

SIMULAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO APLICANDO FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

SANTOS, D. da C.¹ JESUS, L. F. S.¹ NETTO, L. D. de S.¹ FERRAZ, C. ¹ JESUS, E.¹ SILVA, A. S.² PAGANO, R.L.¹

¹ Universidade Federal de Sergipe / Departamento de Engenharia Química

² Universidade Federal de Sergipe / Departamento de Matemática

e-mail para contato: rpagano@ufs.br

RESUMO – O hidrogênio tem sua principal produção a partir da reação reforma a vapor. Devido às características desta reação, para se alcançar conversões razoáveis são necessárias altas temperaturas e pressões em reatores convencionais. A literatura apresenta propostas de utilização de reatores com membrana com o intuito de deslocar o equilíbrio termodinâmico, favorecendo maiores conversões, em menores temperaturas operacionais. Neste cenário, este trabalho propôs a simulação de um reator de membrana para produção de hidrogênio a partir da reação de reforma a vapor aplicando o software ANSYS CFX[®]. Inicialmente, a geometria do reator utilizando o software *geometry* foi elaborada e um estudo de convergência de malha foi realizado. Por fim, o reator foi simulado com diferentes condições operacionais e seus resultados corroboram os encontrados na literatura.

1. INTRODUÇÃO

Em virtude da necessidade mundial por fontes de energia renováveis, das mudanças climáticas causadas pelo aquecimento global, da diminuição e, possivelmente, extinção das reservas de combustíveis fósseis, torna-se imprescindível a pesquisa e busca por novas alternativas e processos geradores de energia. Diante disso, a produção de hidrogênio aparece como uma alternativa válida, sendo uma fonte renovável e menos agressora ao meio ambiente. Muitos estudos e tecnologias estão sendo desenvolvidos para a produção do hidrogênio. Industrialmente, a principal forma de obtenção é através da reforma catalítica a vapor do gás natural. Segundo Sá (2004), a reforma a vapor é um tipo de tecnologia largamente utilizada por possuir uma melhor razão H_2/C . Este processo sob condições reacionais adequadas, leva à formação do gás de síntese formado por gás hidrogênio e monóxido de carbono (Besteti *et al.*, 2005).

A utilização de reatores de membrana é um grande avanço nesta produção. Sendo que tanto a reação de produção quanto a separação do hidrogênio do meio reacional ocorrem simultaneamente em um único processo. Este fato proporciona vantagens como: redução do volume ocupado para produção do hidrogênio e aumento da conversão dos reagentes (Smith *et al.*, 2011). A utilização destes reatores é bastante útil na reação de obtenção de hidrogênio através da reforma a vapor.

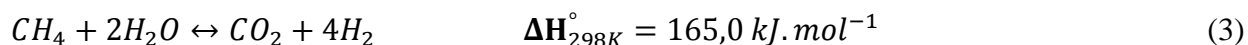
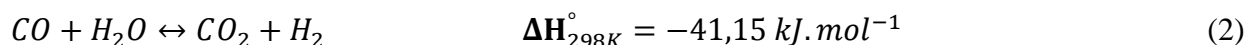
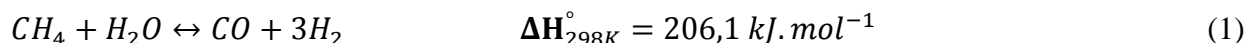
A modelagem matemática e a simulação computacional aplicando fluidodinâmica computacional (CFD) torna-se peça fundamental de investigação, permitindo descrever os fenômenos e determinar as melhores condições operacionais do processo, detalhando seu comportamento e apresentando uma solução condizente com a realidade, sem que haja perda de matéria prima (Besteti *et al*, 2005).

Este trabalho teve como finalidade simular um reator de membrana em escala laboratorial com membrana de paládio. O modelo matemático foi desenvolvido com base nas configurações geométricas e operações do reator apresentado por Shu *et al.* (1994). O software ANSYS CFX 14.0 foi utilizado para realizar as simulações do processo apresentado. Os dados obtidos foram comparados com os fornecidos na literatura, avaliando assim a eficiência do processo simulado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Produção de Hidrogênio

O hidrogênio é considerado um combustível de queima limpa, contudo esta denominação dependerá da matéria-prima e da fonte de energia utilizada para o processo de obtenção. A produção de hidrogênio pode ocorrer por diversos processos: oxidação parcial, reforma autotérmica, eletrólise da água, processos biológicos e fotobiológicos por enzimas dentre outros (Souza *et al.*, 2004), entretanto, a rota de produção mais estudada é a da reforma a vapor. As reações envolvidas na reforma a vapor compreendem as reações de conversão do metano em monóxido de carbono e hidrogênio e a reação de deslocamento gás-água, como mostram as equações a seguir.



As reações da reforma a vapor têm um mecanismo global endotérmico, requerendo um controle de temperatura de modo a manter favoráveis as condições de equilíbrio químico. Visando este controle, a literatura vem propondo a utilização de reatores com membranas que permitam a percolação seletiva do hidrogênio. A reação para a formação de produtos é favorecida, permitindo que esta seja realizada sob temperaturas moderadas, alcançando altas conversões (Mùnera *et al.*, 2003).

2.2. Reatores com Membrana

Os reatores convencionais que possuem membranas são dispositivos compostos basicamente por um reator e uma membrana. Contudo, a membrana pode estar fisicamente integrada ao reator ou ser um dispositivo localizado externamente ao mesmo. Os principais objetivos da utilização de membranas é deslocar o equilíbrio termodinâmico, aumentando assim a conversão, o rendimento do produto, e reprimir reações secundárias indesejadas do produto. De acordo com Bernardes (2009), os reatores com membrana quando utilizados em reações catalíticas, a membrana pode ter ou não função

de um catalisador. O reator com membrana catalítica pode ter tanto a membrana atuando como único catalisador, ou possuir um catalisador convencional além da membrana. O esquema geral de um reator de membrana pode ser visualizado na Figura 1.

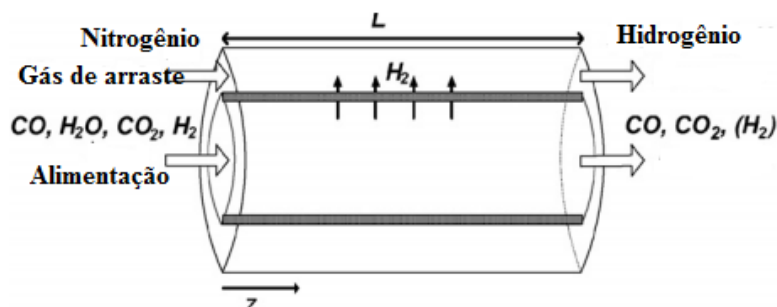


Figura 1: Esquema de um reator de membrana.

Diante das vantagens apresentadas, os reatores com membrana vem sendo aplicados nas mais diversas áreas, tais como, petroquímica, farmacêutica, metalúrgica, tratamento de águas e produção de hidrogênio, justificando o seu destaque nas pesquisas durante as últimas décadas.

2.3. Fluidodinâmica Computacional

A Fluidodinâmica Computacional (Computational Fluid Dynamics - CFD) é uma ferramenta que simula o comportamento de sistemas envolvendo fenômenos de transporte, transferência de calor e de massa, dentre outros processos físico/físico-químicos relacionados. Esta ferramenta aborda a descrição numérica do escoamento e, apesar das suas incontáveis vantagens, os seus resultados são válidos apenas enquanto os modelos físicos incorporados nas equações e nas condições de contorno forem válidos. Portanto, os resultados estão sujeitos a erros, principalmente em se tratando de escoamentos mais complexos, como os turbulentos (Andrade, 2013).

3. METODOLOGIA

A modelagem do reator de membrana foi realizada supondo o fluxo em estado estacionário tridimensional para as equações de massa, energia e movimento, regime laminar em condições não-isotérmicas, tais equações estão apresentadas na Tabela 1.

A cinética de reação adotada no presente trabalho foi a apresentada por Froment e Xu (1989) para descrever a reação da reforma a vapor do metano, a mesma considera o equilíbrio termodinâmico da reação e parâmetros de adsorção das espécies envolvidas. As taxas de reações contidas na Tabela 2 descrevem as reações mostradas nas Equações (1), (2) e (3), sendo que k_i , K_i , p_j e K_j representam os coeficientes da taxa de reação, as constantes de equilíbrio da reação, a pressão parcial do componente j e a constante de adsorção do componente j , respectivamente. Ainda, têm-se que o subscrito i indica a reação com valores 1, 2 e 3 e j corresponde aos componentes, ou seja, CO, CO₂, H₂O, CH₄ e H₂. Além disso, a fase gasosa foi modelada considerando a equação de estado de Soave-Redlich-Kwong.

Tabela 1: Equações de balanço de massa, energia e movimento.

Massa	Movimento
$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m$	$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla : (\bar{\bar{\tau}}) + \rho \vec{g} + \vec{F}$
Energia	
$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{j}_j + (\bar{\bar{\tau}}_{eff} \cdot \vec{v}) \right) + S_h$	

Tabela 2: Cinética química para a reação de reforma a vapor do metano.

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2,5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 p_{CO}}{K_1} \right)}{(DEN)^2} \quad r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} p_{CO}}{K_2} \right)}{(DEN)^2}$$

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

$$DEN = 1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + \frac{K_{H_2O} p_{H_2O}}{p_{H_2}}$$

A simulação do reator de membrana para produção de hidrogênio foi realizada utilizando o pacote comercial de Fluidodinâmica Computacional da ANSYS CFX 14.0. O reator foi projetado conforme as características geométricas e condições contorno mostradas na Tabela 3, adaptadas de Shu *et al.* (1994). A cinética da reação foi incluída no modelo matemático como um termo de geração de massa, termo fonte S_m .

Para avaliar a influência da malha nas simulações desenvolvidas para o reator de membrana, um estudo de convergência de malha foi inicialmente realizado. A metodologia utilizada para o estudo de convergência para os diferentes refinamentos das malhas pode ser resumida nos seguintes passos de acordo com a *American Society of Mechanical Engineers* (ASME, 2008): (i) Definir uma célula representativa para cálculos tridimensionais a partir da Equação (4), sendo V_i o volume de cada elemento da célula e N o número total de células usadas para os cálculos; (ii) Selecionar diferentes refinamentos de malha, sendo que é aconselhável que a razão entre os refinamentos $r = h_{grosso}/h_{refinado}$ seja maior que 1,3, valor este baseado em estudos empíricos; (iii) A sequência de refinamento deve ser

organizada numa ordem em que $h_1 < h_2 < h_3 < h_4 < h_5$. Em seguida, os parâmetros de ordem p, q e s devem ser calculados utilizando as Equações 5a, 5b e 5c, sendo $e_{32} = \phi_3 - \phi_2$ e $e_{21} = \phi_2 - \phi_1$ com ϕ sendo um ponto no volume de controle no qual ocorre uma alteração da variável sob análise; (iv) Calcular os valores extrapolados a partir da Equação (6) e de forma similar calcular o valor de ϕ_{ext}^{32} ; (v) Calcular a estimativa de erro para cada alteração de refino da malha a partir dos seguintes parâmetros: Erro aproximado, Equação (7); Erro extrapolado, Equação (8) e Índice de convergência da malha, Equação (9).

Tabela 3: Características geométricas para construção da geometria do reator de membrana

Temperatura na região reacional (Tr)	793,15 K
Pressão de entrada na região reacional	29 bar
Temperatura na região anular (Ta)	1043 K
Pressão de entrada na região reacional	1 bar
Comprimento do reator (L)	12 m
Diâmetro interno do reator tubular	0,1016 m
Diâmetro externo do reator tubular	0,1322 m
Espessura da membrana de paládio	$20 \cdot 10^{-6}$ m
Permeabilidade da membrana	$2,19 \cdot 10^{-5} \exp\left(\frac{-29730}{8,314 \cdot T}\right) \frac{\text{mol}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}^{0,5}}$
Densidade do leito catalítico	2270 kg/m ³
Alimentação na entrada:	
CH ₄	5,168 kmol/h
H ₂ O	17,354 kmol/h
CO ₂	0,289 kmol/h
H ₂	0,630 kmol/h
N ₂	0,848 kmol/h

No trabalho em questão foi analisado interferência do refino da malha na temperatura, logo, o ϕ representará os valores de temperatura no reator de membrana em uma posição definida.

$$h = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (V_i) \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

$$p = \frac{1}{\ln(r_{21})} |\ln|e_{32}/e_{21}| + q(p)| \quad (5a)$$

$$q(p) = \ln\left(\frac{r_{21}^p - s}{r_{32}^p - s}\right) \quad (5b)$$

$$s = 1 \cdot \text{sgn}\left(\frac{e_{32}}{e_{21}}\right) \quad (5c)$$

$$\phi_{ext}^{21} = (r_{21}^p \phi_1 - \phi_2) / (r_{21}^p - 1) \quad (6)$$

$$e_a^{21} = \left| \frac{\phi_1 - \phi_2}{\phi_1} \right| \quad (7)$$

$$e_{ext}^{21} = \left| \frac{\phi_{ext}^{21} - \phi_1}{\phi_{ext}^{21}} \right| \quad (8)$$

$$GCI_{21} = \frac{1,25 \cdot e_a^{21}}{r_{21}^p - 1} \quad (9)$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A metodologia proposta pela ASME (2008) foi utilizada para construir os diferentes refinamentos de malha para o reator de membrana, considerando a temperatura como variável a ser monitorada no estudo de convergência de malha (na posição radial igual a 0 e axial igual a 3,7 mm do reator). A Tabela 4 mostra o número de elementos para cada malha e os valores da temperatura obtida na posição definida nas diferentes malhas. Os valores calculados para cada um dos parâmetros descritos da metodologia encontram-se na Tabela 5. Como pode ser observado foram utilizados 5 (cinco) diferentes tipos de refinamento para a análise da influência do refinamento da malha nos resultados. A malha N₂ foi a utilizada no problema por apresentar GCI₃₂ = 0,05%, resultado este, que já é satisfatório para a modelagem e por exigir menor esforço computacional na resolução do problema do reator de membrana.

Tabela 4: Número de elementos por malha e valor da temperatura calculado

Número de elementos	N ₁	N ₂	N ₃	N ₄	N ₅
	196.980	84.942	32.604	14.596	5.808
Temperatura (K)	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4	ϕ_5
	766,94	767,14	766,65	764,94	768,51

Tabela 5: Parâmetros do estudo de convergência de malha

variável _{ij}	21	32	43	54
r_{ij}	1,3236	1,3760	1,3072	1,3596
e_{ij}	2,07	-0,49	-1,71	3,54
p_{ij}	2,91	3,93	3,72	2,50
ϕ_{ij}	766,78	767,46	768,44	761,85
$e_{a_{ij}}$	0,0003	0,0006	0,0022	0,0047
$e_{ext_{ij}}$	0,0002	0,0004	0,0023	0,0041
$GCI_{ij}(\%)$	0,03	0,05	0,2	0,5

As simulações realizadas através do software ANSYS CFX foram validadas pela comparação com os dados experimentais relatados em Shu *et al.* (1994), os valores de conversão de CH₄ em função das pressões de 1,5 e 2 bar apresentados por Shu *et al.* (1994) foram de aproximadamente 46 e 50%, enquanto os obtidos através da simulação foram de 48,9 e 53,3%. Onde foram adotados os

parâmetros operacionais para um reator de membrana apresentados na Tabela 1, utilizando um critério de convergência para as equações de momento, calor e massa igual a 10^{-4} . De acordo com a literatura, as variáveis que mais afetam o desempenho dos reatores de membrana são a temperatura, a pressão e a taxa de alimentação. Por este motivo, inicialmente, foi realizado o estudo da conversão de CH_4 (calculada usando a vazão molar média de entrada e saída de CH_4) e da rendimento do H_2 (definido como a razão entre os números de moles de H_2 permeado e CH_4 alimentado) em função da pressão de operação. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos de conversão de CH_4 e rendimento de H_2 em uma pressão de operação de 9, 10 e 29 bar a temperatura de 793,15 K.

Tabela 6: Conversão de CH_4 e rendimento de H_2 a pressão operacional de 9, 10 e 29 bar a 793,15 K

P (bar)	Conversão de CH_4 (%)	Rendimento do H_2
9	56,59	2,09
20	63,47	2,35
29	70,88	2,61

A Figura 2 mostra a geometria do reator de membrana com o perfil de fração molar de hidrogênio a temperatura e pressão de operação de 793,15 K e 29 bar, respectivamente. Sendo esta condição a que apresentou maior conversão e recuperação de hidrogênio.

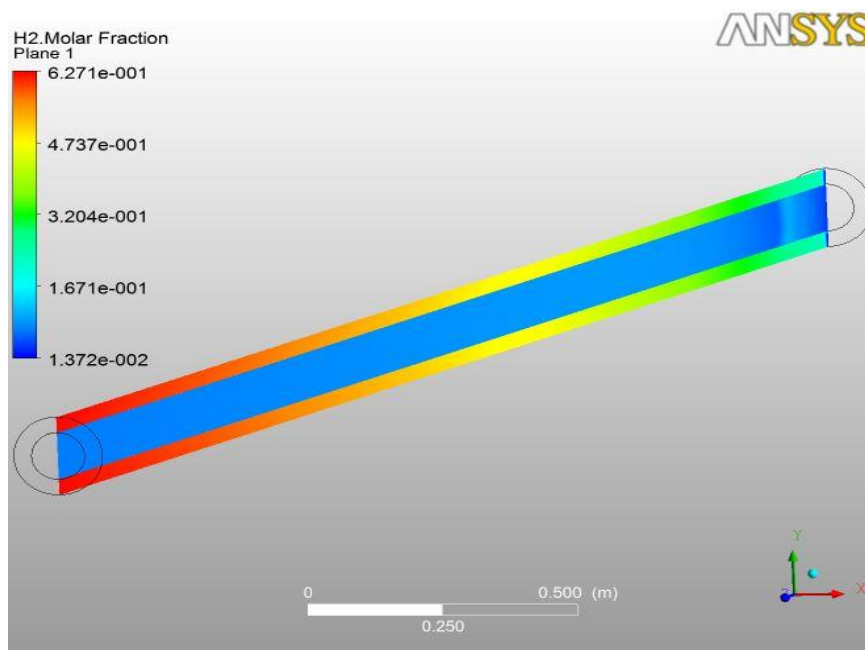


Figura 2: Perfil de fração molar de hidrogênio no reator de membrana a 29 bar e 793,15 K.

5. CONCLUSÃO

A convergência da malha foi alcançada utilizando a malha de 84942 elementos para o qual apresentou um índice de convergência de malha igual a 0,05% para análise da temperatura, contudo,

devido ao caráter oscilatório do valor de temperatura, outras posições serão analisadas para se ratificar o resultado do estudo de convergência de malha. A cinética química foi inserida como código CCL no termo de fonte para geração de massa e energia e os balanços de massa, energia e movimento obtiveram a convergência desejada. O perfil de fração molar mostrado na Figura 2 foi condizente com a literatura e os dados simulados mostraram que com o aumento pressão de operação aumentou-se o consumo do metano e a produção do hidrogênio, refletindo numa maior conversão da reação obtendo-se 70,88% para uma pressão de 29 bar. E por outro lado, aumentou-se também a permeação do hidrogênio através da membrana com o aumento da pressão de operação elevando dessa forma o rendimento do reator.

6. REFERÊNCIAS

ANDRADE, B. S. *Estudo do Desempenho do Hidrociclone Bradley para a Separação de Biodiesel e Glicerina – Via Análise em CFD*. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão – Sergipe. São Cristóvão, 2013;

ASME, Procedure for Estimation and Reporting of Uncertainty Due to Discretization in CFD Applications. *Journal of Fluids Engineering*, v. 130, p. 1-4, 2008.

BERNARDES, C. J.; *Estudo da Permeação de Hidrogênio em Reator com Membrana de Paládio: Modelagem Matemática e Simulação Computacional*. Dissertação Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia. Uberlândia, Minas Gerais, Brasil, 2009;

BESTETI, M. D.; SANTOS D. G. F.; CARVALHO, S. C.; ASSIS, J. A.; Avaliação Termodinâmica da Produção de Hidrogênio a Partir da Reforma a Vapor do Metano. *VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*, Campinas, São Paulo, Brasil, 2005;

FROMENT, G. F.; XU, J. Methane Steam Reforming, Methanation and Water-Gas Shift: I. Intrinsic Kinetics. *AIChE Journal*, v. 35, n. 1, 1989;

MÜNERA, J., IRUSTA, S., CORNAGLIA, L., LOMBARDO, E. CO₂ reforming of methane as a source of hydrogen using a membrane reactor. *Applied Catalysis A: General*, v. 6477, p. 1-13, 2003;

SÁ, P. F.; MATAI, P. H. L. S.; Estudo das tecnologias de produção e purificação de hidrogênio a partir de hidrocarbonetos do gás natural. In: *Simpósio Internacional de Iniciação Científica da Universidade de São Paulo*. São Paulo, 2004;

SHU, J.; GRANDJEAN, P. A.; KALIAGUINE, S.. Methane steam reforming in asymmetric Pd and Pd-Ag/porous SS membrane reactors. *Applied Catalysis A: General*, v.119, p.305-325, 1994;

SMITH, R. J. B.; MURUGANANDAM, L.; SHEKHAR, S. M.. CFD Analysis of Water Gas Shift Membrane Reactor, *Chemical Engineering Research and Design*, v. 89, p. 2448-2456, 2011;

SOUZA, A. C. C.; SILVEIRA, J. L.. Ensinando os Princípios Básicos da Reforma a Vapor para a Produção de Hidrogênio. *Congresso Brasileiro de Ensino de Engenharia*, Brasília, 2004.