do tempo para o reator RACM, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300 \text{ kg}_{cat} \text{ s/mol}_{CH_4}$, $P_{op} = 5 \times 10^5 \text{ Pa}$ e $T_{op} = 873 \text{ K}$.

Fonte: Autor.

meabilidade/resistência ao fluxo dentro do meio poroso;

- Condutividade Térmica (k_f): caracterizado por permitir uma distribuição mais uniforme da temperatura e a propagação da condução térmica da equação de energia de mistura através do meio poroso do catalisador, aparecendo na equação de conservação de energia de mistura, Equação 3.38 (BIRD *et al.*, 2004).

Por esta razão, foi feita uma análise de sensibilidade com intuito de averiguar quais valores moderados para ambos os parâmetros resultam em uma melhor correspondência com os dados da literatura (CHOMPUPUN *et al.*, 2018), pois os autores não reportam os valores considerados em sua abordagem. Inicialmente foi estimado um $\mathbb{D} = 4,87 \times 10^{10} \text{ m}^2$ obtido usando a equação de Kozeny-Carman e o k_f estimado pela media da faixa reportada na literatura de 0,25 a 0,45 W/(K m) (ALMEIDA, 2012; SCHAFFNER, 2018; BACH *et al.*, 2020).

Após a simulação, foi verificada a discrepância entre os valores da literatura (CHOMPUPUN *et al.*, 2018) e do presente trabalho, conforme a Figura 4.13. Desta feita, foram testados diferentes valores para ambos os parâmetros. Para o primeiro teste, foi feita a avaliação com \mathbb{D} de $4,87 \times 10^{10} \text{ m}^2$ com os k_f de 0,35; 0,7; 3,5 e 35 W/(K m) (Figura 4.13) e para o segundo teste, um \mathbb{D} de $4,87 \times 10^8 \text{ m}^2$ para k_f igual a 0,3 e 0,7 W/(K m) (Figura 4.14), para esse último teste, não se fez análise para k_f altos, porque apresentaram no primeiro teste uma maior discrepância principalmente nas altas temperaturas.

Os resultados obtidos na Figura 4.13, mostram que para um \mathbb{D} de $4,87 \times 10^{10} \text{ m}^2$, a conversão de metano é próxima dos dados da literatura (CHOMPUPUN *et al.*, 2018) para baixas temperaturas, significando que o \mathbb{D} de $4,87 \times 10^{10} \text{ m}^2$ tem maior impacto na taxa de reação em temperaturas baixas independentemente do k_f .

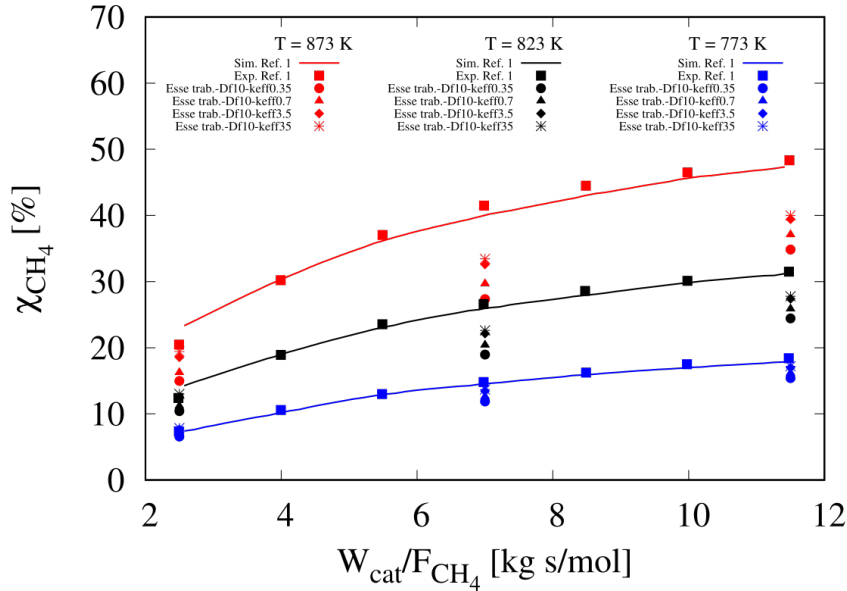


Figura 4.13: Perfil de conversão de metano para um $\mathbb{D} = 4,87 \times 10^{10} \text{ m}^2$ em relação a W_{cat}/F_{CH_4} no reator RCSM, a uma $P_{op} = 3 \text{ bar}$ e $H_2O/CH_4 = 3$.

Fonte: Autor.

A Figura 4.14 apresenta a análise de sensibilidade para o $\mathbb{D} = 4,87 \times 10^8 \text{ m}^2$ com k_f igual a 0,3 e 0,7 W/(K m), que resultou em uma menor resistência ao escoamento, diminuindo a queda de pressão ao longo do escoamento. Portanto, para um $\mathbb{D} = 4,87 \times 10^8 \text{ m}^2$ e uma $k_f = 0,7 \text{ W}/(\text{K m})$ proporcionam um equilíbrio entre o efeito do campo de pressão no equilíbrio termodinâmico da reação química e o transporte de calor, resultando em uma simulação que corresponde melhor aos dados da literatura. Tal fato mostra que uma condução de calor moderada é o ideal para o sistema, pois facilita a distribuição de temperatura, favorecendo a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio. Esse valor foi considerado para as demais simulações do presente trabalho.

Cabe salientar que há uma necessidade de efetuar uma pesquisa mais exaustiva, principalmente experimental, com intuito de validar os resultados do estudo da análise de sensibilidade, para posterior modelagem com dados experimentais obtidos para melhor estimar esses parâmetros e otimizar o processo de forma a obter a melhor performance do processo de reforma de metano, pois as evidências verificadas nos resultados apresentadas nas Figuras 4.13 e 4.14 impactam significativamente no processo.

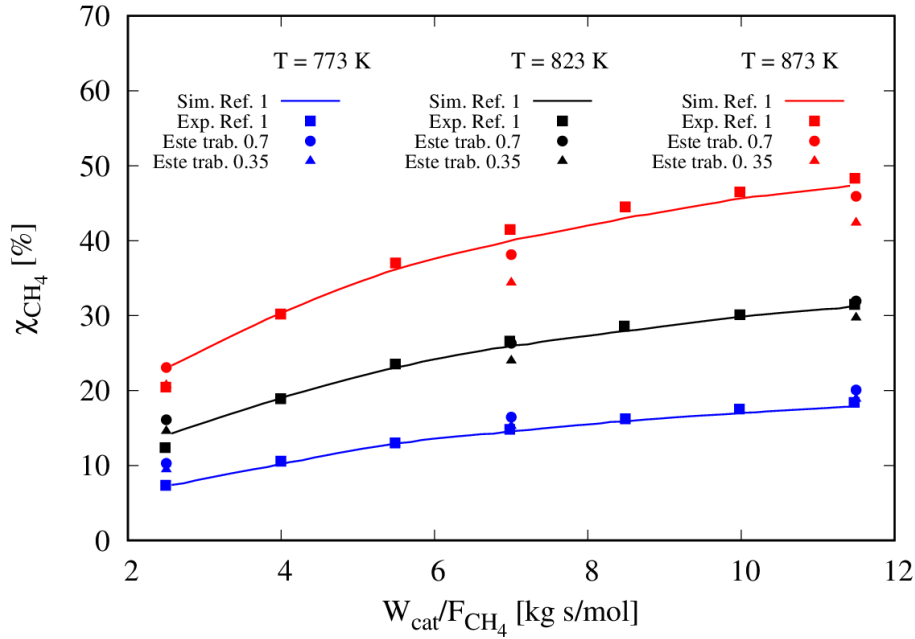


Figura 4.14: Perfil de conversão de metano para um $\mathbb{D} = 4,87 \times 10^8$ em relação a W_{cat}/F_{CH_4} no reator RCSM, a uma $P_{op} = 3$ bar e $H_2O/CH_4 = 3$.

Fonte: Autor.

4.3 Validação dos estudos de casos

A validação dos estudos de casos, consistiu na comparação dos resultados simulados (Sim.) e experimentais (Exp.) obtidos por CHOMPUPUN *et al.* (2018) (Ref. 1) com as simulações do presente trabalho (Este trab.).

A Figura 4.15 apresenta a conversão de metano na saída do reator RCSM para diferentes condições operacionais. Os resultados foram obtidos para uma razão molar vapor-metano de 3:1 na entrada do reator, a pressão de 3 bar, e mostram uma boa concordância entre os dados experimentais, as simulações de CHOMPUPUN *et al.* (2018) e as simulações do presente estudo para a maioria das condições testadas, com a média dos desvios relativos entre o modelo proposto e os resultados experimentais sendo de 11% e o desvio relativo máximo de 28%. As diferenças observadas podem ser atribuídas a diferenças nos parâmetros termodinâmicos e de transporte usados por CHOMPUPUN *et al.* (2018) e os usados no presente trabalho.

A Figura 4.16 mostra a variação da fração molar de hidrogênio na zona de reação ao longo do comprimento dos reatores RASM e RACM. Para o reator RASM, os valores obtidos no presente trabalho são semelhantes aos obtidos por CHOMPUPUN *et al.* (2018). Observa-se também que os perfis de X_{H_2} de ambos os modelos atingem o valor definido pela condição de equilíbrio termodinâmico a partir da posição $z/L \approx 0,05$.

Para o reator RACM, observa-se que o valor de X_{H_2} na saída diminui à medida

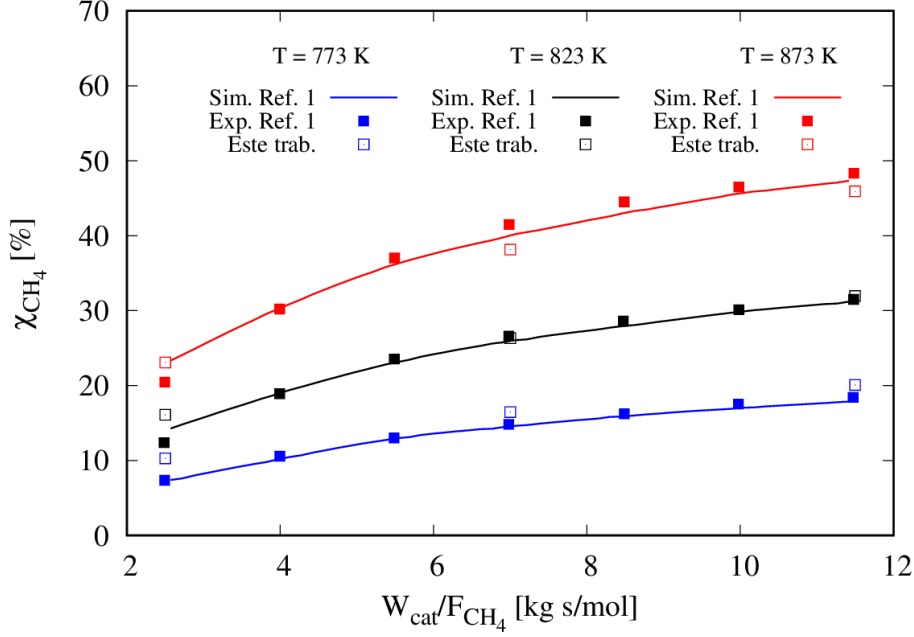


Figura 4.15: Conversão de metano (χ_{CH_4}) no reator RCSM em diferentes temperaturas e vazões de alimentação, a uma $H_2O/CH_4 = 3$ e $P_{op} = 3$ bar.

Fonte: Autor.

que Re_P aumenta. Os resultados para $Re_P = 1$ e 2 são os melhores que se aproximam dos obtidos por CHOMPUPUN *et al.* (2018), quando o sistema atinge o estado estacionário. Porém, na dinâmica, diferem dos dados de (CHOMPUPUN *et al.*, 2018). Os resultados do presente trabalho apresentam nos instantes iniciais uma cinética mais rápida, em comparação a CHOMPUPUN *et al.* (2018).

A Tabela 4.4 apresenta os resultados da conversão de metano, χ_{CH_4} , a fração molar média de hidrogênio na saída da zona de reação, $X_{H_2,R}$, na saída da zona de arraste (permeado), $X_{H_2,P}$, o percentual de recuperação do hidrogênio pela membrana, $\mathcal{R}_{H_2}(\%)$, para os reatores RASM e RACM.

Para o RACM, observa-se uma conversão superior ao reator RASM para todos os valores de Re_P considerados. Nota-se que o aumento de Re_P resulta em um aumento da conversão de metano na zona de reação e da recuperação de hidrogênio na zona de arraste. Por outro lado, o aumento de Re_P resulta também em uma menor fração molar de hidrogênio na zona de arraste, por conta de diluição com N_2 , o que pode ser indesejado dependendo da destinação a ser dada ao hidrogênio produzido.

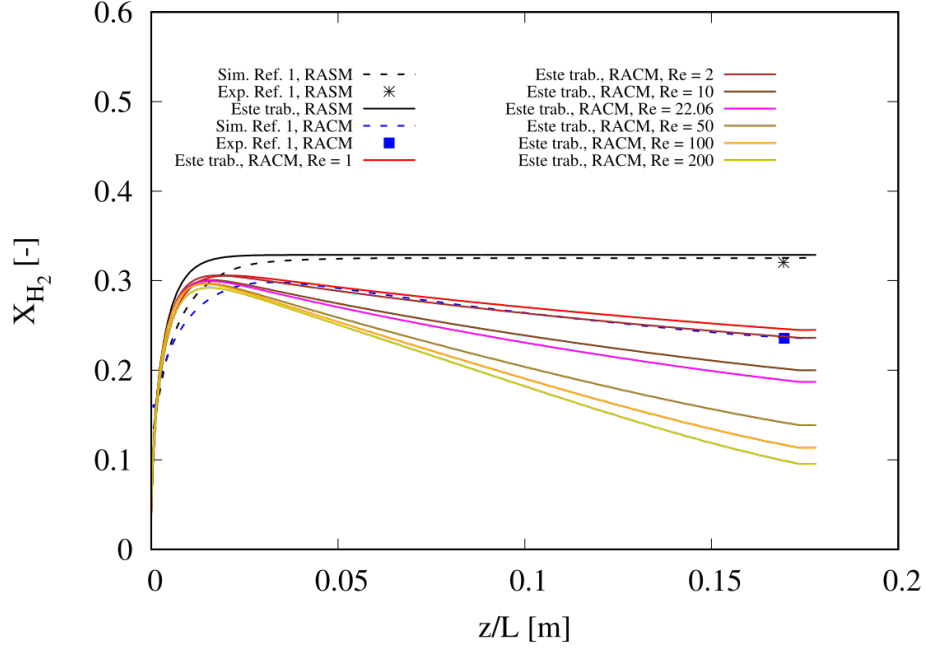


Figura 4.16: Perfis de fração molar de hidrogênio para os reatores RASM e RACM, respectivamente ao longo do comprimento, a uma $H_2O/CH_4 = 5$, $T_{op} = 873$ K e $P_{op} = 5$ bar.

Fonte: Autor.

No caso do reator RACM ser parte do processo produtivo de amônia, a vazão do gás de arraste (nitrogênio) tomada de forma estequiométrica com o hidrogênio produzido, na proporção de 3:1 ($H_2 : N_2$), resultaria em um número de Reynolds (Re_P) de 22,06.

O valor do Re_P é estimado por interpolação linear usando a Equação 4.1 para uma conversão de 94,85%, nas seguintes condições operacionais: a razão $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg s/mol para uma razão molar vapor-metano de 5:1 na entrada do reator, pressão de 5 bar e $T_{op} = 873$ K. A interpolação é feita para a faixa do Re_P de 10 a 50 usando a respectivas conversões.

A equação de interpolação linear para Re_P é dada por:

$$Re_P = Re_{P,10} + \frac{(\chi_{CH_4,P} - \chi_{CH_4,10})(Re_{P,50} - Re_{P,10})}{(\chi_{CH_4,50} - \chi_{CH_4,10})} \quad (4.1)$$

em que, Re_P é o número de Reynolds do permeado para o cálculo da vazão do gás de arraste (nitrogênio) tomada de forma estequiométrica com o hidrogênio produzido, na proporção de 3:1 ($H_2:N_2$), $Re_{P,10}$ é o número de Reynolds no permeado de 10, $Re_{P,50}$ o número de Reynolds no permeado de 50, $\chi_{CH_4,10}$ é a conversão total de CH_4 obtido com Número de Reynolds no permeado de 10, $\chi_{CH_4,50}$ é a conversão total de CH_4 obtido com Número de Reynolds no permeado de 50 e $\chi_{CH_4,P}$ é a conversão total de CH_4 usada como referência para o cálculo do Número de Reynolds no permeado.

Tabela 4.4: Comparação entre a conversão total de metano, χ_{CH_4} , a fração molar média de hidrogênio na saída da zona de reação (retentado), $X_{H_2,R}$, na saída da zona de arraste (permeado), $X_{H_2,P}$, e percentual de recuperação do hidrogênio pela membrana, $\mathcal{R}_{H_2}(\%)$, para os reatores RASM e RACM, considerando diferentes valores para Re_P com $T_{op} = 873$ K e $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg s/mol.

Re_P [-]	χ_{CH_4} (%)	$X_{H_2,R}$ [-]	$X_{H_2,P}$ [-]	\mathcal{R}_{H_2} (%)
Reator sem membrana				
-	62,56	32,88	-	-
Reator com membrana				
1	85,65	24,43	94,44	57,34
2	87,32	23,63	90,03	60,29
10	93,30	19,99	69,42	70,98
22,06	94,85	18,71	62,19	74,00
50	98,44	13,87	36,03	82,97
100	99,30	11,45	22,89	86,73
200	99,64	9,54	13,29	89,18

Fonte: Autor

4.4 Análise de sensibilidade das variáveis de operação

Os resultados obtidos no processo da análise de sensibilidade das variáveis de operação, nomeadamente: temperatura, pressão, relação molar de vapor para metano e razão entre a massa de catalisador em relação à vazão molar do metano nos reatores RASM e RACM, apresentam grandes influências dessas variáveis nas eficiências de conversão de metano e na recuperação de hidrogênio no processo, principalmente para o reator RACM. A tendência do comportamento entre os dados experimentais e os resultados de simulação na literatura (CHOMPUPUN *et al.*, 2018) assemelha-se com os resultados de simulação obtidos neste trabalho, indicando a robustez e a validade do modelo proposto. Desta feita, é analisado a seguir, cada variável em relação ao seu comportamento face à conversão de metano e recuperação de hidrogênio no processo, respectivamente.

4.4.1 Análise de sensibilidade para temperatura

Na análise de sensibilidade da temperatura, o aumento verificado na conversão de metano e na recuperação de hidrogênio no reator RACM é devido ao deslocamento do equilíbrio da conversão fruto da remoção de H_2 da zona de reação ao longo do comprimento reator e pelo aumento da temperatura, originando uma conversão de

metano próxima de 95%, conforme apresentado na Figura 4.17 para o reator RACM e de aproximadamente 60% para o reator RASM. A reação de reforma a vapor do metano considerada é uma reação reversível endotérmica. Portanto, é favorecida a altas temperaturas, de forma que constante de equilíbrio da reação aumenta com a temperatura, proporcionando uma maior conversão de metano. No entanto, sem a remoção contínua de H_2 , o equilíbrio termodinâmico é atingido, o que resulta em uma menor conversão de CH_4 . Por isso a conversão de metano do reator RASM é menor em relação à conversão do reator RACM.

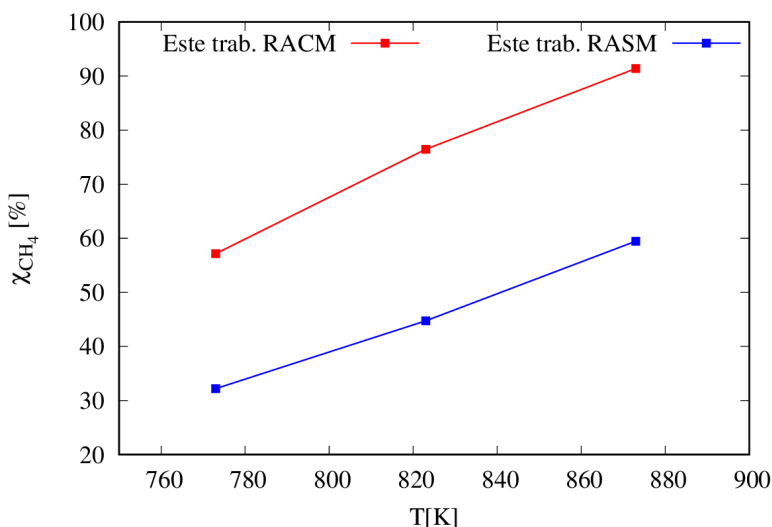


Figura 4.17: Perfil de conversão de metano para os reatores RASM e RACM, respectivamente vs temperatura, a uma $H_2O/CH_4 = 4$, $P_{op} = 4$ bar, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg_{cat} s/mol_{CH_4} .

Fonte: Autor.

O aumento da temperatura está também associado ao aumento na recuperação de hidrogênio devido ao aumento na produção de hidrogênio, conforme apresentado na Figura 4.18 para o reator RASM, destacando a importância da temperatura na eficiência do processo.

4.4.2 Análise de sensibilidade para pressão

A análise de sensibilidade da pressão no processo de reforma mostrou que os reatores RASM e RACM apresentam efeitos opostos com aumento da pressão, conforme a Figura 4.19. Em reator RACM a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio aumentam com a pressão devido à maior força motriz para a permeação de hidrogênio através da membrana, removendo o hidrogênio do lado da reação e favorecendo a conversão de metano. Para o reator RASM a conversão diminui com a pressão devido à natureza expansiva da reação pois, em pressões altas, a reação é desfavorecida devido ao deslocamento do equilíbrio da reação para o lado dos reagentes

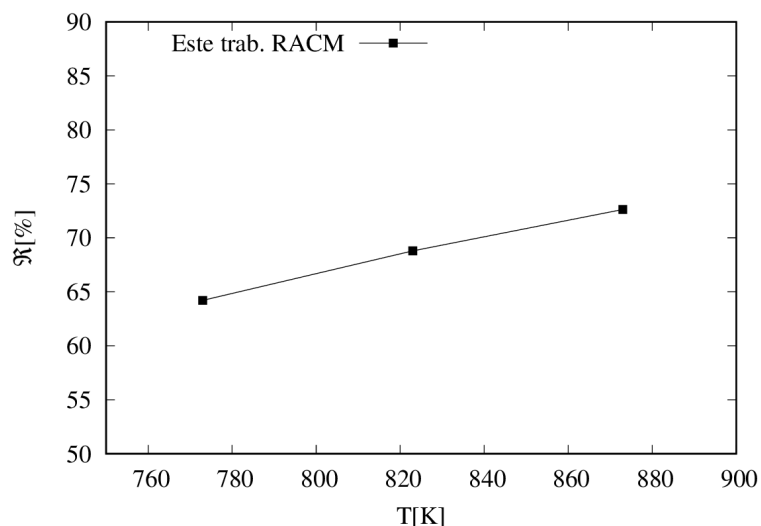


Figura 4.18: Perfil de recuperação de hidrogênio para o reator RACM vs temperatura, a uma $H_2O/CH_4 = 4$, $P_{op} = 4$ bar $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg_{cat} s/mol CH_4 .

Fonte: Autor.

(menor volume) com o aumento da pressão de acordo princípio de Le Chatelier.

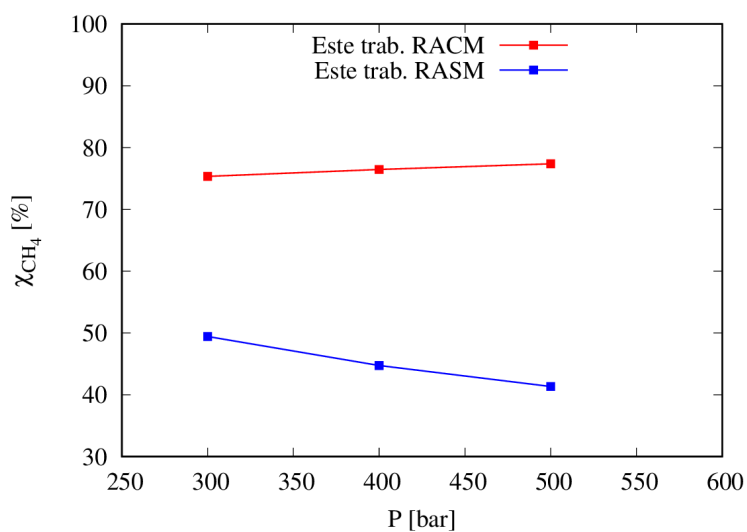


Figura 4.19: Perfil de conversão de metano para os reatores RASM e RACM, respectivamente, em relação a pressão, a uma $H_2O/CH_4 = 4$, $T_{op} = 823$ K $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg_{cat} s/mol CH_4 .

Fonte: Autor.

A Figura 4.20 mostra que a recuperação de hidrogênio é maximizada pela permeação contínua de hidrogênio através da membrana, ressaltando a importância da pressão na eficiência do reator RACM para a produção de hidrogênio e no aumento da eficiência do processo.

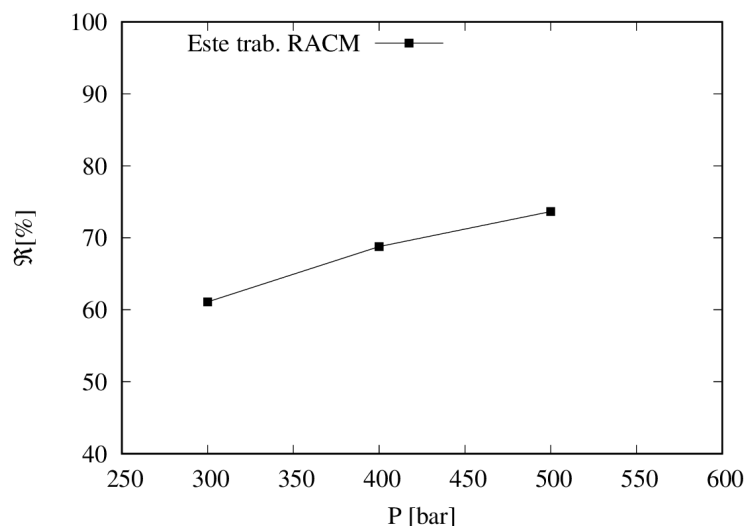


Figura 4.20: Perfil de conversão de metano para o reator RACM em relação a pressão, a uma $H_2O/CH_4 = 4$, $T_{op} = 823$ K, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg_{cat} s/mol $_{CH_4}$.

Fonte: Autor.

4.4.3 Análise de sensibilidade para a relação molar de vapor para metano

De acordo os resultados apresentados na Figura 4.21 para análise de sensibilidade para H_2O/CH_4 , o aumento na razão H_2O/CH_4 aumenta a conversão de metano até um determinado ponto, onde o efeito se torna menos nítido. À medida que se aumenta o vapor de água, verifica-se um favorecimento da conversão de metano, pois aumenta a concentração de reagentes disponíveis para a reação, deslocando assim a conversão de metano no equilíbrio para a direita tanto para o reator RASM bem como para o reator RACM. Porém, tal fato é aceitável até um determinado ponto pois, à medida que se verifica o excesso de vapor de água, a recuperação de hidrogênio diminui conforme aumenta a razão H_2O/CH_4 , como apresentado na Figura 4.22 pois, o excesso de vapor de água dilui a concentração da mistura e diminui a pressão parcial de hidrogênio entre as zonas de reação e permeação, afetando a conversão de metano e, conseqüentemente, a força motriz para a permeação do hidrogênio particularmente para o reator RACM.

Portanto, é necessário encontrar uma relação molar ótima para equilibrar a conversão de metano e a recuperação de hidrogênio, pois a relação molar de vapor de água para metano é um fator que tem grande impacto e influência no equilíbrio da reação.

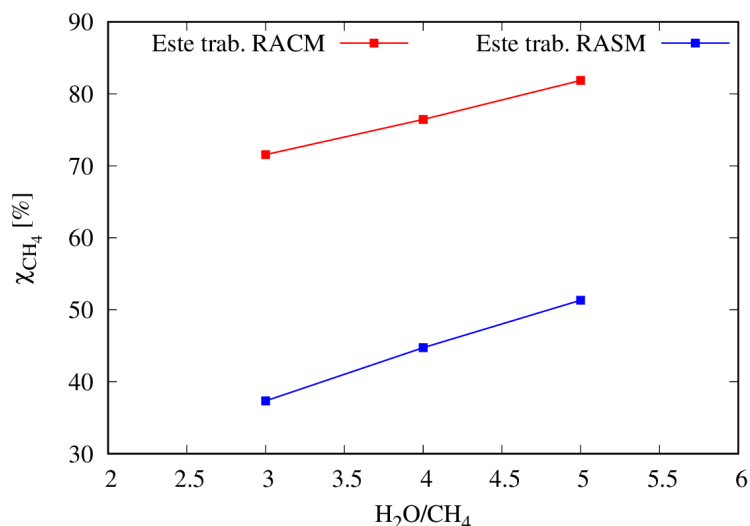


Figura 4.21: Perfil de conversão de metano para os reatores RASM e RACM, respectivamente vs H_2O/CH_4 , a uma $P_{op} = 4$ bar, $T_{op} = 823$ K, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg_{cat} s/mol_{CH₄}.

Fonte: Autor.

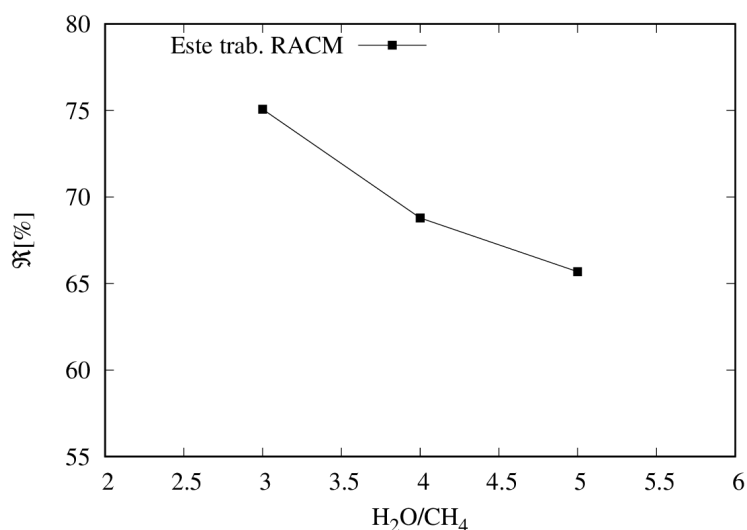


Figura 4.22: Perfil de conversão de metano para o reator RACM vs H_2O/CH_4 , a uma $P_{op} = 4$ bar, $T_{op} = 823$ K, $W_{cat}/F_{CH_4} = 300$ kg_{cat} s/mol_{CH₄}.

Fonte: Autor.

4.4.4 Análise de sensibilidade para razão massa do catalisador em relação vazão do metano

Os resultados de análise de sensibilidade para razão massa do catalisador em relação à vazão do metano apresentados na Figura 4.23, mostram que, à medida que essa razão aumenta, a conversão do metano e a recuperação do hidrogênio aumentam para o reator RACM, pois para maiores W_{cat}/F_{CH_4} resulta em menores F_{CH_4} e, conseqüentemente, maior tempo de residência do gás no reator. Esse maior tempo de residência permite uma maior interação entre a mistura de gases e o catalisador,

aumentando assim a conversão de metano e a recuperação do hidrogênio. Esse aumento de conversão de metano e da recuperação de hidrogênio é devido à presença da membrana, pois permite a permeação do hidrogênio. A remoção constante do hidrogênio do sistema desloca a reação para a direita, de acordo com o princípio de Le Chatelier.

Para o RASM, verifica-se a variação da conversão do metano para baixos valores de W_{cat}/F_{CH_4} que corresponde a altos valores de F_{CH_4} , mas à medida em que se aumenta W_{cat}/F_{CH_4} , e conseqüentemente se diminui F_{CH_4} , o sistema atinge o equilíbrio, e não se verifica mais nenhuma variação da conversão. Tal fato pode ser explicado pela ausência da membrana, que é um fator crucial para a remoção seletiva do hidrogênio e o conseqüente equilíbrio da reação não é deslocado na ausência de remoção de hidrogênio para a direita, resultando em um ponto de saturação da conversão a uma dada W_{cat}/F_{CH_4} .

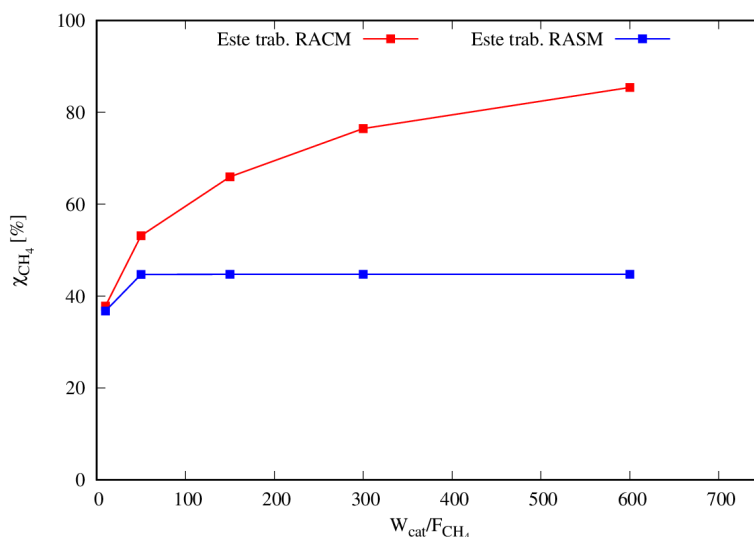


Figura 4.23: Perfil de conversão de metano para os reatores RASM e RACM, respectivamente vs. W_{cat}/F_{CH_4} , a uma $P_{op} = 4$ bar, $T_{op} = 823$ K e $H_2O/CH_4 = 4$.

Fonte: Autor.

A Figura 4.24 apresenta o resultado da recuperação do hidrogênio em função da razão W_{cat}/F_{CH_4} . O aumento da recuperação de hidrogênio observado pode ser explicado pelo aumento do tempo de residência da mistura no reator, o que promove uma remoção maior do hidrogênio pela membrana.

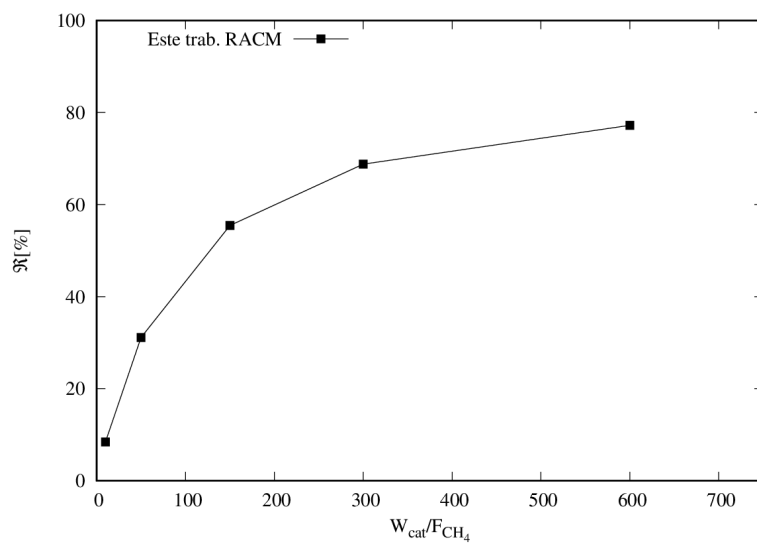


Figura 4.24: Perfil de conversão de metano para o reator RACM vs W_{cat}/F_{CH_4} , a uma $P_{op} = 4$ bar, $T_{op} = 823$ K e $H_2O/CH_4 = 4$.

Fonte: Autor.

Capítulo 5

Conclusões e Recomendações

5.1 Conclusões

Tendo em conta os resultados obtidos, conclui-se que a modelagem e simulação da reforma do metano utilizando o *software* de fluidodinâmica computacional OpenFOAM[®], atendeu aos objetivos definidos no presente trabalho, que consistiu na avaliação e comparação do desempenho dos reatores com e sem membranas em diversas condições operacionais do processo, pois forneceram resultados coerentes e próximos aos descritos na literatura (CHOMPUPUN *et al.*, 2018).

A partir do modelo desenvolvido, realizou-se diversos estudos de caso nos três reatores RCSM, RASM e RACM, permitindo analisar a acurácia do modelo, bem como o comportamento dos reatores nas diversas condições operacionais, sendo avaliados os efeitos da temperatura, pressão, razão entre as vazões de entrada dos reagentes, razão mássica do catalisador em relação à vazão do metano e a vazão do gás de arraste em diferentes número de Reynolds. Foi feita uma análise completa a respeito do comportamento das variáveis do processo, nomeadamente: análise de convergência de malha e verificação do tempo para atingir o estado estacionário, análise da influência das propriedades termofísicas na resposta dos casos e por fim análise de sensibilidade das variáveis de operação.

Os resultados obtidos na análise de convergência de malha para os três reatores, mostraram que as três malhas testadas não apresentaram grandes variações na conversão de metano e atenderam às tolerâncias nos cálculos do erro. Portanto, a malha M0 com as coordenadas cilíndricas ($N_r = 10$, $N_\Theta = 1$ e $N_z = 50$) foi a escolhida para uso nas simulações subsequentes, por ter menor grau de refinamento. A verificação do tempo para obtenção do estado estacionário foi alcançada para tempo de 30 s.

As propriedades termofísicas apresentaram grande influência nos resultados dos estudos de caso que avaliaram \mathbb{D} e k_{eff} . Os testes de sensibilidade feitos, resultaram em um \mathbb{D} de $4,87 \times 10^8 \text{ m}^2$ e k_{eff} de $0,7 \text{ W}/(\text{K m})$ razoável para o estudo do pre-

sente trabalho, pois proporcionam uma simulação que apresentou resultados mais próximos dos resultados teóricos e experimentais reportados na literatura (CHOMPUN *et al.*, 2018).

Realizou-se a implementação, verificação e validação de um modelo para a simulação do processo de reforma a vapor do metano em reatores RCSM, RASM e RACM. A comparação dos resultados obtidos no presente trabalho com resultados simulados e experimentais da literatura para um reator de geometria cilíndrica sem membrana mostraram desvios relativos médios de 11%, validando a modelagem proposta. Foram realizadas simulações em um reator anular em configurações com e sem membrana, sendo considerado o emprego de um gás de arraste na região do permeado. Foi avaliada a influência da vazão de gás de arraste no desempenho do reator. Observou-se que o aumento da vazão de gás de arraste resulta em um aumento da conversão de metano e da fração de recuperação de hidrogênio no permeado, porém com a desvantagem de diminuir a fração molar de hidrogênio nas saídas do reator.

Os resultados obtidos na análise de sensibilidade das variáveis operacionais, indicam que a presença da membrana no reator RACM tem um impacto significativo na eficiência da reação, permitindo uma conversão mais alta de metano e uma recuperação de hidrogênio superior em comparação com o reator RASM. A remoção contínua de hidrogênio da zona de reação através da membrana possibilita o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação dos produtos.

Depois da análise de sensibilidade para a pressão, verificou-se a influência da pressão no equilíbrio da reação que é a força motriz para separação do H_2 , nomeadamente para o reator RACM. Nas condições operacionais definidas para análise da pressão se obteve uma conversão de metano de 80% para o reator RACM e resultando na \mathcal{R} (%) de 75% na $T_{op} = 823$ K, aproximadamente. Para o reator RASM não se verifica o efeito do aumento da conversão de metano, pois a conversão diminui, tal fato deve a falta de membrana para separação do H_2 continuamente.

Concernente a análise de sensibilidade da razão molar H_2O/CH_4 , conclui-se, que o excesso de vapor de água leva à diminuição da recuperação de hidrogênio na medida que se aumenta a razão H_2O/CH_4 . Portanto o conhecimento da razão ótima é importante para garantir a eficiência do reator de membrana sem comprometer a recuperação de hidrogênio no caso do reator RACM. Os resultados obtidos foram satisfatórios, pois para uma H_2O/CH_4 de 5 obteve-se uma conversão de metano acima de 80% no $T_{op} = 823$ K e uma \mathcal{R} (%) alta em $H_2O/CH_4 = 3$. Para o reator RASM, verificou-se também um aumento x_{CH_4} nas mesmas condições operacionais, contudo inferior em relação ao reator RACM.

Avaliou-se também os resultados da análise de sensibilidade para razão massa do catalisador em relação à vazão do metano, e pode-se concluir que para o reator

RACM a conversão de metano está em torno de 85% e uma \mathcal{R} (%) de hidrogênio de 80%. Esses resultados foram favorecidas pelo aumento da razão W_{cat}/F_{CH_4} devido ao maior tempo de residência e à remoção contínua do H_2 , resultando em um deslocamento do equilíbrio da reação no sentido de consumir o metano e produzir hidrogênio.

Para o RASM, pode-se concluir que para vazões de alimentação altas, que correspondem a uma razão W_{cat}/F_{CH_4} baixa, verifica-se um aumento da conversão de metano até atingir um equilíbrio da reação, onde se mantém constante, sendo aproximadamente 45% nas condições operacionais avaliadas.

Portanto, após os estudos feitos, pode se concluir que o reator RASM e o reator RASM apresentam limitações significativas em termos da eficiência de conversão e recuperação de hidrogênio por motivos de falta de mecanismos de remoção contínua do hidrogênio da zona reacional em relação ao reator RACM, que apresentam vantagens claras, devido à remoção contínua do hidrogênio, provocando uma maior conversão de metano e recuperação de hidrogênio a temperaturas mais baixas, sendo assim o mais recomendável para o processo de reforma do metano em larga escala.

5.2 Recomendações para trabalhos futuros

- Aprimorar o estudo de sensibilidade paramétrica com realização de experimentos adicionais para validar os resultados da modelagem;
- Analisar outros fatores que podem influenciar a reforma de metano, por exemplo geometria do leito catalítico, geometria do reator e a composição do gás de alimentação, mecanismo de transporte dos fluidos (co-corrente ou contracorrente), entre outros;
- Obter melhores estimativas por meio de experimentos, ou ainda, realizar um estudo de otimização dos parâmetros da modelagem tais como o coeficiente de Darcy e a condutividade térmica, de modo a obter a melhor concordância com os dados experimentais;
- Testar a implementação do termo reacional de forma explícita no OpenFOAM[®], avaliando quantitativamente se há vantagem na formulação semi-implícita proposta;
- Efetuar a otimização das variáveis operacionais visando aumentar a produção de hidrogênio, principalmente para os reatores RASM e o RASM;
- Testar diferentes modelos cinéticos para a reação de reforma a vapor do metano com objetivo de avaliar a eficácia dos modelos desenvolvidos;

- Modelar e simular um reator de membrana para produção de hidrogênio para a indústria química, em especial na produção de amônia, objetivando a intensificação de processos e avaliar os efeitos das variáveis de operação;
- Modelar e simular um reator de membrana compacto para aplicação em veículos, com intuito de avaliar a geometria ideal para produção de hidrogênio com alta pureza, alimentando uma célula a combustível movida a hidrogênio;
- Modelar e simular um reator de membrana nas dimensões industriais e bem como avaliar a viabilidade técnica, econômica, ambiental deste processo em esfera industrial com aplicação da fluidodinâmica em dimensões maiores.

Referências Bibliográficas

- XU, J., FROMENT, G. F. “Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics”, *AIChE Journal*, v. 35, n. 1, pp. 88–96, 1989. ISSN: 0001-1541, 1547-5905. doi: 10.1002/aic.690350109. Disponível em: <<https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690350109>>.
- BERNARDES, C. J. *Estudo da permeação de hidrogênio em reator com membrana de paládio: modelagem matemática e simulação computacional*. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Uberlândia, 2009. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15129>>. Accepted: 2016-06-22T18:41:37Z Publisher: Universidade Federal de Uberlândia.
- CAVALCANTI, D. *Simulação em CFD de um reator de membrana para a produção de hidrogênio a partir de processo combinado de desidroaromatização/reforma seca do metano*. Doutorado em engenharia química, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.
- EEA, T. E. E. *The European environment - state and outlook 2020*. Publication, EEA, 2020. Disponível em: <<https://www.eea.europa.eu/soer/publications/soer-2020>>.
- MARTINS, S. S. D. S., AZEVEDO, M. O. D., SILVA, M. P. D., et al. “PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E IMPACTOS AMBIENTAIS: ALGUMAS CONSIDERAÇÕES”, *HOLoS*, v. 6, pp. 54–76, 2015. ISSN: 1807-1600. doi: 10.15628/holos.2015.2201. Disponível em: <<https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/HOLoS/article/view/2201>>.
- IEA, I. E. A. *World Energy Outlook 2022*. Energy, IEA, 2022. Disponível em: <<https://iea.blob.core.windows.net/assets/830fe099-5530-48f2-a7c1-11f35d510983/WorldEnergyOutlook2022.pdf>>.

- FERNANDES, J. M. S., PEREIRA, M. A., BRITO, R. M. O., et al. “A produção de hidrogênio verde no Brasil: uma análise da viabilidade técnica e econômica”, *Revista Brasileira de Energia*, v. 28, n. 1, pp. 1–14, 2022.
- VALLADARES, J., SOUZA, R. *Modelagem e otimização do processo de reforma a vapor do metano*. Graduação em engenharia química, Universidade Federal Fluminense, 2016.
- SMITH, R. *Chemical Process Design and Integration*. Brazil, John Wiley & Sons, 2005.
- ABU EL HAWA, H. W., LUNDIN, S.-T. B., PATKI, N. S., et al. “Steam methane reforming in a PdAu membrane reactor: Long-term assessment”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 24, pp. 10193–10201, 2016. ISSN: 0360-3199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.244. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319915301865>>.
- Stocker, T., Qin, D. (Eds.). *Climate Change 2013: The Physical Science Basis: Summary for Policymakers, a Report of Working Group I of the IPCC: Technical Summary, a Report Accepted by Working Group I of the IPCC but Not Approved in Detail: and Frequently Asked Questions: Part of the Working Group I Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Paris, WMO, UNEP, 2013. ISBN: 978-92-9169-138-8.
- IPCC-AR6. *SYNTHESIS REPORT OF THE IPCC SIXTH ASSESSMENT REPORT (AR6)*. Clima, IPCC, 2023. Disponível em: <https://report.ipcc.ch/ar6syr/pdf/IPCC_AR6_SYR_LongerReport.pdf>.
- CALVIN, K., DASGUPTA, D., KRINNER, G., et al. *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]*. IPCC, Geneva, Switzerland. Relatório técnico, Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), 2023. Disponível em: <<https://www.ipcc.ch/report/ar6/syr/>>. Edition: First.
- IEA. *Global Energy Review 2020*. Relatório técnico, IEA, 2020. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/global-energy-review-2020>>.
- IRENA. *World Energy Transitions Outlook: 1.5°C Pathway*. Agência Internacional de Energia Renovável (IRENA), Agência Internacional de

- Energia Renovável (IRENA), 2021. Disponível em: <<https://www.h2knowledgecentre.com/content/researchpaper1609>>.
- BP ENERGY, S. R. O. W. E. *bp Energy Outlook 2023*. Relatório técnico, BP, 2023. Disponível em: <<https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2023.pdf>>.
- REN21. *Renewables 2021 Global Status Report*. Relatório técnico, REN21, 2021. Disponível em: <https://www.ren21.net/wp-content/uploads/2019/05/GSR2021_Full_Report.pdf>.
- WNA, W. N. A. *World Nuclear Performance Report 2022*. Relatório técnico, WNA, 2022. Disponível em: <<https://world-nuclear.org/getmedia/9dafaf70-20c2-4c3f-ab80-f5024883d9da/World-Nuclear-Performance-Report-2022.pdf.aspx>>.
- AIE. “World Energy Outlook 2021”, *World Energy Outlook 2021*, 2021.
- ACADEMIES, N. *Assessment of Research Needs for Full Fuel Cycle Approaches to Light Water Reactor Deployments*. Relatório técnico, NRC, 2019.
- IEA, I. E. A. “The Future of Hydrogen”, *International Energy Agency*, 2019. Disponível em: <https://iea.blob.core.windows.net/assets/9e3a3493-b9a6-4b7d-b499-7ca48e357561/The_Future_of_Hydrogen.pdf>.
- IPCC. *Global Warming of 1.5°C: IPCC Special Report on Impacts of Global Warming of 1.5°C above Pre-industrial Levels in Context of Strengthening Response to Climate Change, Sustainable Development, and Efforts to Eradicate Poverty*. 1 ed. IPCC, Cambridge University Press, 2018. ISBN: 978-1-00-915794-0 978-1-00-915795-7. doi: 10.1017/9781009157940. Disponível em: <<https://www.cambridge.org/core/product/identifiier/9781009157940/type/book>>.
- MME, E. “Plano Nacional de Energia 2050”, *Plano Nacional de Energia*, 2020. Disponível em: <<https://antigo.mme.gov.br/documents/36208/468569/Relat%C3%B3rio+Final+do+PNE+2050/77ed8e9a-17ab-e373-41b4-b871fed588bb>>.
- WEC, W. E. C. *World Energy Issues Monitor*. World Energy Council, WEC, 2021. Disponível em: <https://www.worldenergy.org/assets/downloads/Issues_Monitor_2021-final.pdf?v=1615977568>.

STATISTA RESEARCH DEPARTMENT. “Consumo de energia primária no mundo em 2023, por país (em exajoules)”. 2024. Disponível em: <<https://www.statista.com/statistics/263455/primary-energy-consumption-of-selected-countries/>>. Publicado por Statista Research Department, 3 de julho de 2024.

OUR WORLD IN DATA. “Consumo de energia primária per capita”. 2024. Disponível em: <<https://ourworldindata.org/energia>>. Medido em quilowatts-hora por pessoa. Fonte: Administração de Informação de Energia dos EUA (2023); Instituto de Energia - Revisão Estatística da Energia Mundial (2024); População com base em várias fontes (2023) – com processamento principal por Our World in Data. Última atualização: 20 de junho de 2024. Fonte de dados: Administração de Informação de Energia dos EUA (2023); Instituto de Energia - Revisão Estatística da Energia Mundial (2024); População com base em várias fontes (2023). Saiba mais sobre esses dados. OurWorldInData.org/energia | CC BY.

DOE, U. *The Influence of Fuel Cell, Hydrogen Production, and Hydrogen Storage Patents Funded by the U.S. Department of Energy’s Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office and Other DOE Offices*. USA, Department of Energy, 2021. Disponível em: <<https://www.energy.gov/sites/default/files/2021-10/The%20Influence%20of%20Fuel%20Cell%20and%20Hydrogen%20Storage%20Patents%20Funded%20by%20the%20U.S.%20Department%20of%20Energy%27s%20Hydrogen%20and%20Fuel%20Cell%20Technologies%20office%20and%20other%20DOE%20offices.pdf>>.

SOUZA, M. D. M. V. M. *Hidrogênio e células a combustível*. Brazil, Synergia Editora, 2018. ISBN: 978-85-68483-78-7.

EPE, N. T. E. *Hidrogênio Azul: Produção a partir da reforma do gás natural com CCUS*. Brazil, EPE, 2022. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-654/NT%20Hidrogenio%20Azul.pdf>>.

CHEN, J., LU, Y., GUO, L., et al. “Hydrogen production by biomass gasification in supercritical water using concentrated solar energy: System development and proof of concept”, *International journal of hydrogen Energy*, v. 35, n. 13, pp. 7134–7141, 2010. ISSN: 0360-3199. Disponível em: <https://www.academia.edu/4314358/Hydrogen_production_by_biomass_

gasification_in_supercritical_water_using_concentrated_solar_energy_System_development_and_proof_of_concept>. Publisher: Elsevier.

WEC, C. R., ALBRECHT, U., GEIER, J. “Hydrogen Study: International H2 Strategies”, World Energy Council, 2020. Disponível em: <https://www.wec-italia.org/wp-content/uploads/2020/10/WEC_Italy_Hydrogen-Study_CR-1.pdf>.

EPE. *Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio*. Relatório técnico, Empresa de Pesquisa Energética (EPE), Esplanada dos Ministérios Bloco U - Ministério de Minas e Energia - Sala 744 - 7º andar - 70065-900 - Brasília - DF, fev. 2021. Disponível em: <<http://www.epe.gov.br>>. No EPE-DEA-NT-003/2021 rev01; Nota Técnica.

EI, E. I. *Statistical Review of World Energy*. 72 ed. Uk, National Academies Press, 2023. Disponível em: <https://www.energyinst.org/_data/assets/pdf_file/0004/1055542/EI_Stat_Review_PDF_single_3.pdf>.

REITER, G., LINDORFER, J. “Global warming potential of hydrogen and methane production from renewable electricity via power-to-gas technology”, *The International Journal of Life Cycle Assessment*, v. 20, n. 4, pp. 477–489, 2015. ISSN: 0948-3349, 1614-7502. doi: 10.1007/s11367-015-0848-0. Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/s11367-015-0848-0>>.

DE OLIVEIRA, L. A., ALVES, H. J., ESCOBAR, J. F., et al. “Hydrogen as a promising energy vector: A review of the advancements and challenges of hydrogen production, storage, and utilization”, *Journal of Cleaner Production*, v. 280, pp. 124324, 2021.

TROVARELLI, A. “Hydrogen in the chemical industry: Production, purification, and use”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 46, n. 31, pp. +i8, 2021.

ANDERSSON, J., LUNDGREN, J. “Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification”, *Applied Energy*, v. 130, pp. 484–490, 2014.

INTERNATIONAL ENERGY AGENCY (IEA). “Roteiro de Tecnologia de Amônia”. 2021. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/ammonia-technology-roadmap>>. Licença: CC BY 4.0.

- NRC. *Transitions to alternative vehicles and fuels*. National Research Council and Division on Engineering and Physical Sciences and Board on Energy and Environmental Systems and Committee on Transitions to Alternative Vehicles, National Academies Press, 2013.
- HUNTER, C., PENEV, M., SPRIK, S., et al. *Michigan Hydrogen and Fuel Cell Electric Vehicle Deployment Plan: H2 FCEV Roadmap 2022*. Relatório Técnico NREL/TP-5400-78470, 1891200, MainId:32387, OSTI, 2022. Disponível em: <<https://www.osti.gov/servlets/purl/1891200/>>.
- FCH-JU. “Semana Europeia do Hidrogénio 2021 | www.fch.europa.eu”. 2022. Disponível em: <<https://wayback.archive-it.org/12090/20220602201917/https://www.fch.europa.eu/content/european-hydrogen-week-2021>>.
- ENERGY, S. “Processing Natural Gas”. 2024. Disponível em: <<https://www.enbridge.com/about-us/natural-gas-transmission-midstream-and-lng/natural-gas-101/processing-natural-gas>>.
- HYDROGEN UK. *The Role of Hydrogen in Delivering Net Zero*. UK, HYDROGEN TASKFORCE, 2020. Disponível em: <https://hydrogen-uk.org/wp-content/uploads/2022/12/FINAL_Hydrogen-Taskforce-Report-Feb2020_Lores.pdf>. Disponível em: https://hydrogen-uk.org/wp-content/uploads/2022/12/FINAL_Hydrogen-Taskforce-Report-Feb2020_Lores.pdf.
- IEA. “World Energy Outlook 2023”. 2023. Disponível em: <<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2023>>. Licence: CC BY 4.0 (report); CC BY NC SA 4.0 (Annex A).
- OLATEJU, I., GIBSON-DICK, C., EGEDE, S., et al. “Process Development for Hydrogen Production via Water-Gas Shift Reaction Using Aspen HYSYS”, *International Journal of Engineering Research in Africa*, v. 30, pp. 144–153, 2017. doi: 10.4028/www.scientific.net/JERA.30.144.
- SPEIGHT, J. G. *Handbook of Industrial Hydrocarbon Processes*. 2^o edição ed. USA, Gulf Professional Publishing, 2019.
- VELAZQUEZ ABAD, A. DODDS, P. “Production of Hydrogen”. In: *Encyclopedia of Sustainable Technologies*, Elsevier, pp. 293–304, –, 2017. ISBN: 978-0-12-804792-7. doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10117-4.

Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780124095489101174>>.

SPEIGHT, J. “The Refinery of the Future”, *The Refinery of the Future*, 2011. ISSN: 9780815520412. doi: 10.1016/B978-0-8155-2041-2.10010-4.

SPEIGHT, J. “The Refinery of the Future [2 ed.] 012816994X, 9780128169940”. 2020. Disponível em: <<https://dokumen.pub/the-refinery-of-the-future-2nbsped-012816994x-9780128169940.html>>.

BASILE, A., DI PAOLA, L., HAI, F., et al. *Membrane Reactors for Energy Applications and Basic Chemical Production*. USA, —, 2015a. Pages: 673.

BASILE, R., GUPTA, A., VEZIROĞLU, T. N. *Compendium of hydrogen energy. Vol. 2, Hydrogen storage, distribution and infrastructure*. Woodhead Publishing in energy. USA, Woodhead Publishing, 2015b. ISBN: 978-1-78242-384-3. Disponível em: <<https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&scope=site&db=nlebk&db=nlabk&AN=1058215>>. OCLC: 929330732.

COSTAMAGNA, P., PUGLIESE, F., CAVATTONI, T., et al. “Modeling of Laboratory Steam Methane Reforming and CO₂ Methanation Reactors”, *Energies*, v. 13, n. 10, pp. 2624, 2020. ISSN: 1996-1073. doi: 10.3390/en13102624. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/13/10/2624>>. Number: 10 Publisher: Multidisciplinary Digital Publishing Institute.

YUKESH KANNAH, R., KAVITHA, S., PREETHI, et al. “Techno-economic assessment of various hydrogen production methods – A review”, *Bio-resource Technology*, v. 319, pp. 124175, 2021. ISSN: 09608524. doi: 10.1016/j.biortech.2020.124175. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852420314498>>.

UGBEH-JOHNSON, S. G., NNABUIFE, J., OKEKE, N. E., et al. “Present and Projected Developments in Hydrogen Production: A Technological Review*”, *Carbon Capture Science & Technology*, v. 3, pp. 100042, 2022. ISSN: 2772-6568. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccst.2022.100042>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2772656822000136>>.

WANG, H., DIAO, Y., GAO, Z., et al. “H₂ Production from Methane Reforming over Molybdenum Carbide Catalysts: From Surface Properties and Reac-

tion Mechanism to Catalyst Development”, *ACS Catalysis*, v. 12, n. 24, pp. 15501–15528, 2022. doi: 10.1021/acscatal.2c04619. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acscatal.2c04619>>. Publisher: American Chemical Society.

SILVA, L. C. *Otimização da produção de hidrogênio pela reforma a vapor do metano em reator com membrana laboratorial*. phdthesis, UFU, 2008a. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/handle/123456789/15113>>. Accepted: 2016-06-22T18:41:35Z Publisher: Universidade Federal de Uberlândia.

CHEN, W.-H., CHEN, CHIA-YANG. “Water gas shift reaction for hydrogen production and carbon dioxide capture: A review”, *Applied Energy*, v. 258, pp. 114078, 2020. ISSN: 0306-2619. doi: 10.1016/j.apenergy.2019.114078. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261919317659>>.

WANG, A. H., GE, L., LI, Z., et al. “Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors”, *Catalysis Reviews*, v. 63, n. 1, pp. 1–67, 2021. ISSN: 0161-4940. doi: 10.1080/01614940.2020.1743420. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420>>. Publisher: Taylor & Francis__eprint: <https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420>.

MARIGLIANO, G., BARBIERI, G., PERRI, G., et al. “Conversion Temperature Diagram for a Palladium Membrane Reactor. Analysis of an Endothermic Reaction: Methane Steam Reforming”, *Industrial Engineering Chemistry Research*, v. 40, n. 9, pp. 2017–2026, 2001. ISSN: 0888-5885, 1520-5045. doi: 10.1021/ie0006211. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0006211>>.

HABERT, B., PIACSEK, C., NOBREGA, R. *Processos De Separação Com Membranas: Volume 3 Da Série Escola Piloto Em Engenharia*. Série Escola Piloto Em Engenharia Química. Brazil, E-Papers, 2006. ISBN: 978-85-7650-085-8.

KUMAR, S., SHANKAR, S., SHAH, P., et al. “A Comprehensive Model for Catalytic Membrane Reactor”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 2006.

SHU, J., GRANDJEAN, B. P., KALIAGUINE, S. “Methane steam reforming in asymmetric Pd- and Pd-Ag/porous SS membrane reactors”, *Applied*

Catalysis A: General, v. 119, n. 2, pp. 305–325, 1994. ISSN: 0926860X. doi: 10.1016/0926-860X(94)85199-9. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0926860X94851999>>.

LU, G. Q., DINIZ DA COSTA, J. C., DUKE, M., et al. “Inorganic membranes for hydrogen production and purification: a critical review and perspective”, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 314, n. 2, pp. 589–603, 2007. ISSN: 0021-9797. doi: 10.1016/j.jcis.2007.05.067.

WARD, T. L., DAO, T. “Model of hydrogen permeation behavior in palladium membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 153, n. 2, pp. 211–231, 1999. ISSN: 03767388. doi: 10.1016/S0376-7388(98)00256-7. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0376738898002567>>.

SJARDIN, M., DAMEN, K., FAAIJ, A. “Techno-economic prospects of small-scale membrane reactors in a future hydrogen-fuelled transportation sector”, *Energy*, v. 31, n. 14, pp. 2523–2555, 2006. ISSN: 03605442. doi: 10.1016/j.energy.2005.12.004. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544205002781>>.

ISMAIL, A., KUSWORO, T., MUSTAFA, A. B., et al. “Understanding the solution-diffusion mechanism in gas separation membrane for engineering students”, *Understanding the solution-diffusion mechanism*, 2005.

KAY, B. D., PEDEN, C. H. F., GOODMAN, D. W. “Kinetics of hydrogen absorption by Pd(110)”, *Physical Review B*, v. 34, n. 2, pp. 817–822, 1986. doi: 10.1103/PhysRevB.34.817. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.34.817>>. Publisher: American Physical Society.

CHOMPUPUN, T., LIMTRAKUL, S., VATANATHAM, T., et al. “Experiments, modeling and scaling-up of membrane reactors for hydrogen production via steam methane reforming”, *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification*, v. 134, pp. 124–140, 2018. ISSN: 02552701. doi: 10.1016/j.cep.2018.10.007. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025527011831033X>>.

MARTÍNEZ, I., ROMANO, M. C., FERNÁNDEZ, J. R., et al. “Process design of a hydrogen production plant from natural gas with CO₂ capture based on a novel Ca/Cu chemical loop”, *Applied Energy*, v. 114, pp. 192–208, 2014. ISSN: 0306-2619. doi: 10.1016/j.apenergy.2013.09.026. Dispo-

nível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261913007733>>.

- BUSTAMANTE, V. L. D. M., GUIMARÃES, J. D. O., SEIXAS, F. C. D. R. “Fluidodinâmica computacional aplicada à simulação do processo de moldagem por transferência de resina”, *UFRJ*, 2012. Disponível em: <<http://pantheon.ufrj.br/handle/11422/19295>>. Accepted: 2022-12-02T13:04:33Z Publisher: Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- SILVA. *Desenvolvimento de metodologias para simulação de escoamentos polidispersos usando código livre*. phdthesis, UFRJ, 2008b.
- MELO, T. M. D. *Implementação de modelos de transporte de massa multicomponente no OpenFOAM®*. UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro Rio de Janeiro, 2013.
- JULLIANA, G. *Simulação Numérica de Viscous Fingering em Escoamentos em Meios Porosos utilizando o OpenFOAM*. phdthesis, UFRJ, 2014.
- JÚNIOR, S. L. O. S. “Implementação de modelo numérico para a simulação do escoamento em meios porosos heterogêneos”, *UFRJ*, 2012. Disponível em: <<http://pantheon.ufrj.br/handle/11422/19194>>. Accepted: 2022-11-17T20:05:15Z Publisher: Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- POZRIKIDIS, C. *Fluid Dynamics: Theory, Computation, and Numerical Simulation*. ddd, Springer Science & Business Media, 2009. ISBN: 978-0-387-95871-2. Google-Books-ID: KbzBnE61YfgC.
- VERSTEEG, H. K., MALALASEKERA, W. “An introduction to computational fluid dynamics : the finite volume method”, (*No Title*), 1995. Disponível em: <<https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282271039303040>>.
- OPENFOAM. “*Programmer’s Guide*”. Relatório técnico, OpenCFD Limited, 2013.
- WELLER, H. G., TABOR, G., JASAK, H., et al. “A tensorial approach to computational continuum mechanics using object-oriented techniques”, *Computers in Physics*, v. 12, n. 6, pp. 620–631, 1998.
- MAIOLI, A. G. *CFD OpenFOAM: Implementação da combustao smouldering e sua avaliação paramétrica*. phdthesis, UFES, 2016. Disponível em: <https://scholar.google.com.br/scholar?hl=pt-BR&as_sdt=0%2C5&q=2016_Disserta%C3%A7%C3%A3o-MAIOLI-CFD+OPENFOAM+IMPLEMENTA%C3%87%C3%830+DA+COMBUST%C3%830+SMOULDERING+E+SUA+AVALIA%C3%87%C3%830&btnG=>>.

- ŽUK, P. J., TUŽNIK, B., RYMARZ, T., et al. “OpenFOAM solver for thermal and chemical conversion in porous media”, *Computer Physics Communications*, v. 278, pp. 108407, 2022. ISSN: 0010-4655. doi: 10.1016/j.cpc.2022.108407. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010465522001266>>.
- FULLER, E. N., SCHETTLER, P. D., GIDDINGS, J. C. “New method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients”, *Industrial & Engineering Chemistry*, v. 58, n. 5, pp. 18–27, 1966.
- WELTY, J., RORRER, G. L., FOSTER, D. G. *Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer*. Printed in the United States of America, John Wiley & Sons, 2014.
- NEALE, G., NADER, W. “Practical significance of Brinkman’s extension of Darcy’s law: coupled parallel flows within a channel and a bounding porous medium”, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 52, pp. 475–478, 1974. doi: 10.1002/cjce.5450520407.
- BIRD, R. B., STEWART, W. E., LIGHTFOOT, E. N. *Fenômenos de Transporte – 2ª Edição*. United States of America, LTC, 2004.
- DREW, D. A., PASSMAN, S. L. *Theory of Multicomponent Fluids*. 1 ed. , Springer Nature, 1999. ISBN: 978-0-387-22637-8. doi: <https://doi.org/10.1007/b97678>.
- OPENFOAM WIKI. “Contrib/Janaf”. 2012. Disponível em: <<https://openfoamwiki.net/index.php/Contrib/Janaf>>. Accessed: 2024-05-31.
- LISBOA, J. D. S., SANTOS, D. C., PASSOS, F. B., et al. “Influence of the addition of promoters to steam reforming catalysts”, *Catalysis Today*, v. 101, n. 1, pp. 15–21, 2005. ISSN: 09205861. doi: 10.1016/j.cattod.2004.12.005. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0920586104007631>>.
- ALMEIDA, J. C. *Caracterização de catalisadores de níquel suportados em alumina para a reforma a vapor do metano*. phdthesis, Universidade de São Paulo, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/4107/4870.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.
- SCHAFFNER, R. D. A. “Catalisadores Ni/Al₂O₃ para a reforma a seco do metano: efeito da temperatura de calcinação do suporte e uso de promotor alcalino”, *niversidade Estadual do Oeste do Paraná*, 2018. Disponível em:

<<https://tede.unioeste.br/handle/tede/3788>>. Publisher: Universidade Estadual do Oeste do Paraná.

NEIVA, L., COSTA, A., ANDRADE, H. M. C., et al. “Reforma catalítica do metano sobre 1, 5% Ni/ α -Al₂O₃ dopado com elementos metálicos diferentes”, *Cerâmica*, v. 58, pp. 186–194, 2012.

NIST. “JANAF Thermochemical Tables: National Institute of Standards and Technology”. 2013. Disponível em: <https://janaf.nist.gov/periodic_table.html>. Accessed: 2024-05-31.

ASENCIO, J. C. R. *ESTUDO NUMÉRICO DO PROCESSO DE DECOMPOSIÇÃO EM CÂMARAS CATALÍTICAS DE PROPULSORES MONOPROPELENTES*. phdthesis, INPE, 2019.

HLADÍK, M., ČERNÝ, M. “Total Least Squares and Chebyshev Norm”, *Procedia Computer Science*, v. 51, pp. 1–10, 2015. ISSN: 1877-0509. doi: <https://doi.org/10.1016/j.procs.2015.05.393>. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877050915012016>>. International Conference On Computational Science, ICCS 2015.

RYMARZ, T., TUŽNIK, B., ŽUK, P. J. *The porous Gasification Foam User Manual*, February 11 2022.

BACH, V. R., DE CAMARGO, A. C., DE SOUZA, T. L., et al. “Dry reforming of methane over Ni/MgO–Al₂O₃ catalysts: Thermodynamic equilibrium analysis and experimental application”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 45, n. 8, pp. 5252–5263, 2020. ISSN: 03603199. doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.200. Disponível em: <<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360319919328368>>.