

Modelagem e simulação da reforma seca de metano em reator termoquímico solar para geração de syngas

Edilson Soares de Melo Júnior^{a*}, Jornandes Dias da Silva^a

^aEscola Politécnica - UPE, Laboratório de Tecnologia Ambiental e Energética; Rua Benfca - 455, Madalena, Recife - PE, Brasil, Cep: 50750-470; *autor correspondente: esmj@poli.br

RESUMO

A transferência de calor, a transferência de massa e o armazenamento termoquímico na reforma do CO₂ alimentada por energia solar são investigados numericamente ao longo do comprimento de um reator operando em altas temperaturas. Para isso, desenvolve-se um modelo matemático pseudo-homogêneo que representa os processos acoplados de transferência de calor e massa com a cinética da reação termoquímica em um reator termoquímico solar, considerando perdas de calor por radiação. Dessa forma, obtêm-se os perfis de temperatura na superfície da fase sólida e na fase gasosa. Adicionalmente, são analisadas as conversões dos reagentes CH₄ e CO₂ em diferentes condições de operação.

Palavras-chave: Modelagem, Simulação, Transferência de Calor, Reforma Seca, Reator Termoquímico

1. Introdução

A geração global de energia ainda é majoritariamente baseada na combustão de combustíveis fósseis, responsável pela emissão de CO₂ e pelo aumento do efeito estufa. O esgotamento desses combustíveis e os impactos das mudanças climáticas têm motivado o desenvolvimento de processos industriais movidos a energia solar. Nesse contexto, processos de reforma que utilizam calor solar concentrado para realizar reações endotérmicas de alta temperatura são denominados processos termoquímicos solares. A reforma termoquímica solar aproveita a energia solar concentrada como fonte de calor para promover transformações químicas endotérmicas (Matienzo, 2018).

A tecnologia de reforma solar oferece uma rota promissora para a produção de energias renováveis, incluindo hidrogênio solar, por meio de sistemas de reação termoquímica solar (RTS). O hidrogênio (H₂) apresenta longa tradição como transportador de energia e como matéria-prima essencial em indústrias petroquímicas, químicas e refinarias (Cruz e Silva, 2017; Silva e Abreu, 2016). Atualmente, a produção mundial de H₂ depende predominantemente de combustíveis fósseis, sendo a reforma a vapor do metano (CH₄) o processo mais empregado.

A reforma do dióxido de carbono (CO₂) movida por energia solar é considerada uma rota promissora para a produção de hidrogênio solar. Este processo utiliza radiação solar concentrada (RSC) como fonte de energia para atingir e manter as altas temperaturas necessárias à reação. Nesse contexto, foi desenvolvido o conceito de reator termoquímico solar (RTS) como ferramenta para o estudo do desempenho do processo (Jin et al., 2018). O RTS constitui um equipamento estratégico para a intensificação de processos, permitindo a realização de aplicações em altas temperaturas operacionais que seriam inviáveis por métodos convencionais.

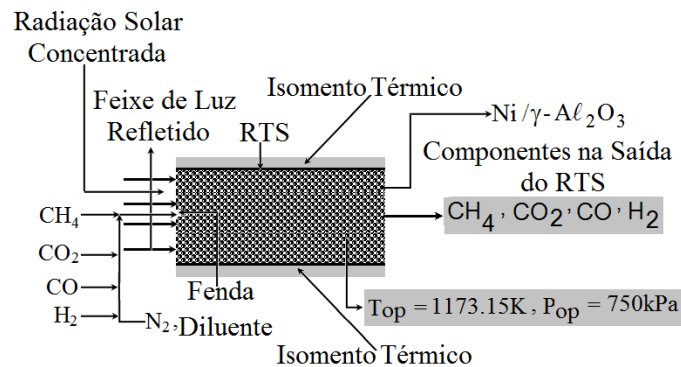
Neste trabalho, desenvolveu-se um modelo matemático para investigar os fenômenos de transferência de calor e massa acoplados à cinética de reação termoquímica em um reator termoquímico solar (RTS). O desempenho do RTS no processo de reforma seca foi estudado numericamente, avaliando-se os perfis de temperatura nas fases gasosa e sólida. Além disso, foram analisadas as conversões dos reagentes CH₄ e CO₂ sob diferentes condições operacionais.

2. Descrição do problema

A literatura recente tem evidenciado o potencial da energia solar térmica como fonte renovável para suprir os requisitos energéticos de reações de reforma altamente endotérmicas, como a reforma seca do metano, que opera tipicamente em temperaturas elevadas (700-1000 °C). A integração dessa fonte energética permite reduzir a dependência de combustíveis fósseis e mitigar as emissões de CO₂ associadas ao processo. Nesse sentido, uma

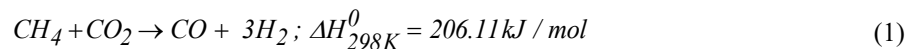
configuração esquemática (Figura 1) foi proposta para investigar o desempenho da reforma seca em um reator termoquímico solar (RTS), possibilitando a avaliação acoplada dos fenômenos de transferência de calor e massa, bem como dos efeitos cinéticos e operacionais.

Figura 1. Configuração esquemática do RTS.



2.1. Mecanismo cinético

Neste estudo, a reação global da reforma seca do metano (DRM) foi considerada e é representada pela seguinte equação química:



As espécies químicas envolvidas na reação considerada neste estudo incluem metano (CH₄), dióxido de carbono (CO₂), monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂).

2.2. Modelo cinético

A taxa global da reação associada à Eq. (1) foi formulada com base em um modelo cinético apropriado e é expressa em função das pressões parciais das espécies reagentes, bem como das constantes cinéticas dependentes da temperatura.

$$R_1 = \frac{k_1 K_{CH_4} K_{CO_2} P_{CH_4} P_{CO_2}}{\left(1 + K_{CH_4} P_{CH_4} + K_{CO_2} P_{CO_2}\right)^2} \quad (2)$$

Na Eq. (2), R_1 (kmol/kg_{cat} h) é a taxa cinética da reação 1; k_1 (kmol /kg_{cat} h) é a constante de velocidade cinética da reação do processo da reforma seca, K_{CO_2} (kPa⁻¹) é a constante de equilíbrio de adsorção do CO₂ na superfície da fase sólida, K_{CH_4} (kPa⁻¹) é a constante de equilíbrio de adsorção do CH₄ na superfície da fase sólida, P_{CH_4} (kPa) é a pressão parcial do CH₄, P_{CO_2} (kPa) é a pressão parcial do CO₂, respectivamente.

As taxas líquidas das espécies químicas (r_i , $i = CH_4, CO_2, CO$ e H_2), apresentadas na Tabela 1, são obtidas a partir da combinação da taxa global da reação com os coeficientes estequiométricos correspondentes.

Tabela 1. Taxas líquidas dos componentes i da Eq. (1).

Componentes	Eqs. das Taxas Líquidas
CH ₄	$r_{CH_4} = -\eta_1 R_1$
CO ₂	$r_{CO_2} = -\eta_1 R_1$
CO	$r_{CO} = +\eta_1 R_1$
H ₂	$r_{H_2} = +3\eta_1 R_1$

2.3. Equações do modelo no RTS

Uma equação dinâmica foi formulada para descrever a evolução temporal e espacial da temperatura da fase gasosa no reator termoquímico solar (RTS). O balanço de energia da fase gasosa no interior do reator é dado por:

$$\rho_g C_{p,g} \left(\frac{\partial T_g}{\partial t} + \frac{4q_g}{\pi d_\mu^2} \frac{\partial T_g}{\partial z} \right) = \lambda_{g,eff} \frac{\partial^2 T_g}{\partial z^2} - h_{gs} \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} \frac{6}{d_p} (T_g - T_s); 0 \leq z \leq L_z, t > 0 \quad (3)$$

Na Eq. (3), ρ_g (kg/m³) é densidade da mistura gasosa, $C_{p,g}$ (kJ/kg K) é a capacidade de calor molar a pressão constante da mistura gasosa, T_g (K) é a temperatura do gás, q_g (m³/s) é a vazão da mistura gasosa, d_μ (m) é o diâmetro do RTS, z (m) é a direção axial, respectivamente; $\lambda_{g,eff}$ (W/m K) é a condutividade térmica efetiva da fase gasosa, h_{gs} (W/m² K) é o coeficiente de transferência de calor gás-sólido, ε_b (m³ de gas/m³ de microempacotado), d_p (m) é o diâmetro das partículas sólidas, T_g (K) é a temperatura sólida, respectivamente.

As condições iniciais e de contorno referentes à Eq. (3) são apresentadas a seguir:

$$T_g \Big|_{t=0} = 0; 0 \leq z \leq L_z \quad (4)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{\rho_g C_{p,g}}{\lambda_{g,eff}} \frac{4q_g}{\pi d_\mu^2} \left(T_g \Big|_{z=0^+} - T_{g,0} \right); t \geq 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} \Big|_{z=L_z} = 0; t \geq 0 \quad (6)$$

O leito microempacotado reativo é composto por um meio poroso formado por partículas sólidas, com porosidade típica variando entre 40 e 60%. A fase sólida atua como meio de armazenamento de energia térmica, sendo responsável por fornecer o calor necessário para sustentar a reação endotérmica da reforma seca. Considerando a contribuição da radiação térmica, o balanço de energia na superfície da fase sólida é formulado de modo a incluir os efeitos de absorção, emissão e troca radiativa, sendo dado por:

$$\rho_s C_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = \left(\lambda_s + \frac{16n^2 \sigma T_\infty^3}{3k_R} \right) \frac{\partial^2 T_s}{\partial z^2} + \rho_s \frac{(1-\varepsilon_p)}{\varepsilon_p} \Delta H_j \eta_j R_j + h_{gs} \frac{6}{d_p} \frac{(1-\varepsilon_b)}{\varepsilon_b} (T_g - T_s) - \varepsilon_w A_{cs} \sigma (T_s^4 - T_\infty^4); 0 \leq z \leq L_z, t > 0 \quad (7)$$

Na Eq. (7), ρ_s (kg/m³) é a densidade da fase sólida, $C_{p,s}$ (kJ/kg K) é a capacidade térmica à pressão constante da fase sólida, λ_s (W/m K) é a condutividade térmica da fase sólida, q_{irrad} (W/m²) é o fluxo de calor irradiante, ε_p (m³gas / m³reactor) é a fração de vazio na fase sólida, ΔH_j (kJ/kmol) é o calor da reação, η_j (-) é o fator de efetividade da reação, R_j (kmol/kg_{cat.} min) é a taxa global da reação, ε_w (-) é a emissividade da parede, A_{cs} (m²) é a área da seção transversal, σ (W/m² T⁴) é a Stefan- Constante de Boltzmann e T_∞ (K) é a temperatura ambiente, respectivamente.

As condições iniciais e de contorno adequadas da Eq. (7) são dados como se segue.

$$T_s \Big|_{t=0} = 0; 0 \leq z \leq L_z \quad (8)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{DNI}{\lambda_s}; t \geq 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial T_s}{\partial z} \Big|_{z=L_z} = 0; t \geq 0 \quad (10)$$

2.4. Equações do balanço de massa

As equações de conservação de massa são formuladas para cada espécie química i ($i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{CO}$ e H_2) no reator termoquímico solar (RTS). O sistema é descrito por um modelo pseudo-homogêneo, no qual se assume uniformidade das propriedades do gás e do perfil de escoamento na seção transversal de entrada do reator. Com base nessas hipóteses, o balanço de massa para cada espécie i é formulado como:

$$\varepsilon_b \frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{4q_g}{\pi d_\mu^2} \frac{\partial C_i}{\partial z} = \varepsilon_b D_{ax,i} \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} + \rho_s \eta_l \sum_{i=1}^4 r_i; t \geq 0 \quad (11)$$

Na Eq. (11), C_i (mol/m³) é a concentração dos componentes i na superfície das partículas de catalisador, $D_{ax,i}$ (m²/min) é o coeficiente de dispersão de massa axial dos componentes i , r_i (kmol/kg_{cat}.min) são as taxas líquidas dos componentes i , respectivamente.

As condições iniciais e de contorno adequadas da Eq. (11) são dados como segue.

$$C_i|_{t=0} = 0; 0 \leq z \leq L_z \quad (12)$$

$$D_{ax,i} \frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=0^+} = \frac{4q_g}{\pi d_\mu^2} (C_i|_{z=0^+} - C_{i,in}); t \geq 0 \quad (13)$$

$$\frac{\partial C_i}{\partial z} \Big|_{z=L_z} = 0; t \geq 0 \quad (14)$$

2.5. Metodologia numérica para a solução do modelo matemático

A transformada de Laplace foi empregada para converter as equações diferenciais parciais (EDPs) governantes, juntamente com suas condições de contorno, em um sistema de equações diferenciais ordinárias (EDOs) no domínio de Laplace. O sistema de EDOs foi discretizado utilizando o método dos volumes finitos (FVM). Observou-se que a variação do passo de integração apresenta influência desprezível nos resultados. Assim, um passo de integração de 10⁻⁶ foi adotado para a obtenção dos resultados simulados.

3. Resultados e discussão

O sistema de armazenamento de energia termoquímico solar utiliza energia solar concentrada para gerar altas temperaturas, convertendo-a em energia química por meio de reações endotérmicas. Um modelo matemático foi desenvolvido para investigar o desempenho do reator termoquímico solar (RTS), no qual a energia solar é empregada para a produção de gás de síntese (H₂ e CO) a partir da reação de reforma apresentada na Eq. (1). Essa conversão termoquímica permite a transformação de CH₄ e CO₂ em produtos de maior valor agregado.

3.1. Parâmetros do modelo matemático

Um modelo matemático acoplado foi formulado para descrever os fenômenos de transferência de calor e massa, juntamente com a cinética das reações termoquímicas no RTS. O sistema de equações resultante foi resolvido numericamente por meio de um algoritmo implementado em FORTRAN 95. Os parâmetros empregados nas simulações são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros do modelo utilizados no algoritmo computacional

Parâmetros	Valores	Referências
K ₁ (kmol/ kg _{cat} . s)	5,775 x 10 ⁵	Chein et al., (2017)
K _{CH4} (kPa ⁻¹)	2,4317x10 ⁻⁶	Chein et al., (2017)
K _{CO2} (kPa ⁻¹)	3,9008x10 ⁻⁵	Chein et al., (2017)
P _{CH4} (kPa)	5,5664	Cruz e Silva, (2017)
P _{CO2} (kPa)	4,8471	Cruz e Silva, (2017)
T _{g,0} (K)	300	Estimado
T _{s,0} (K)	2000	Estimado
d _μ (mm)	2,00	Estimado
d _p (mm)	0,10	Estimado
L _z (mm)	20,00	Estimado
q _g (m ³ s ⁻¹)	(2,53-5,49) x 10 ⁻⁶	Estimado
P _{op} . (kPa)	650	Estimado
ε _b (m ³ gas/m ³ reator)	0,41	Silva et al., (2019)
λ _{g,eff.} (W/m K)	107,383	Chen et al., (2018)

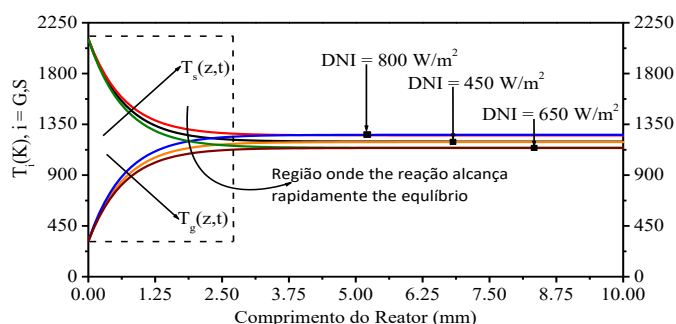
Tabela 2. Parâmetros do modelo utilizados no algoritmo computacional (Continuação)

Parâmetros	Valores	Referências
h_{gs} ($Wm^{-2}K^{-1}$)	1,9561	Chen et al., (2018)
$C_{p,g}$ ($J kg^{-1}K^{-1}$)	35.00	Chen et al., (2018)
ρ_g ($kg m^{-3}$)	0,3857	Cruz e Silva, (2017)
ρ_s ($kg m^{-3}$)	3200	Cruz e Silva, (2017)
$C_{p,s}$ ($J kg^{-1}K^{-1}$)	336	Silva e Abreu, (2016)
λ_s ($W/m K$)	126,115	Chen et al., (2018)
n (-)	1,00	Chen et al., (2018)
σ ($W m^{-2} T^{-4}$)	$2,67 \times 10^{-8}$	Chen et al., (2018)
k_R (m^{-1})	$1,738 \times 10^4$	Chen et al., (2018)
ϵ_p ($m^3 gas/m^3 reator$)	0.47	Silva et al., (2019)
$(\Delta H_1)^1$ ($kJ/kmol^{-1}$)	293.872	Cruz e Silva, (2017)
η_1 (-)	0.0219	Cruz e Silva, (2017)
$(\Delta H_1)^1$ ($kJ/kmol^{-1}$)	293.872	Cruz e Silva, (2017)
η_1 (-)	0.0219	Cruz e Silva, (2017)
D_{ax, CH_4} (m^2/s)	9.32×10^{-6}	Cruz e Silva, (2017)
D_{ax, CO_2} (m^2/s)	4.95×10^{-6}	Cruz e Silva, (2017)
$D_{ax, CO}$ (m^2/s)	1.13×10^{-5}	Cruz e Silva, (2017)
D_{ax, H_2} (m^2/s)	8.21×10^{-6}	Cruz e Silva, (2017)
$k_{g, CH_4, eff.}$ (m/s)	0.289	Silva et al., (2019)
$k_{g, CO_2, eff.}$ (m/s)	0.697	Silva et al., (2019)
$k_{g, CO, eff.}$ (m/s)	0.379	Silva et al., (2019)
$k_{g, H_2, eff.}$ (m/s)	0.134	Silva et al., (2019)
C_∞ (kg/m^3)	0.00	Estimado

3.2. Perfis de temperatura

A Figura 2 apresenta a distribuição dos perfis de temperatura na superfície da fase sólida e na fase gasosa ao longo do comprimento do reator termoquímico solar (RTS).

Figura 2. Perfil de temperatura na superfície da fase sólida e o perfil de temperatura na fase gasosa



Como mostrado na Figura 2, a temperatura da superfície da fase sólida decresce de 2100 K para aproximadamente 1185 K, enquanto a temperatura da fase gasosa aumenta de 300 K até cerca de 1185 K ao longo do comprimento do RTS. O equilíbrio térmico entre as fases é atingido em aproximadamente 3,125 mm, indicando forte acoplamento térmico entre o sólido e o gás. A partir dessa posição, estabelece-se um regime quase isotérmico, no qual ambas as fases mantêm temperaturas praticamente constantes até a saída do reator.

3.3. Conversões CH_4 e CO_2 e Temperatura de Operação no DFR e Q_{Chem}

A Figura 3 ilustra o efeito da temperatura de operação na conversão dos reagentes (CH_4 e CO_2), sob uma pressão de 650 kPa e considerando perdas de calor por radiação. Observa-se que a conversão de CH_4 aumenta significativamente com a elevação da temperatura, atingindo valores de 0,6694 (925 K), 0,7701 (1000 K), 0,8419

(1075 K), 0,9216 (1150 K) e 0,9895 (1225 K) na saída do reator termoquímico solar (RTS), comportamento associado à natureza endotérmica das reações de reforma, favorecidas em altas temperaturas. Por outro lado, a conversão de CO_2 apresenta valores inferiores aos do CH_4 em todas as condições analisadas, alcançando 0,4578 (925 K), 0,5401 (1000 K), 0,5813 (1075 K), 0,6897 (1150 K) e 0,7789 (1225 K) na saída do reator, o que pode ser atribuído a limitações cinéticas e termodinâmicas do sistema, refletindo o equilíbrio das reações envolvidas.

A Figura 4 mostra o efeito da temperatura de operação na TFA de H_2 e na energia armazenada na forma de energia química (Q_{Chem}). Observa-se que ambos os parâmetros aumentam significativamente com a elevação da temperatura, devido ao favorecimento das reações endotérmicas e ao deslocamento do equilíbrio químico. Os valores máximos são obtidos a 1225 K, atingindo 162,92 para a TFA de H_2 e 138,21 kJ/s para Q_{Chem} , indicando uma melhoria substancial no desempenho termoquímico do sistema em altas temperaturas.

Figura 3. Conversões de CH_4 e CO_2 em diferentes temperaturas de operação no centro da superfície de saída da RTS.

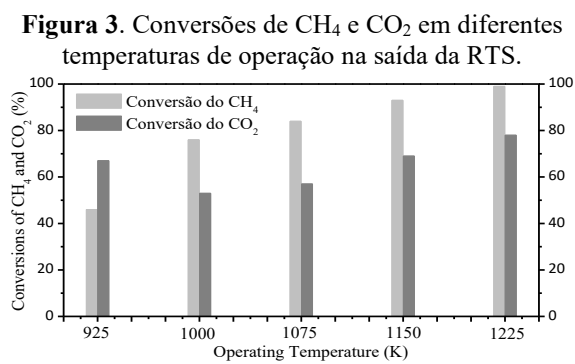
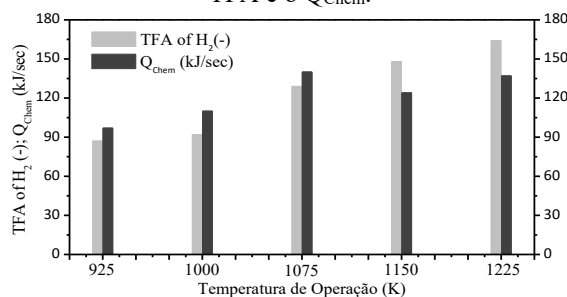


Figura 4. Efeito da temperatura de operação sob a TFA e o Q_{Chem} .



4. Conclusões

A transferência de calor e o desempenho termoquímico do processo no RTS foram investigados numericamente, considerando perdas térmicas por radiação. Um código computacional foi desenvolvido para simular o comportamento das variáveis do processo, conduzindo às seguintes conclusões: (1) os perfis de temperatura das fases sólida e gasosa apresentam forte dependência do DNI, com a temperatura de reação na região de saída variando no intervalo de $1021,26 < T_{\text{react}} < 1245,27$ K; (2) as conversões globais de CH_4 e CO_2 atingem 98,95% e 77,89%, respectivamente, na condição de maior temperatura de operação; (3) a TFA de H_2 e a energia química armazenada (Q_{Chem}) atingem valores máximos de 162,92 e 138,21 kJ/s, respectivamente, indicando desempenho termoquímico otimizado em altas temperaturas.

Agradecimentos: Os autores deste trabalho gostariam de agradecer ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro concedido (Processo 48354/2024).

Referências

- J. Abdesslem, S. Khalifa, N. Abdelaziz e M. Abdallah: Radiative properties effects on unsteady natural convection inside a saturated porous medium. Application for porous heat exchangers, *Energy*, (61), 224-233, 2013
- X. Chen, F. Wang, X. Yan, Y. Han, Z. Chen, e Z. Jie: Thermochemical performance of solar driven CO_2 reforming of methane in volumetric reactor with gradual foam structure, *Energy*, (151), 545-555, 2018.
- B. M. CRUZ e J. D. SILVA: A two-dimensional mathematical model for the catalytic steam reforming of methane in both conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the Production of hydrogen, *Int J of Hydrogen Energy*, (42), 23670-23690, 2017.
- J. Jin, X. Wei, M. Liu, Y. Yu, W. Li, H. Kong e Y. Hao: A solar methane reforming reactor design with enhanced efficiency, *Applied Energy*, (226), 797-807, 2017.
- J. M. R. Matienzo: Influence of addition of hydrogen produced on board in the performance of a stationary diesel engine, *Int J of Hydrogen Energy*, (43), 17889-17897, 2018.
- J. D. Silva e C. A. M. Abreu: Modelling and simulation in conventional fixed-bed and fixed-bed membrane reactors for the steam reforming of methane, *Int J of Hydrogen Energy*, (41), 11660-11674, 2016.