

Universidade de São Paulo

Escola Politécnica

Ayanne de Oliveira Maciel

Natasha Amorim Malmegrim Stella

Estudos em CFD da reação de reforma para produção de hidrogênio

São Paulo 2012

Universidade de São Paulo  
Escola Politécnica

Estudos em CFD da reação de reforma para produção de hidrogênio

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo

Área de Concentração: Laboratório de Simulação  
e Controle de Processos

Orientador: Prof. Doutor Reinaldo Giudici  
Co-Orientadora: Dra. Elsa Vásquez-Alvarez

São Paulo 2012

## Resumo

O presente trabalho teve como objetivo geral o estudo dos mecanismos envolvidos para a reação de reforma em microcanal, em CFD (*Computational Fluid Dynamics*). Neste, foram realizadas uma análises da malhas, avaliações térmicas e estudos da reação de reforma do metano. Foram feitos estudos para canal bidimensional e tridimensional, com um fluido na fase gasosa.

No estudo de malha, simulou-se um escoamento com velocidade de entrada de 0,1 m/s para três malhas distintas (M-1, M-2 e M-3). Foi variada a quantidade de elementos de cada uma. Realizou-se então uma análise do perfil de velocidade em quatro posições diferentes do canal, calculados os desvios e comparados um a um. Entre a M-2 e a M-3, obteve-se um valor de desvio médio de aproximadamente 1%.

Na análise fluidodinâmica, a avaliação do perfis de velocidade mostrou que estes são idênticos em diferentes posições. Na etapa de análise térmica, foram mantidas fixas as temperaturas das paredes do microcanal e da entrada de fluido e variou-se a velocidade de entrada do gás. Os resultados mostraram que com uma menor velocidade de entrada, houve uma maior distribuição térmica ao longo do canal, este atingiu mais rapidamente a temperatura de paredes.

Para a geometria bidimensional, a MB-2 apresentou-se adequada para realizar as análises em 2D. Para os estudos de temperaturas distintas, observou-se que maiores temperaturas aumentam a conversão de metano no canal. O campo de velocidade mostrou-se desenvolvido já próximo ao início do canal, mantendo-se assim até a saída deste.

Para os estudos tridimensionais as variações na massa de catalisador mostraram que aumenta-se a conversão de metano em maiores quantidades de catalisador.

Quando utilizadas diferentes proporções de água:metano na alimentação notou-se que quanto maior esta proporção, aumenta-se o consumo de metano; a fração molar de CO diminuiu.

Na estrutura 2 canais, observou-se a conversão de metano e variação da fração molar dos componentes dentro do canal.

## Abstract

The present work aimed to study the mechanisms involved in the reform reaction in a microchannel using CFD (Computational Fluid Dynamics). Several analysis were carried out to evaluate the thermal behavior and the methane reforming reaction. Studies were conducted to a gas phase fluid in over a two-dimensional and a three-dimensional channel.

Mesh studies were simulated with a inlet fluid velocity of 0.1 m/s for three distinct meshes (M 1, M-2 and M-3) and the number of elements of each one were varied. Then, a velocity profile analysis was carried at four different positions of the channel. Finally, the deviations were calculated and compared one by one. Results with M-2 and M-3, gave a mean deviation value of about 1%.

In the fluid dynamics analysis, the velocity profile analysis was identical at different positions. In the thermal analysis, the microchannel's wall temperature were kept constant and the gas inlet velocity were varied. The results showed that with a lower input velocity, there was a higher thermal distribution along the channel reaching the walls temperature faster.

For the two-dimensional geometry, after the mesh analysis temperature studies of were carried out. It was observed that higher temperatures increases the conversion of methane in the channel.

For three-dimensional studies variations of the catalyst mass showed that it increases the conversion of methane into higher amounts of catalyst.

When different proportions of water: methane was used at the inlet flux the results showed that the higher this ratio is, the more methane consumption occurs and the lower is the CO mole fraction at the end of the channel.

In the geometry with four channels, it was observed the methane conversion and the mole fraction variation inside the channel.

## **Conteúdo**

Resumo	3
Abstract	4
Lista de Figuras	7
Lista de Tabelas	9
Lista de Gráficos	10
Lista de Símbolos	11
Lista de Abreviações	12
1. Objetivo	13
2. Introdução	14
3. Revisão Bibliográfica	15
4. Equações e embasamento teórico	19
4.1. Cinética química da reforma	19
4.2. Estudo do transporte da quantidade de movimento, energia e massa	21
4.2.1. Transporte da quantidade de movimento: escoamento	21
4.2.2. Transporte de calor por condução e convecção	21
4.2.3. Transporte de massa	22
4.2.4. Método de discretização: Método dos elementos finitos	23
4.2.5. Condições de contorno	24
5. Metodologia	26
5.1. Geometria bidimensional	26
6. Resultados preliminares e discussões	30
6.1. Análise fluido dinâmica	30
6.1.1. Verificação da sensibilidade da malha computacional	30
6.1.2. Estudo a velocidade de 0,1 m/s	33
6.2. Análise da distribuição de calor no canal	34
7. Estudos de reações e discussões	36

7.1.	Estudos bidimensionais	36
7.1.1.	Análises de sensibilidade da malha	38
7.1.2.	Análises de temperatura no microcanal	45
7.1.3.	Análises da quantidade de massa de catalisador no microcanal	48
7.1.4.	Análise da melhor configuração das análises 2D	49
7.1.4.1.	Perfis de velocidade	49
7.1.4.2.	Perfis de temperatura	53
7.1.4.3.	Análise das reações	55
7.2.	Estudos tridimensionais	56
7.2.1	Estudo de sensibilidade de malha	57
7.1.5.	Comparação entre conversões das geometrias 2D e 3D	59
7.1.6.	Estudo da influência do catalisador	61
7.1.7.	Estudo das concentrações iniciais da alimentação do canal	62
7.1.8.	Estudo de uma estrutura de quatro canais	66
8.	Conclusão	70
9.	Bibliografia	71

## **Lista de Figuras**

Figura 1: Canal tridimensional e seção em plano xy .....	26
Figura 2: Microcanal com diferentes posições de tomada de dados.....	30
Figura 3: Malha 1 – 1.154 elementos. ....	32
Figura 4: Malha 2 – 18.432 elementos. ....	32
Figura 5: Malha 3 – 73.728 elementos. ....	32
Figura 6: Perfil de velocidade de 0,1 m/s para 3 malhas.....	33
Figura 7: Perfil de velocidade para em posições distintas do microcanal.....	33
Figura 8: Distribuição de temperatura para 0,1 m/s .....	34
Figura 9: Distribuição de temperatura 1,0 m/s .....	34
Figura 10: Geometria 2D.....	37
Figura 11:para tomada de dados ao longo do microcanal .....	38
Figura 12: Aviso de erro gerado pelo programa.....	39
Figura 13: MB-1- 31.66 elementos .....	40
Figura 14: MB-2 12.664 elementos .....	40
Figura 15: MB-3 50.688 elementos .....	41
Figura 16: Perfil e fluxo de velocidade no microcanal 2D .....	50
Figura 17: Velocidade no início e fim do canal .....	50
Figura 18: Perfil número de Reynolds .....	51
Figura 19: Perfil de pressão ao longo do canal.....	52
Figura 20: Perfil de pressão ao longo do canal.....	53
Figura 21: Perfil de Temperatura no microcanal.....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
Figura 22: Perfil de temperatura ao longo do canal.....	54
Figura 23: Distribuição de temperatura no início do canal .....	55
Figura 24: Variação da conversão no metano ao longo do microcanal .....	56
Figura 25: Fluxo molar residual de H <sub>2</sub> .....	56
Figura 26: Geometria para estudos 3D.....	57
Figura 27: Malha de 20.842 elementos em 3D .....	58
Figura 28: Conversão de metano na seção de geometria 3D.....	60
Figura 29: Conversão de metano em seção de canal com 0,2% de catalisador.....	61

Figura 30: Fração molar de H <sub>2</sub> ao longo de seção do canal.....	62
Figura 31: Seção ao longo do canal 3D com conversão de metano, proporção 2:1 água:metano.....	63
Figura 32: Seção com conversão de metano no fim do canal, proporção 3:1 água: metano.....	63
Figura 33: Seção do canal 3D com posições para tomada de dados.....	65
Figura 34: Fração molar de H <sub>2</sub> ao longo do canal, proporção 3:1 água:metano.....	66
Figura 35: Seção de geometria de 4 canais .....	67
Figura 36:Seções com campo de velocidade em estrutura C4.....	67
Figura 37: Conversão de metano estrutura de 4 canais.....	68
Figura 38: Fração molar no centro do canal.....	68

## **Lista de Tabelas**

Tabela 1: Reação de formação/desaparecimento por componentes.....	20
<b>Tabela 2: Condições de contorno .....</b>	<b>24</b>
Tabela 3: Velocidades médias em cada posição e seus desvios.....	31
Tabela 4: Frações mássicas iniciais.....	36
Tabela 5: Composição da corrente de entrada .....	38
Tabela 6: Resultados gerais da análise entre as malhas MB-1, MB-2 e MB-3 .....	39
Tabela 7: Análise entre malhas (Velocidade média) .....	41
Tabela 8: Análise entre malhas (Conversão de CH <sub>4</sub> média) .....	42
Tabela 9: Análise entre malhas (Fluxo molar de H <sub>2</sub> residual).....	43
Tabela 10: Resultados da análise 2D de temperatura no microcanal.....	45
Tabela 11: Diferença porcentual dos parâmetros analisados em função da temperatura.....	48
Tabela 12: Resultados da análise 2D para a variação da massa de catalisador .....	49
Tabela 13: Análise de malhas 3D .....	58
Tabela 14: Influência do catalisador na conversão de CH <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> .....	61
Tabela 15: Fração molar de entrada para diferentes proporções de água metano ....	62
Tabela 16: Conversão de metano, fração molares de H <sub>2</sub> e CO por proporção água:metano.....	65

## **Lista de Gráficos**

Gráfico 1: Análise de malha (Velocidade média ao longo do canal) .....	42
Gráfico 2: Análise de malha (Conversão de CH <sub>4</sub> residual ao longo do canal) .....	43
Gráfico 3: Análise de malha (Fluxo molar médio de H <sub>2</sub> residual ao longo do canal) ...	44
Gráfico 4: Conversão de CH <sub>4</sub> na saída do canal.....	46
Gráfico 5: Fluxo molar por substancia residual em função da temperatura de parede do microcanal .....	47
Gráfico 6: Perfil de velocidade nas 5 posições de tomada de dados .....	51
Gráfico 7: Comparação das malhas tridimensionais - perfil de conversão do metano	59
Gráfico 8:Comparação de perfil de velocidade em 2D e 3D .....	60
Gráfico 9: Conversão de metano no em posições distintas .....	64

## Lista de Símbolos

	<b>Símbolo</b>	<b>Unidade</b>
Capacidade calorífica	$c_p$	[kJ/kg.K]
Coeficiente de troca térmica	$k$	
Coeficiente estequiométrico	$\xi_{ij}$	
Coeficientes de Adsorção por componente	$K_i$	
Constante de difusividade efetiva	$k_{eff}$	
Constantes de taxa de reação	$k_j$	
Constrictividade	$\sigma$	
Densidade superficial do Componente	$\rho_i$	[kg/m <sup>2</sup> ]
Difusividade de gases	$D$	
Difusividade efetiva	$D_{eff}$	[m <sup>2</sup> /s]
Entalpia de reação	$\Delta H$	[kJ/kmol]
Fator de efetividade da reação	$\eta_j$	
Massa molar do componente	$MW_i$	[kg/mol]
Porosidade	$\epsilon$	
Pressão	$p$	[Pa]
Taxa de reação	$r$	[kmol/kg <sub>cath</sub> ]
Taxa de reação das espécies na superfície	$w_i$	[kmol/m <sup>2</sup> s]
Temperatura	$T$	[K]
Tortuosidade	$\tau$	
Vetor velocidade	$\vec{V}$	[m/s]
Viscosidade Cinemática do Componente	$\mu_i$	[Pa.s]

## **Lista de Abreviações**

CFD	<i>Computational Fluid Dynamic</i> (Fluido Dinâmica Computacional)
IP	Intensificação de Processos
MBF	Método de Diferenças Finitas
MEF	Método de Elementos Finitos
MVF	Método de Volumes Finitos
OSMR	<i>Oxidative-Reformig of Methanol</i> (Reforma Oxidativa do Metanol)
POX	<i>Partial Oxidation of Methanol</i> (Reforma Parcial do Metanol)
RMV	Reforma de Mudança do Vapor de água
SR	<i>Steam Reforming</i> (Reforma de Vapor)
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso

## 1. Objetivo

O objetivo desse relatório é apresentar o desenvolvimento do Trabalho de Conclusão de Curso das alunas Ayanne de Oliveira Maciel e Natasha Amorim Malmegrim Stella orientadas pelo Professor Doutor Reinaldo Giudici e co-orientadas pela Doutora Elsa Vásquez-Alvarez pelo curso de Engenharia Química da Universidade de São Paulo.

Os objetivos gerais desse TCC estão descritos a seguir:

- Aprendizado do software de CFD (*COMSOL Multiphysics*) para o modelo estudado;
- Análise bidimensional de um microcanal, utilizando um modelo de análise fluido dinâmica, um de transferência de calor e um difusão e convecção com reação;
- Elaboração de modelo de reação de reforma em 3D de um microcanal;
- Estudo da obtenção de hidrogênio em um sistema de microcanais.

Nesse relatório está apresentada a revisão bibliográfica, as equações e o embasamento teórico, a metodologia e os resultados atingidos.

## 2. Introdução

A intensificação de processos (IP) via miniaturização engloba muitas disciplinas e atravessa as fronteiras em comum. Dentre as inúmeras vantagens nos processos químicos têm-se: a melhoria na transferência de calor e de massa e no desenvolvimento tanto de produtos quanto de processos mais rentáveis e sustentáveis. Pode-se citar como exemplos de dispositivos miniaturizados: microrreatores, micro misturadores, micro trocadores de calor e micro colunas.

Atualmente, os microrreatores são usados como ferramentas eficazes para o desenvolvimento e otimização de processos. O seu uso para a produção em escala industrial pode ser visualizado num futuro próximo, graças aos avanços no campo da microtecnologia.

A pesquisa em busca de processos mais eficientes fez aumentar significativamente o número de ferramentas disponíveis usadas para a otimização de processos. Nesse contexto, a análise via simulações computacionais, como a fluido dinâmica computacional (*Computational Fluid Dynamics – CFD*), por exemplo, destaca-se como um interessante meio para avaliação de resultados e possível identificação de eventuais erros de projeto.

Um estudo promissor na área de intensificação de processos é a obtenção de hidrogênio por meio de micro dispositivos, produto atualmente considerado um dos combustíveis do futuro. Dentre os diferentes métodos de obtenção pode-se citar: a eletrólise da água, reações a partir do gás natural e do biogás, reforma de vapor do etanol, entre outros.

Inserido nesse cenário o presente TCC tem como objetivo desenvolver modelos em CFD de reação de reforma catalítica para a produção de hidrogênio em canais micro estruturados.

### **3. Revisão Bibliográfica**

A indústria química, segundo Becht *et al.* (2009), é desafiada pela competição global a buscar inovações tecnológicas rápidas e competitivas. Inúmeras iniciativas estão sendo desenvolvidas na Europa para aumentar o conhecimento e atrair investimentos, pois devido a sua grande importância para vários setores industriais, precisam de uma capacidade de inovação significativa. Dessa forma, as melhores tecnologias possíveis devem ser buscadas, a fim de possibilitar o desenvolvimento de novos produtos. Sendo assim, a intensificação do processo é crucial, uma vez que determinará o posicionamento competitivo do produto químico.

Para que a inovação tecnológica obtenha sucesso, é necessário haver departamentos de organização relevantes, tais como mercado e venda, pesquisas e desenvolvimentos químicos, tecnologia de processamento e engenharia. A IP, segundo Becht *et al.* (2009) têm como objetivo aumentar a produtividade, mas ainda são pioneiros e como envolvem riscos e incertezas o investimento ainda é baixo, apesar de extremamente importantes na indústria química atual e futura.

A IP, para Becht *et al.* (2009), pode ser definida como a integração entre a química-engenharia química e a pesquisa para o desenvolvimento de inovações de produtos e de processos químicos, a fim de manter a rentabilidade.

Uma análise de prós e contras da IP na questão de segurança foi realizada por Etchells *et al.* (2005). O autor cita como vantagens uma possível redução de muitos incidentes relacionados a partida e a parada de uma fábrica, assim como a redução do número de operações de processo. Por outro lado, os processos podem ser mais complexos e mais difíceis de controlar e como tempo de residência diminui de horas para segundos, o monitoramento deve ser constante.

O uso da microtecnologia como forma de intensificar processos encontra-se cada vez mais presente em diversas áreas de tecnologia. Hoje se pode contar com estruturas miniaturizadas, que em condições específicas, conseguem obter os mesmos ou até melhores resultados obtidos no campo macroscópico, como discute Charpentier (2005). Na indústria de processos, por exemplo, a utilização da miniaturização pode ser aplicada para construção

de micro dispositivos tais como: microtrocadores de calor, microrreatores, microcélulas combustíveis, entre outros.

Para Kolb *et al.* (2007), os microrreatores possuem muitas vantagens como por exemplo melhorias na eficiência energética, no tempo de reação, na segurança, melhor controle do processo e possivelmente melhores rendimentos e seletividade comparado com os reatores convencionais.

Görke *et al.* (2009) fazem uso de um dispositivo micro estruturado a fim de aumentar os coeficientes de transferências de calor e massa em determinado estudo. Em tal trabalho, é estudada a cinética da reforma de etanol em um microrreator, utilizando-se como catalisador Rh/CeO<sub>2</sub>. Foram realizados testes experimentais e desenvolvido um modelo teórico para determinar parâmetros da reação de reforma. Os resultados obtidos estavam coerentes com a literatura.

O uso de microrreatores, como afirmam Chunshe *et al.* (2005), minimizam potencialmente o gradiente de temperatura em reações de reforma além de apresentar maiores temperaturas médias e melhor eficiência do processo.

Ainda nesse cenário, Pfeiferet *et al.* (2005) abordam meios de obtenção de hidrogênio em células combustíveis miniaturizadas a partir de hidrocarbonetos e misturas destes. Foram realizados experimentos a diferentes condições de processo (temperatura, pressão e tipo de catalisador). Neste trabalhos autores consideram que o uso da microtecnologia pode ser uma solução para aumentar a dinâmica e eficiência de tais processos.

Para Tonkovich *et al.* (1998), a tecnologia dos microrreatores é algo emergente e uma das aplicações dessa tecnologia é a produção de hidrogênio em células combustíveis para a produção de energia elétrica seja em estações ou subestações ou também em residências.

Estudando a produção de hidrogênio, em 2007, Horny *et al.* desenvolveram um reator compacto para a reforma oxidativa a vapor de metanol (*Oxidative Steam-Reforming of Methanol* - OSRM) para produção de hidrogênio em células combustíveis isotérmicas. Focaram os seus estudos no metanol, pois além de ser um recurso renovável, é o reagente que resulta em maiores concentrações de H<sub>2</sub> (75%).

A reforma a vapor de metanol (*Steam-Reforming* - SR) é um processo endotérmico, já a oxidação de metanol (*Partial Oxidation of Methanol* - POX) tem caráter exotérmico. A

combinação das duas é conhecida como reforma autotérmica oxidativa a vapor de metanol e resulta em altos níveis de H<sub>2</sub>, segundo Horny e colaboradores (2007).

A dificuldade encontrada por eles em conduzir a OSRM foi que a oxidação do metanol (POX) é muito mais rápida que a reforma oxidativa a vapor (OSRM), isso gera um acúmulo de calor na entrada do reator danificando o catalisador. Por outro lado, o decréscimo de temperatura também diminui a eficiência da reação. Dessa forma, focaram seus estudos no desenvolvimento de um reator tubular de leito constituído por fios com catalisadores de zinco e alumina, de forma que a reação fosse exotérmica, assim a reação aconteceria isotermicamente. Os pesquisadores alcançaram seus objetivos, obtendo uma variação na temperatura de apenas 3,5 K.

Os estudos de Patil *et al.* (2011) concentraram-se na reação de reforma do metano em microcanais e focaram seus trabalhos em como vários parâmetros afetam o perfil de temperatura, ou seja, como é o desvio do comportamento isotérmico. Para isso parâmetros estruturais, térmicos e de escoamento foram analisados. No seu modelo, o fluido passa progressivamente nos canais paralelos. Em um determinado canal, para cada posição axial, foi uma temperatura média de referência para o cálculo da transferência de calor. Essa consideração juntamente com o auxílio do CFD simplifica o algoritmo substancialmente e ajuda a reduzir o cálculo computacional. Nesse sentido, os autores desenvolveram, em um programa de Matlab, um algoritmo onde calcularam a temperatura em vários locais dos canais e a conversão final na saída como uma função com parâmetros estruturais, térmicos e de escoamento. Concluíram que a taxa de conversão de metano decresce ao longo do comprimento do canal e quando a temperatura da parede do canal aumenta, a conversão também cresce. A diminuição na condutividade térmica e no aumento no número de canais entre dois níveis aumenta a queda de temperatura. Nenhuma dessas correlações parecem ser lineares.

As contínuas pesquisas por tecnologias de produção mais eficientes auxiliaram a ampliar o número de ferramentas disponíveis utilizadas para a otimização de processos. Neste contexto, análises via simulações computacionais, como o CFD, se destacam com importantes instrumentos para avaliação de resultados e identificação de possíveis erros de projeto.

O CFD é uma ferramenta útil para a caracterização de situações diversas que envolvem a dinâmica de processos – tais como escoamentos, transferência de calor e massa, mecânica estrutural, modelos de reação, entre outros. Fundamentalmente, são realizadas simulações numéricas a partir de modelos que fazem uso de balanços de equações (Navier-Stokes, entre outras).

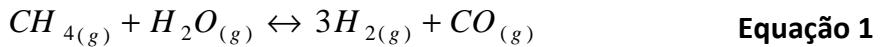
Muitos autores utilizam CFD em seus estudos, pois facilitam análises e cálculos substancialmente. Zhai *et al.* (2010), analisando como a IP e microrreatores tem recebido cada vez mais atenção pelos pesquisadores focaram seus estudos em uma reação de reforma do metano em microrreator através da sua modelagem e da sua simulação. Tal área de pesquisa se torna interessante, para os autores, pois se trata de um processo compacto para produção de hidrogênio e tem potencial para ser realizado em baixo-custo além de diminuir o tempo de residência de segundos para milissegundos.

Para tal estudo, os Zhai *et al.* (2010) assumiram os parâmetros cinéticos da reação elementar no modelo de CFD, enquanto a combustão, que ocorre no canal, é descrita pela cinética de reação global. Seus modelos foram validados quantitativamente por parâmetros experimentais encontrados na literatura. O seu modelo de CFD associa os comportamentos de transferência de calor, massa e escoamento. Estes foram descritos, pela equação de energia na fase gasosa e sólida (por exemplo, equação de condução de calor na parede), pela equação da continuidade, pela equação de conservação de momento nas direções x e y, pelo balanço das espécies envolvidas, pelas equações de fluxo de massa, pelas equações de viscosidade e calor específico. Tais equações foram resolvidas numericamente com o auxílio do FLUENT 6.3 e também de um modelo em linguagem C por eles desenvolvidos. Os autores refinaram o *grid* na entrada e próximo do catalisador, pois nessa área a variação do gradiente de temperatura e de concentração das espécies é maior. Seus modelos foram validados quantitativamente por parâmetros experimentais encontrados na literatura.

## 4. Equações e embasamento teórico

### 4.1. Cinética química da reforma

Para a caracterização do modelo da reforma do metano, serão consideradas que as reações (1) e (2) estão ocorrendo no micro canal. Estas são dadas por:



Onde:

**Equação 1:** Reforma total do metano;

**Equação 2:** Reação de mudança do vapor de água (RMV).

O mecanismo para a reforma do metano no microrreator foi baseado no trabalho desenvolvido por Xu et al. (1989). Os autores propuseram um mecanismo para a reforma do metano em um reator de leito fixo, catalisada por Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As taxas de reação para a Equação 1 e para a Equação 2 são dadas por:

$$r_1 = \frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} (p_{CH_4} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2}^3 \cdot p_{CO}}{K_1}) \cdot \frac{1}{Q^2} \quad \text{Equação 3}$$

$$r_2 = \frac{k_2}{p_{H_2}} (p_{CO} \cdot p_{H_2O} - \frac{p_{H_2} \cdot p_{CO_2}}{K_2}) \cdot \frac{1}{Q^2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde,

$$Q = 1 + K_{CH_4} \cdot p_{CH_4} + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2} + \frac{K_{H_2O} \cdot p_{H_2O}}{p_{H_2}} \quad \text{Equação 5}$$

Os parâmetros das constantes de taxa de reação, coeficientes de adsorção e coeficientes de equilíbrio foram determinados experimentalmente em Xu et al. (1989).

As constantes de taxa de reação são:

$$k_1 = 4,229 \times 10^5 e^{\frac{(-2,401 \times 10^5)}{RT}} \frac{\text{mol.atm}^{0,5}}{\text{g.h}} \quad \text{Equação 6}$$

$$k_2 = 1,955 \times 10^6 e^{\frac{(-6,71 \times 10^4)}{RT}} \frac{\text{mol.atm}}{\text{g.h}} \quad \text{Equação 7}$$

Os coeficientes de adsorção dos gases na superfície do catalisador são dados por:

$$K_{\text{CH}_4} = 6,65 \times 10^{-4} e^{\frac{(-3,828 \times 10^4)}{RT}} \text{atm}^{-1} \quad \text{Equação 8}$$

$$K_{\text{CO}} = 8,23 \times 10^{-5} e^{\frac{-7,065 \times 10^4}{RT}} \text{atm}^{-1} \quad \text{Equação 9}$$

$$K_{\text{H}_2} = 6,12 \times 10^{-9} e^{\frac{(-8,29 \times 10^4)}{RT}} \text{atm}^{-1} \quad \text{Equação 10}$$

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,77 \times 10^{-4} e^{\frac{(8,868 \times 10^4)}{RT}} \text{atm}^{-1} \quad \text{Equação 11}$$

As constantes de equilíbrio para as reações da Equação 1 e para a Equação 2 são definidas por:

$$K_1 = 1,198 \times 10^{17} e^{\frac{(-26830)}{T}} (\text{kPa})^2 \quad \text{Equação 12}$$

$$K_2 = 1,198 \times 10^{-2} e^{\frac{4400}{T}} (\text{kPa})^0 \quad \text{Equação 13}$$

A reação de desaparecimento/formação para os componentes: metano, dióxido de carbono e monóxido de carbono está ilustrado na Tabela 1.

**Tabela 1: Reação de formação/desaparecimento por componentes.**

Componente/Tipo de reação	Reação
Metano – desaparecimento	$r_{\text{CH}_4} = r_1$
Dióxido de carbono - formação	$r_{\text{CO}_2} = r_2$
Monóxido de carbono - formação	$r_{\text{CO}} = r_1 - r_2$

## 4.2. Estudo do transporte da quantidade de movimento, energia e massa

Para a realização do estudo da reação de reforma, serão abordados os seguintes aspectos:

- O escoamento do fluido no interior do canal e catalisador;
- A transferência de calor entre o fluido e as paredes do microrreator;
- O transporte de massa no interior do canal e catalisador via difusão e convecção.

### 4.2.1. *Transporte da quantidade de movimento: escoamento*

No interior do canal há uma mistura de gases, cujas propriedades de escoamento (densidade e viscosidade) alteram-se conforme a reação de reforma ocorre. Considera-se que o fluido utilizado é incompressível. A equação da continuidade será dada da forma:

$$\nabla(\rho \cdot v) = 0 \quad \text{Equação 14}$$

Para as condições de mistura de gases ideal e utilizando-se um sistema cartesiano de coordenadas (o canal é retangular), a equação de Navier-Stokes, que representa o modelo de conservação de quantidade de movimento é dada por:

$$\nabla \cdot (-\eta(\nabla v + (\nabla v)^T) + pI) = -\rho(v \cdot \nabla)v \quad \text{Equação 15}$$

A partir da equação (15) podem ser estabelecidos os perfis de velocidade e pressão no interior do canal.

Para o catalisador, será utilizada a Lei de Brinkman, Equação (16). Nesta expressão o termo associado a quantidade de movimento do lado direito da Equação (15) é substituído pela contribuição da força de arraste ao qual é submetida o fluido no meio poroso.

$$\nabla \cdot \frac{-\eta}{\varepsilon p} (\nabla v + (\nabla v)^T + pI) = -\frac{\eta}{k} v \quad \text{Equação 16}$$

### 4.2.2. *Transporte de calor por condução e convecção*

Para o balanço de energia, considera-se que o transporte de calor é conservativo. A conservação de energia é dada por:

$$\nabla \cdot (\rho C_p v) = \nabla(k \cdot \nabla T) + \rho_{cat} \sum_{i=1}^2 \Delta H_i R_i \eta_i \quad \text{Equação 17}$$

Na equação (17), o primeiro termo refere-se ao transporte de energia via convecção; o segundo termo corresponde ao transporte via condução e o terceiro está relacionado à entalpia que envolve cada reação. Note este último termo será considerado somente onde o catalisador está depositado.

#### 4.2.3. *Transporte de massa*

No transporte de massa são considerados os efeitos difusivo e convectivo, para *i* espécies.

$$\nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = \nabla(D_{eff,i} \rho Y_i) + \omega_i M W_i \quad \text{Equação 18}$$

Onde:

$$\omega_i = \rho_{cat} \sum_{j=1}^3 (\xi_{ij} R_j \eta_j) \quad \text{Equação 19}$$

É responsável pela taxa de produção molar na reação.

Percebe-se que na equação (18) cada termo possui um significado físico no transporte de massa. No primeiro tem-se o transporte convectivo do gás; o segundo corresponde à etapa difusiva da mistura gasosa; o terceiro está relacionado ao que está sendo formado durante a reforma. Este último termo está presente no catalisador e ausente no canal.

As difusividades dos componentes obedecem a Equação 20:

$$D = 2,695 E^{-3} \frac{\sqrt{(T^3(M_A + M_B)/2E^{+3}M_A M_B)}}{p \sigma_A \sigma_B} \quad \text{Equação 20}$$

Nos poros do catalisador a difusividade efetiva dos gases é dada pela Equação 21.

$$D_{eff} = k_{eff} \cdot D \quad \text{Equação 21}$$

Onde  $k_{eff}$ , Equação 22, é dado por:

$$k_{eff} = \frac{\varepsilon \cdot \sigma}{\tau} \quad \text{Equação 22}$$

#### 4.2.4. *Método de discretização: Método dos elementos finitos*

Os principais métodos utilizados para a solução de problemas de CFD valem-se da discretização do domínio, ou seja, um número discreto de pontos é empregado para representar o domínio contínuo. Esses métodos aproximam as equações diferenciais em equações algébricas para serem implementadas em esquemas numéricos e resolvidos com a ajuda de computadores. Vale lembrar que os métodos de discretização sempre produzem uma solução aproximada.

Os métodos de discretização mais empregados em CDF são: Método das Diferenças Finitas (MBF), Método dos Volumes Finitos e Método (MVF) dos Elementos Finitos (MEF) (Kessler, 2008). O programa utilizado nesse TCC, COMSOL Multiphysics trabalha com o MEF.

Segundo Kessler (2008), o chamado MEF consiste em diferentes métodos numéricos que aproximam a solução de problemas de valor de fronteira descritos tanto por equações diferenciais ordinárias quanto por equações diferenciais parciais através da subdivisão da geometria do problema em elementos menores, chamados elementos finitos, nos quais a aproximação da solução exata pode ser obtida por interpolação de uma solução aproximada.

As diferenças entre MBF e o MEF são que no MBF são aplicadas aproximações nas derivadas das equações diferenciais, reduzindo a um problema de sistemas de equações lineares que fornecem a solução em pontos (nós) discretos no interior do domínio do problema. O método de elementos finitos utiliza derivada exata:

$$\frac{dy(x_j)}{dx} = \sum_{i=1}^{N+1} y_i \frac{dN_i(x_j)}{dx} \quad \text{Equação 23}$$

$$y(x) = \sum_{i=1}^{N+1} y_i N_i(x) \quad \text{Equação 24}$$

O método é um método de resíduos ponderados, e chama-se método de Galerkin. Se adotarmos, além de  $y(x) = \sum_{i=1}^{N+1} y_i N_i(x)$ , a função peso como a própria função base  $w_j(x) = N_j(x)$  em  $\int w_j(x) R^{num}(x) dx = 0$

No MEF, a solução das equações diferenciais governantes do problema físico pode ser resolvida por funções de aproximação que satisfazem condições descritas por equações

integrais no domínio do problema. Essas funções de aproximação podem ser funções polinomiais com grau razoável de ajuste em elementos discretizados a partir da geometria do problema satisfazendo as equações integrais em cada elemento discreto ou elemento finito. Assim, como no MBF o MEF ocorre um processo de discretização do domínio, mas diferente daquele, o MEF resulta em soluções descritas por polinômios conhecidos todo o domínio e não apenas em nós da malha de diferenças finitas.

#### 4.2.5. *Condições de contorno*

Para a dinâmica de escoamento do fluido, são consideradas as seguintes reações de contorno:

- i) Considera-se que não há deslizamento entre a parede e o fluido;
- ii) Na saída do micro canal considera-se uma pressão relativa de  $p = 0$ ;
- iii) A velocidade na entrada é constante.

No transporte de energia são consideradas as seguintes condições de contorno:

- iv) Considera-se que o fluido que entra no canal está a uma temperatura fixa;
- v) A temperatura de parede do micro canal é mantida constante;
- vi) Na saída do canal considera-se fluxo convectivo.

Para o transporte de massa, considera-se que:

- vii) Na entrada tem-se uma concentração constante de reagente;
- viii) A reação ocorre em um subdomínio auxiliar, denominado parede do microcanal;
- ix) Na saída do canal considera-se o fluxo convectivo.

**Tabela 2: Condições de contorno**

<b>Condição i)</b>	$V_{y=r} = 0$ $V_{y=-r} = 0$	<b>Condição iv)</b>	$T_{y,x=0} = T_0$	<b>Condição vii)</b>	$\frac{\partial c_i}{\partial x_{x=0}} = 0$
<b>Condição ii)</b>	$p_{x=a} = 0$	<b>Condição v)</b>	$T_{y=3r=-3r} = T_0$	<b>Condição viii)</b>	$\frac{\partial c_i}{\partial x_{y=r=-r}} = r_i$

<b>Condição iii)</b>	$\frac{\partial V}{\partial x_{x=0}} = 0$	<b>Condição vi)</b>	$n(-k\nabla T) = 0$	<b>Condição ix)</b>	$n(-D\nabla c) = 0$
----------------------	---	---------------------	---------------------	---------------------	---------------------

## 5. Metodologia

### 5.1. Geometria bidimensional

Considerou-se para este estudo uma seção (plano xy) passando pelo meio de um micro canal tridimensional de dimensões  $1,05 \times 1,26 \times 13,66 \text{ mm}^3$ . A Figura 1 mostra o canal em estudo e sua respectiva seção:

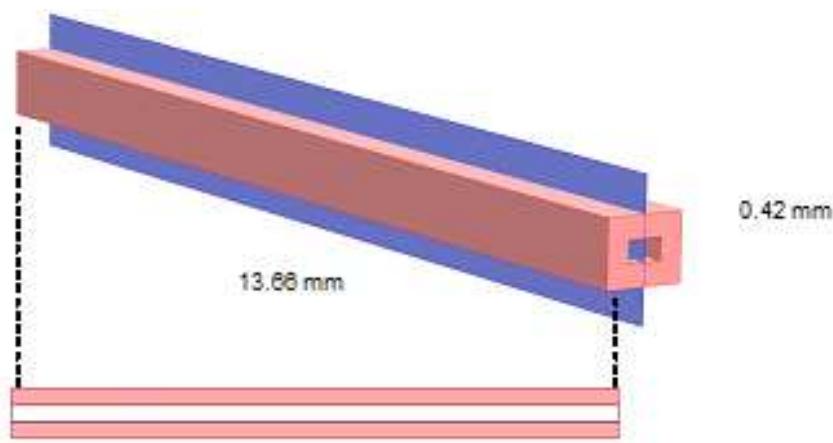


Figura 1: Canal tridimensional e seção em plano xy

A geometria foi criada no software COMSOL Multiphysics. Considera-se que as dimensões das paredes e da entrada do canal possuem o mesmo tamanho (0,42 mm). São estabelecidos três subdomínios para a geometria: dois referentes às paredes do micro canal e um referente ao fluido.

Primeiramente é realizada a análise do escoamento no interior do canal. Para isto, escolhe-se um modelo pré-definido do software (“*Momentum Transport*”), o qual faz as seguintes considerações:

1. Escoamento com fluxo laminar;
2. Estado estacionário;
3. Fluido incompressível.
4. Condição isotérmica do escoamento.

As condições de contorno adotadas para o estudo foram: não deslizamento entre paredes e fluido; velocidade de entrada constante e a pressão de saída igual à pressão

atmosférica. Considerou-se uma alimentação em proporção molar de 2:5 de uma mistura de gás metano e vapor d'água. As velocidades de entrada utilizadas foram de 0,01: 0,1: 1,0 m/s.

As propriedades do fluido foram geradas a partir de um software auxiliar do próprio COMSOL; parâmetros como a difusividade dos gases também foram gerados nestes.

É escolhida uma malha com elementos triangulares. Neste caso utilizou-se um solver para sistemas lineares (*Direct – UMPFACK*) e uma tolerância relativa de  $10^{-6}$ .

Depois de simulado o escoamento, realiza-se um estudo para a transferência de calor no canal, sem considerar a reação. Escolhe-se um modelo pré-definido de transporte de energia “*General Heat Transfer*”, considerando-se as seguintes condições:

1. Estado estacionário;
2. São considerados os efeitos de convecção e condução no sistema.

Adotaram-se como condições de contorno a temperatura de entrada do fluido a 550K; as paredes estão fixadas em 700K. Considera-se na saída do canal um fluxo convectivo. Foram consideradas as propriedades da mistura (2:5 metano/água) retiradas de Patil (2008) e do *Chemical Reaction Lab* (ferramenta auxiliar com COMSOL Multiphysics).

$$c_{p_{\text{mist}}} = \sum_i c_{p_i} x_i \quad \text{J/Kg}^{\circ}\text{C} \quad \text{Equação 24}$$

$$c_{pCO} = \frac{(28,42 + 0,04100 \cdot T - 4600 \cdot T^{-2})}{0,026} \quad \text{J/Kg}^{\circ}\text{C} \quad \text{Equação 25}$$

$$c_{pCO_2} = \frac{(44,22 + 0,0879 \cdot T - 862000 \cdot T^{-2})}{0,044} \quad \text{J/Kg}^{\circ}\text{C} \quad \text{Equação 26}$$

$$c_{pH_2} = \frac{(27,28 + 0,00326 \cdot T - 50000 \cdot T^{-2})}{0,002} \quad \text{J/Kg}^{\circ}\text{C} \quad \text{Equação 27}$$

$$c_{pH_2O} = \frac{(4,1688(7,25 + 0,0029 \cdot T - 2,83 \cdot 10^{-6} \cdot T^2))}{0,018} \quad \text{J/Kg}^{\circ}\text{C} \quad \text{Equação 28}$$

$$c_{pCH_4} = \frac{(23,61 + 0,049 \cdot T - 191222 \cdot T^{-2})}{0,016} \quad \text{J/Kg}^{\circ}\text{C} \quad \text{Equação 2}$$

Foi utilizada a mesma malha do modelo de escoamento. O perfil de velocidade gerado na simulação fluido dinâmico foi utilizado com valor inicial para o modelo de energia. Neste caso utilizou-se o mesmo solver e tolerância do estudo anterior.

Para o estudo bidimensional das reações, foram utilizadas modelos de escoamento (*Incompressible Navier Stokes*), de condução e convecção (*Conduction and Convection*) e de transferência de massa (*Maxwell-Stefan diffusion*).

Para gerar o campo de velocidade, utilizou-se uma velocidade de entrada de 0,1m/s, considerou-se o não deslizamento entre paredes e fluido e uma saída com pressão constante definida  $p_{total}$ . As propriedades do fluido utilizadas foram geradas em software auxiliar do COMSOL. No catalisador, considera-se que há escoamento nos poros, segundo a Lei de Brinkman. A porosidade do leito usado foi de 0,5 (Teixeira, 1998) e considerou-se um coeficiente de difusividade efetiva de 0,20 (Teixeira, 1998).

Para o balanço de energia, utilizaram-se as condições de entrada de temperatura de fluido constante (700K), temperatura de parede definida, saída no fim do canal como fluxo convectivo. Nesta etapa foram consideradas as entalpias referentes às reações de reforma e de Gas-Shift.

Na convecção e difusão de massa, utilizaram as propriedades de transporte geradas no próprio software. Considera-se que a reação ocorre no catalisador somente; a entrada é alimentada com uma composição de fração molar constante. Na saída do canal, considera-se fluxo convectivo.

Todas as análises foram realizadas em estado estacionário e o solver utilizado para resolver tais equações é o “*SPOOLES*”.

Para as análises 3D, utilizaram-se três modelos pré-definidos para o escoamento, energia e massa (*Incompressible Navier-Stokes*, *Conduction and Convection* e *Maxwell-Stefan Diffusion and Convection*). Primeiramente realizou-se um estudo de malha na geometria de um canal com paredes catalíticas – as dimensões do canal foram: 0,42x0,42x13,66 mm<sup>3</sup> e a parede com catalisador possui 0,2mm de espessura. Fixou-se uma composição molar constante na entrada, uma velocidade de 0,1 m/s e uma temperatura do fluido de 700K. As paredes do catalisador estão aquecidas a 823K. Tais condições foram mantidas para todas análises de um canal tridimensional.

Após esta etapa, analisou-se a influência do catalisador na reação. Variou-se a massa de catalisador para valores duas e três vezes maiores que a inicial. O volume útil do canal também foi variado, de acordo com o volume que o catalisador iria ocupar dentro do micro canal.

Variou-se também a composição molar de entrada entre água:metano para verificar a influência na conversão. Utilizou-se proporções molares de 1:1, 2:1 e 3:1 de água:metano.

Construiu-se também uma geometria de dois canais para análise da influência da temperatura na conversão. Nesta, considera-se uma estrutura em alumina, uma camada de níquel depositado na alumina e dois canais; por um escoa-se ar a diferentes temperaturas; por outro uma mistura gasosa usada para a reação. A temperatura de entrada da mistura é de 700K. Considera-se uma pressão constante de 1,225e5 Pa nas saídas do canais. A temperatura de parede é 823K. Nas demais condições de contorno, considera-se simetria.

Similar às análises bidimensionais, as análises foram realizadas em estado estacionário e o solver utilizado para resolver tais equações é o “SPOOLEs”.

## 6. Resultados preliminares e discussões

### 6.1. Análise fluido dinâmica

Nesta etapa, foram selecionadas diferentes velocidade de entrada no microcanal (0,01: 0,1: 1,0 m/s) e realizadas simulações a fim de criar um perfil de escoamento no interior da estrutura. A malha foi refinada quatro vezes, resultado em 18.432 elementos.

#### 6.1.1. *Verificação da sensibilidade da malha computacional*

Usando-se uma velocidade de entrada no canal de 0,1 m/s, foram testadas três tipos de malha a fim de encontrar a diferença entre os resultados que cada simulação apresenta. A malha 1 possui 1.152 elementos; a malha 2 , 18.432 elementos e a malha 3 tem 73.728 elementos.

Para realizar a análise, foram plotados os perfis de velocidade de quatro diferentes posições do microcanal. A Figura 2 mostra a posição em que tais medidas foram tomadas:

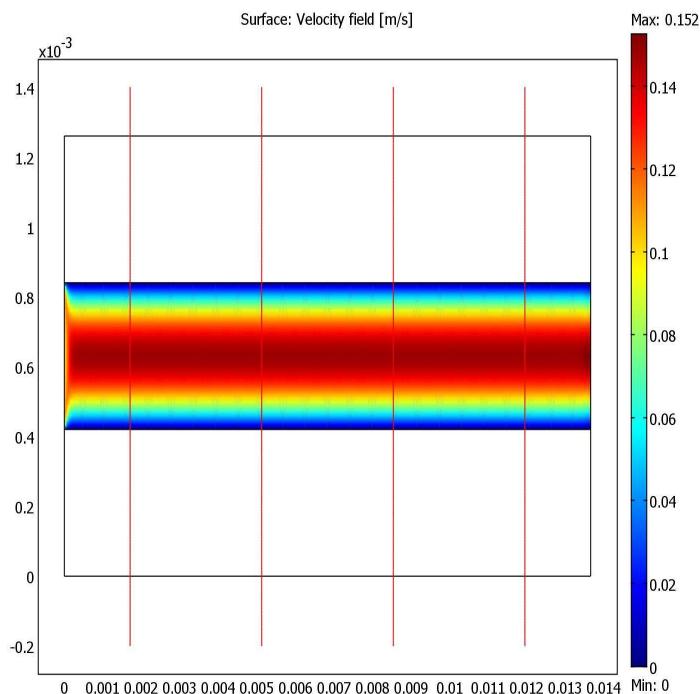


Figura 2: Microcanal com diferentes posições de tomada de dados

Em cada uma das posições (1,2,3,4) foram avaliados os perfis de escoamento, para as três malhas distintas, e calculadas as velocidades médias de cada um; estes foram

comparados entre si, calculando-se então o desvio entre cada malha. A Tabela 3 mostra os dados obtidos:

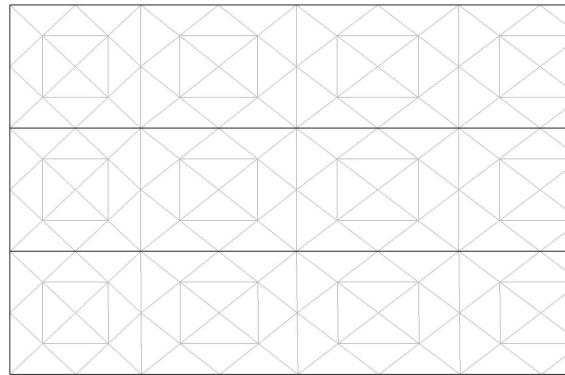
Tabela 3: Velocidades médias em cada posição e seus desvios

Posição	Velocidade média (m/s)	Velocidade média (m/s)	Velocidade média (m/s)	Desvio de velocidade	Desvio de velocidade	Desvio de velocidade
<b>1</b>	0,105	0,111	0,112	5,64%	5,64%	0,89%
<b>2</b>	0,123	0,129	0,130	4,81%	4,81%	0,76%
<b>3</b>	0,142	0,148	0,149	4,19%	4,19%	0,67%
<b>4</b>	0,160	0,166	0,112	3,72%	3,72%	0,60%
	Malha 1	Malha 2	Malha 3	Entre 1-2	Entre 1-3	Entre 2-3

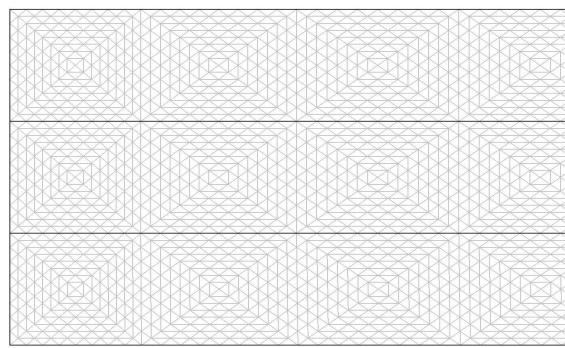
Percebe-se que na comparação malha 1-2 e 1-3, os desvios estão na faixa de 5,6 a 3,7%. À medida que a posição de retirada dos pontos aproxima-se do fim do canal, o desvio diminui – isto se deve ao melhor desenvolvimento do escoamento ao longo do canal e mais próximo à saída. Para a comparação malha 2 -3, o valor do desvio cai mais de 6 vezes em relação à comparação malha 1-2.

Os desvios entre as malhas 2-3 apresentaram-se baixos (entre 0,89% e 0,60%), o que mostrou que apesar do número de elementos da malha 3 ser quatro vezes maior que a malha 2, não há grande diferença nos resultados obtidos.

Uma vez que o tempo necessário para a resolução do problema na malha 3 é de nove segundos e esta ser mais refinada, escolheu-se esta para todas as simulações de escoamento no canal. O fato de o modelo de estudo ser bidimensional tem direta influência no baixo tempo computacional para resolução do problema. Nas Figura 3, Figura 4 e Figura 5 é possível ver a diferença entre as malhas usadas.



**Figura 3: Malha 1 – 1.154 elementos.**

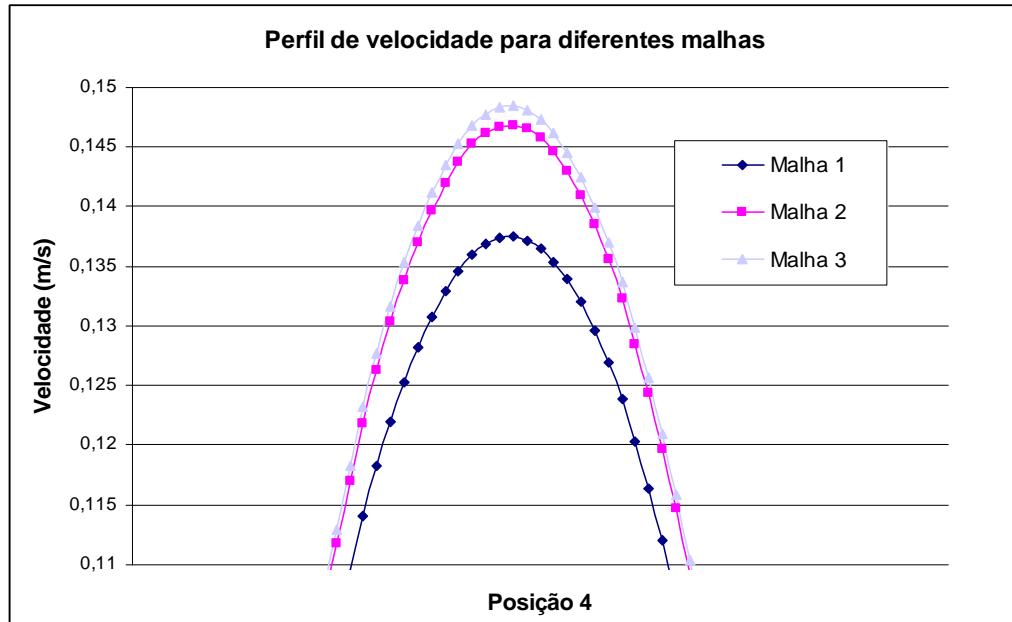


**Figura 4: Malha 2 – 18.432 elementos.**



**Figura 5: Malha 3 – 73.728 elementos.**

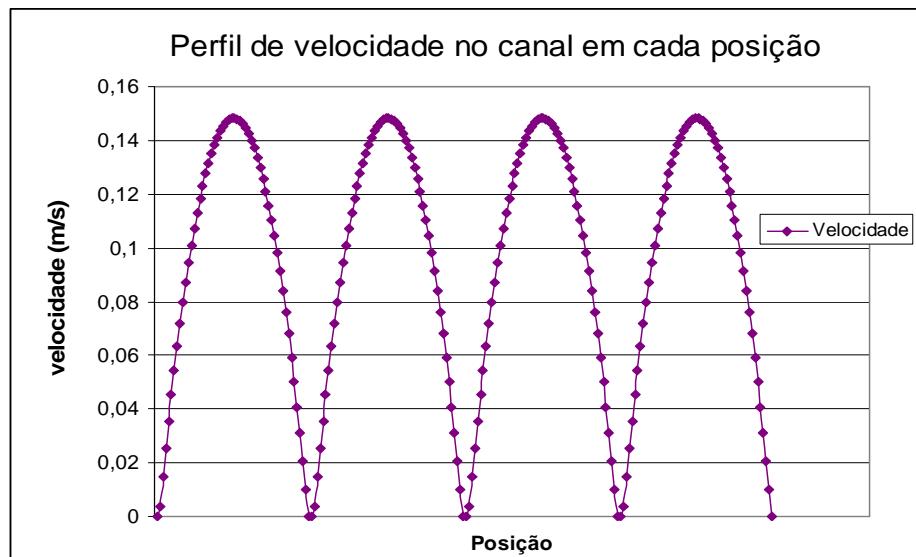
Na Figura 6 o gráfico mostra os perfis de velocidade na posição 4 para as três malhas, acentuando a diferença entre as velocidade máximas atingidas por diferentes *meshes*.



**Figura 6:** Perfil de velocidade de 0,1 m/s para 3 malhas

#### 6.1.2. Estudo a velocidade de 0,1 m/s

Usando-se a malha 3, foi realizada uma simulação com velocidade de entrada fixa de 0,1 m/s. O tempo computacional necessário para a resolução do problema foi de 10,23 segundos. A partir dos resultados, foram plotadas quatro perfis de velocidade ao longo do canal a fim de avaliar o desenvolvimento do escoamento. As posições utilizadas para tomada de dados foram as mesmas da Figura 2. O gráfico mostrado na Figura 7, mostra os perfis de velocidade de cada canal.



**Figura 7:** Perfil de velocidade para em posições distintas do microcanal

As velocidades médias calculadas para as posições da Figura 7 foram de 0,139 m/s. Os perfis de velocidade apresentaram-se idênticos. O  $Re_{Max}$  foi de 0,0937.

## 6.2. Análise da distribuição de calor no canal

Neste estudo, buscou-se a influência da velocidade na distribuição de temperatura do canal. Para isto foram utilizadas duas velocidades de teste: 0,1 e 1,0 m/s .

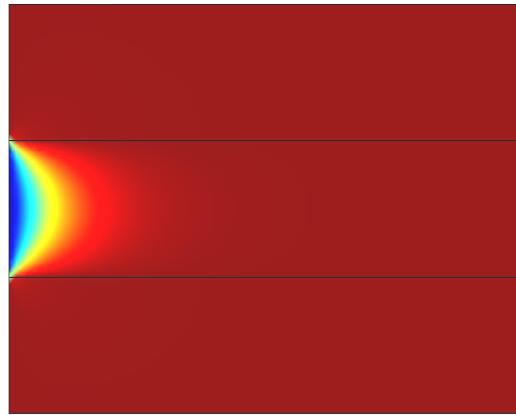


Figura 8: Distribuição de temperatura para 0,1 m/s

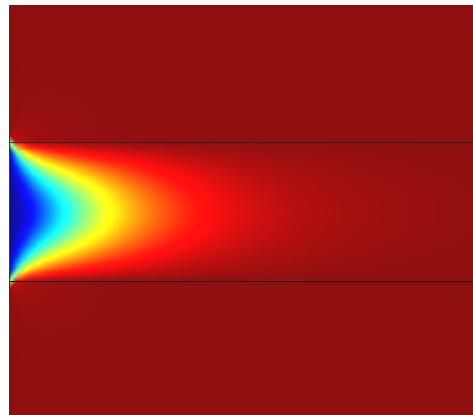


Figura 9: Distribuição de temperatura 1,0 m/s

A partir das Figura 8 e Figura 9 observa-se que no estudo que usa uma maior velocidade de entrada apresenta um perfil distinto de temperatura. O microcanal com menor velocidade de simulação atinge a temperatura de parede mais próximo a entrada.

Uma vez que a reação global pretendida tem sua cinética bastante influenciada pelo aumento de temperatura, consideramos que o comportamento mostrado na Figura 8 pode

ser benéfico para o presente estudo – já que o fluido alcança uma temperatura de 700 K mais rapidamente ao longo do canal, se comparado com o estudo mostrado na Figura 9. O tempo computacional demandado para esta simulação é de aproximadamente 361 segundos.

## 7. Estudos de reações e discussões

A reação de reforma estudada está mostrada na equação (1), entretanto a reação de mudança de vapor de água (2) ocorre simultaneamente, consumindo o CO formado na reação (1). Adota-se como hipótese que as reações acontecem usando Níquel como catalisador impregnado nas paredes dos microcanais de um microrreator.

A fim de aumentar à produção de hidrogênio a taxa de reação (2) deve ser minimizada, porém mantendo a velocidade da reação (1) razoável para a conversão de metano em hidrogênio.

As taxas de reação, constantes da taxa de reação, coeficientes de adsorção e equilíbrio presentes nesse trabalho foram propostas pro Xu et al. (1989) e estão descritas no item 4.1 deste trabalho.

Para estudar a conversão de metano as concentrações iniciais consideradas nos estudos estão mostradas na Tabela 4. Tais condições foram hipóteses iniciais para os estudos.

**Tabela 4: Frações mássicas iniciais**

Substância	Fração mássica inicial
CH <sub>4</sub>	0,50
H <sub>2</sub> O	0,47
H <sub>2</sub>	0,02
CO	0,05
CO <sub>2</sub>	0,04

### 7.1. Estudos bidimensionais

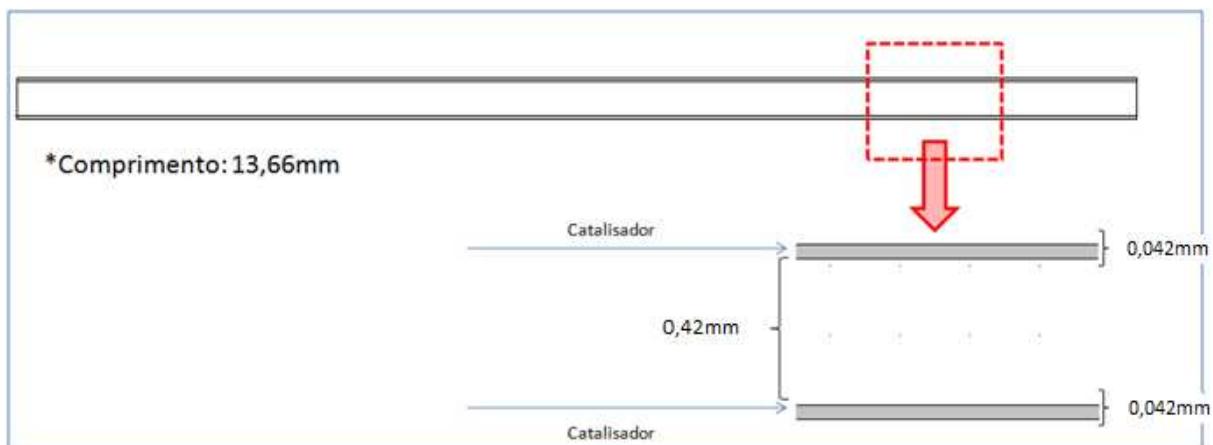
Em todas as análises bidimensionais, o método de solução foi sempre o mesmo para garantir-se a reproduzibilidade dos testes. Primeiramente simulou-se o módulo de *Incompressible Navier-Stokes* (Etapa 1 – para criar o campo de velocidade do canal) e com estes resultados, simularam-se simultaneamente os módulos de *Convection and Conduction* e *Maxwell-Stefan Diffusion and Convection* (Etapa 2 – para a transferência de calor por condução e convecção, reação química e transporte de massa por difusão), para o estudo de

condução e convenção de calor e a reação estudada. Os tempos computacionais para cada etapa (1 e 2) de solução foram considerados e estão representados neste item 7.1 como E1 e E2, respectivamente.

A geometria foi criada e simulada no software COMSOL *Multiphysics*, usando dois computador pessoais um processador de Intel Core 2 Duo e memória de 4GB – análises 2D – (computador 1) e outro com processador Intel core i5 e memória de 4GB – análises 3D – (computador2).

Considera-se que o canal tem um comprimento de dimensão de 13,66mm e a dimensão das paredes onde está depositado o catalisador possui 0,042mm e a largura (de entrada do fluido) do canal possui 0,42mm. São estabelecidos três subdomínios para a geometria: dois referentes às paredes de catalisador do micro canal e um referente ao fluido.

A geometria estuda para os testes bidimensionais está representada na Figura 10.



**Figura 10: Geometria 2D**

A massa de catalisador depositada na parede representa 0,2% (0,00084mm) da altura de escoamento do canal, porém ao criar a malha com essas dimensões, o número de elementos ficou muito grande e impossibilitou a solução de três malhas diferentes. Isso prejudicaria os estudos planejados, portanto o subdomínio do catalisador foi feito com uma de espessura de 10% (0,042mm, como indicado na Figura 10) da altura de escoamento do fluido e massa de 0,2%.

Logo, a massa de catalisador (níquel) depositada é de 4,2929e-5g.

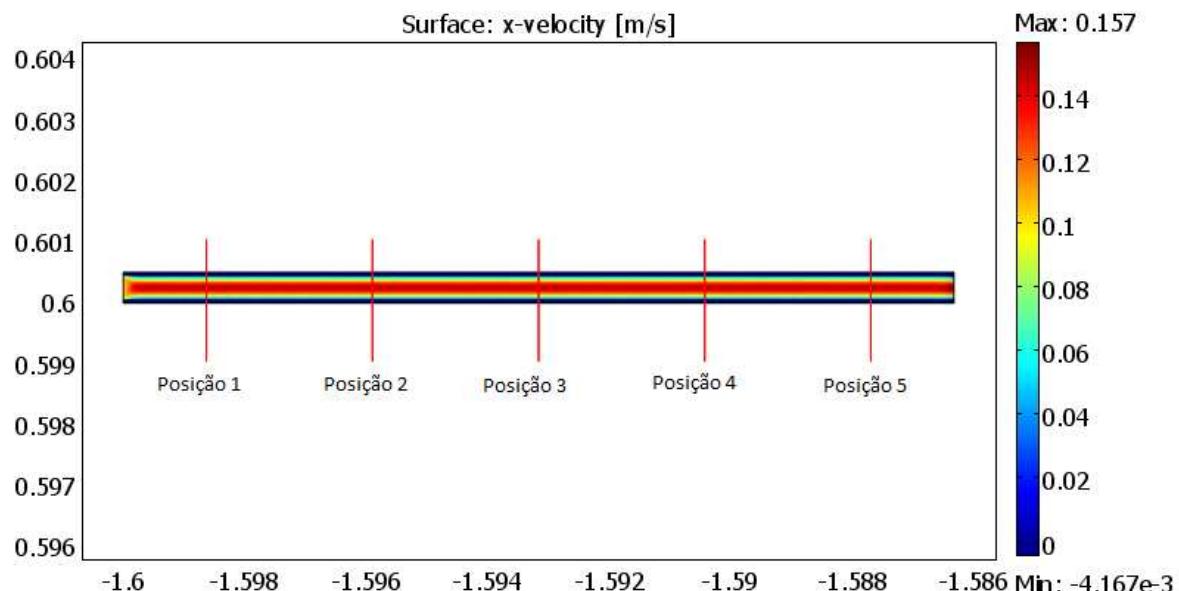
Considerou-se inicialmente uma corrente de alimentação cuja fração molar de cada componente está representada na Tabela 5.

**Tabela 5: Composição da corrente de entrada**

Componente	Fração molar
$\text{CH}_4$	0,500
$\text{H}_2\text{O}$	0,480
$\text{CO}$	0,005
$\text{CO}_2$	0,005
$\text{H}_2$	0,005

Os valores de fração molar foram usados como hipótese de modo que as simulações estudadas convergissem. Percebeu-se que havia dificuldade na convergência da solução se fossem usados valores de frações molares muito baixas (abaixo de 0,001) de CO,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2$ , por isso a escolha de 0,005 de fração molar para tais componentes.

Para realizar as análises, foram plotados os dados das posições de tomada de dados indicadas na Figura 11.



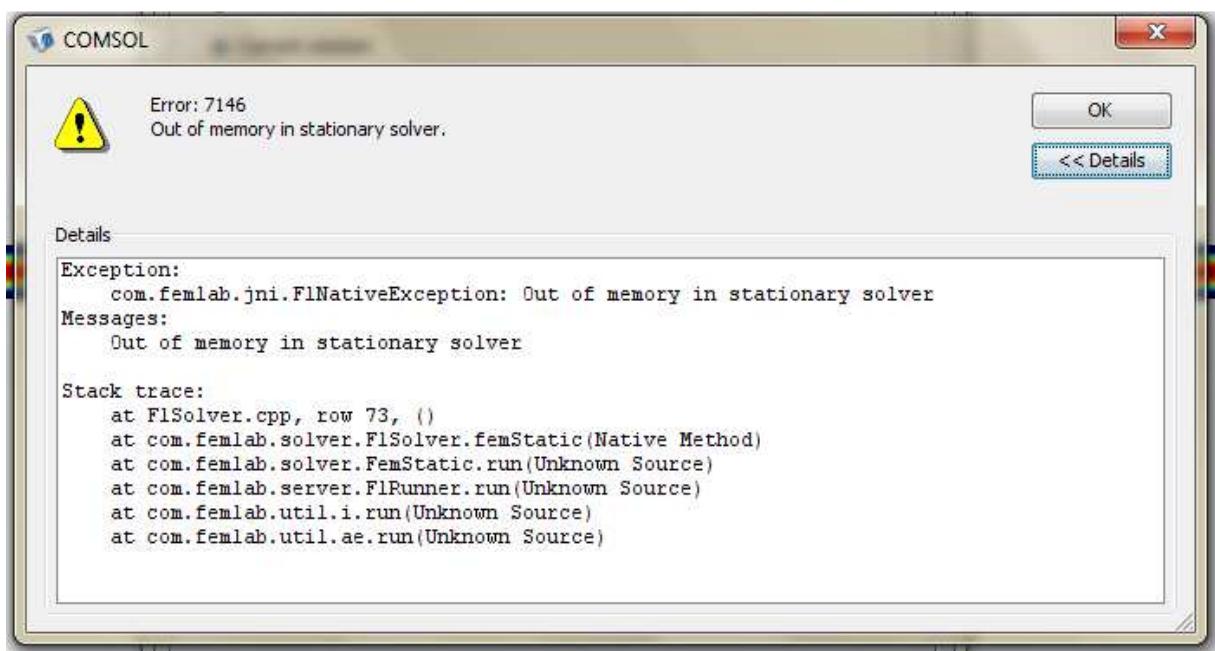
**Figura 11:para tomada de dados ao longo do microcanal**

### 7.1.1. *Análises de sensibilidade da malha*

Nesta etapa dos estudos foram feitas análises de sensibilidade da malha, sempre com a mesma estrutura (malha triangular) e número de elementos diferentes. A geometria utilizada foi a mostrada na Figura 10.

Usando-se uma velocidade de entrada no canal de 0,1m/s e temperatura da parede de 430°C (703K), foram consideradas três malhas dimensionais com número de elementos iguais a 3.166 (refinada uma vez), 12.664 (refinada duas vezes) e 50.656 (refinada três vezes) e serão doravante denominadas de MB-1, MB-2 e MB-3, respectivamente. As malhas MB-1 e MB-2 foram simuladas com o computador 1 e a malha MB-3 com o computador 2.

É válido dizer que, outras análises de malha com número maior de elementos foram consideradas na etapa de planejamento dos estudos para uma comparação mais refinada, porém a insuficiência de memória do computador utilizado impossibilitou tais estudos. A Figura 12 mostra o aviso de erro gerado pelo programa utilizado.



**Figura 12: Aviso de erro gerado pelo programa**

A Tabela 6 mostra dos dados de tempo, número de elementos, número de graus de liberdade, tempos computacionais (E1 e E2) e resultados máximos das variáveis analisadas na saída do microcanal. As variáveis analisadas para a comparação das malhas foi a velocidade média, a conversão de metano média e o número de mols residual médio de hidrogênio.

**Tabela 6: Resultados gerais da análise entre as malhas MB-1, MB-2 e MB-3**

	<b>MB-1</b>	<b>MB-2</b>	<b>MB-3</b>
<b>Nº Elementos</b>	3.166	12.664	50.656
<b>E1 (s)</b>	24,973	62,603	204 ,317s

<b>Graus de Liberdade</b>	15.445	59.381	232.735
<b>E2 (s)</b>	74,92	291,019	1251,309s
<b>Graus de Liberdade</b>	34.055	131.425	516.125
<b>Velocidade máxima saída (m/s)</b>	0,0818	0,0827	0,0829
<b>Conversão de CH4 na saída(%)</b>	16,44	16,39	16,36
<b>Fluxo médio de mol de H2 na saída (mol/s)</b>	7,93E-09	7,91E-09	7,9066E-09

Nas Figura 13, Figura 14 e Figura 15 é possível observar a diferenças entre as malhas (mesmo zoom).

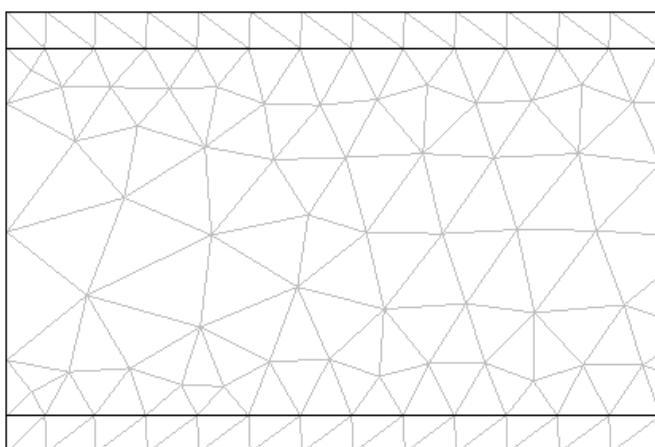


Figura 13: MB-1- 31.66 elementos

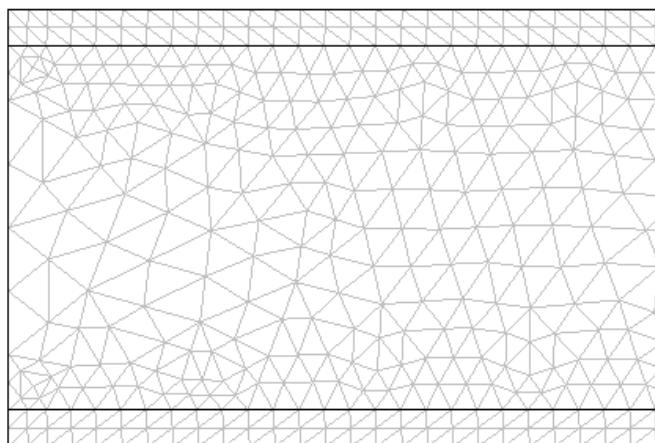
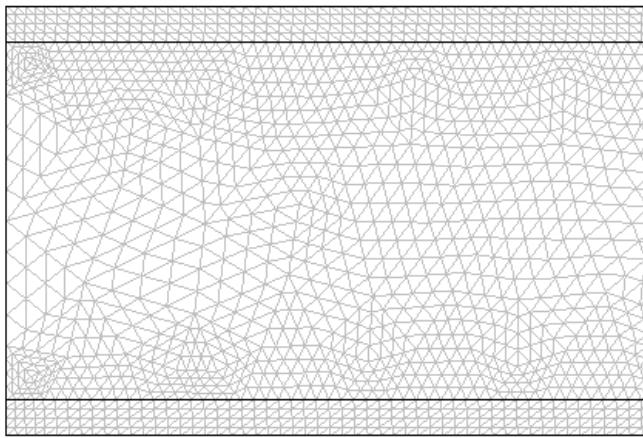


Figura 14: MB-2 12.664 elementos



**Figura 15: MB-3 50.688 elementos**

A Tabela 7, mostra o desvio entre as velocidades médias nas cinco tomadas de dados entre as malhas MB-1, MB-2 e MB-3.

**Tabela 7: Análise entre malhas (Velocidade média)**

Posição	Velocidade	Velocidade	Velocidade	Desvio		
	média (m/s)	média (m/s)	média (m/s)	Desvio de velocidade	de velocid ade	Desvio de velocidad
1	0,0818	0,0827	0,0829	1,09%	1,35%	0,25%
2	0,0818	0,0826	0,0829	1,08%	1,34%	0,26%
3	0,0817	0,0826	0,0829	1,11%	1,37%	0,26%
4	0,0818	0,0826	0,0829	1,10%	1,36%	0,26%
5	0,0818	0,0827	0,0829	1,09%	1,35%	0,25%
					Entre 1- 3	Entre 2-3
		MB-1	MB-2	MB-3	Entre 1- 2	

A Tabela 8, mostra o desvio entre a conversão média de metano nas cinco tomadas de dados entre as malhas M-1, M-2 e M-3.

O Gráfico 1 representa a análise de malha para as cinco posições de tomada de dados ao longo do canal para as três malhas estudadas.

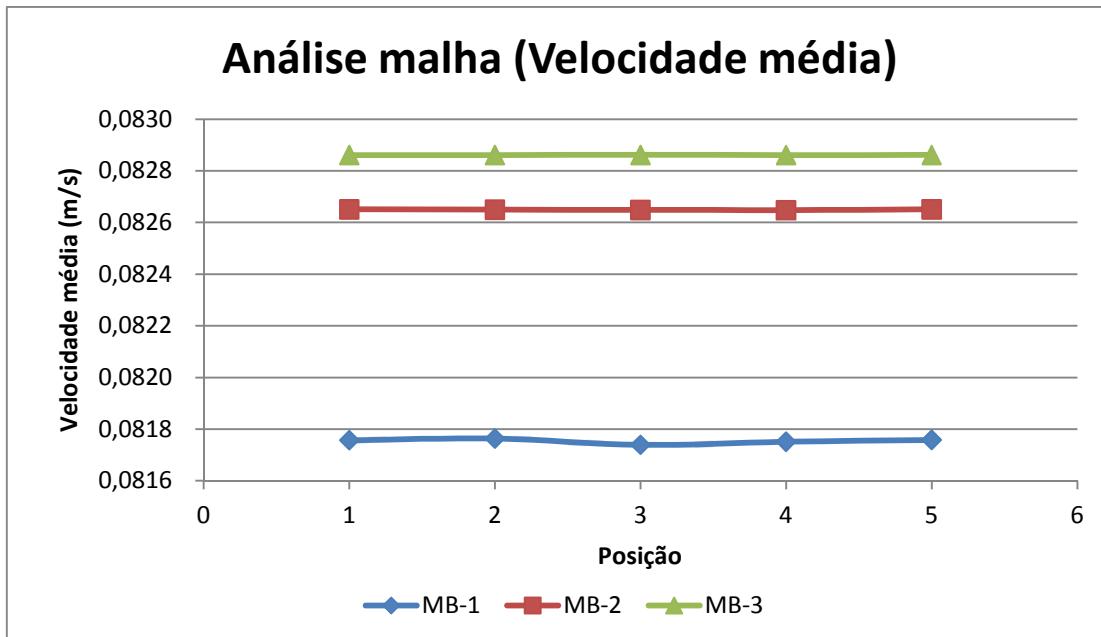


Gráfico 1: Análise de malha (Velocidade média ao longo do canal)

Observa-se que a diferença entre as malhas MB-2 e MB-3 é bem menor se comparadas com a MB-1.

Tabela 8: Análise entre malhas (Conversão de CH<sub>4</sub> média)

Posição	Conversão de metano (%)	Conversão de metano	Conversão de metano	Desvio na conversão	Desvio na conversão	Desvio na conversão
1	11,84	11,80	11,78	0,36%	0,53%	0,17%
2	14,32	14,27	14,25	0,35%	0,51%	0,17%
3	15,34	15,29	15,27	0,33%	0,49%	0,16%
4	15,98	15,93	15,90	0,32%	0,48%	0,16%
5	16,44	16,39	16,36	0,31%	0,47%	0,16%
	<b>MB-1</b>	<b>MB-2</b>	<b>MB-3</b>	<b>Entre 1-2</b>	<b>Entre 1-3</b>	<b>Entre 2-3</b>

A Tabela 9, mostra o desvio entre a quantidade de hidrogênio residual média nas cinco tomadas de dados entre as malhas MB-1, MB-2 e MB-3.

O Gráfico 2 representa a análise de malha para as cinco posições de tomada de dados ao longo do canal para as três malhas estudadas para a conversão média de metano.

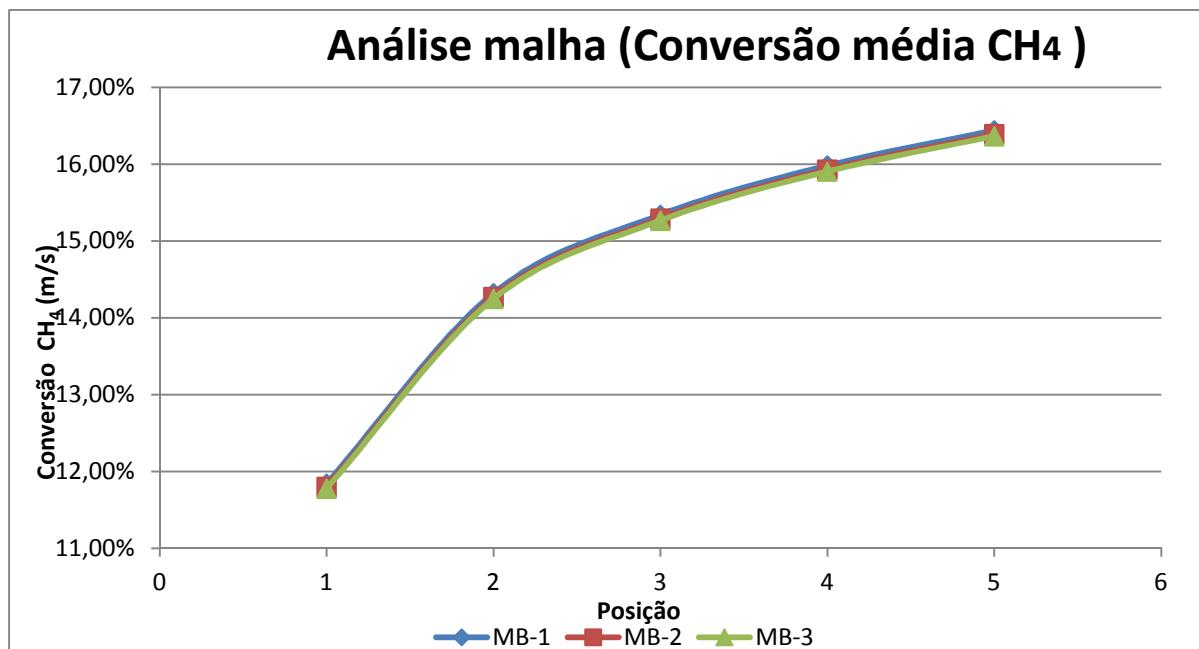


Gráfico 2: Análise de malha (Conversão de CH<sub>4</sub> residual ao longo do canal)

Observa-se que a diferença entre as malhas MB-1, MB-2 e MB-3 é pequena, estando as linhas referentes às malhas praticamente sobrepostas.

A Tabela 9 mostra o desvio no fluxo molar de hidrogênio residual médio nas cinco tomadas de dados entre as malhas MB-1, MB-2 e MB-3.

Tabela 9: Análise entre malhas (Fluxo molar de H<sub>2</sub> residual)

Posição	Fluxo molar	Fluxo molar	Fluxo molar	Desvio no	Desvio no	Desvio no
	de H <sub>2</sub>	de H <sub>2</sub>	de H <sub>2</sub>	fluxo molar	fluxo molar	fluxo molar
	(mol/s)	(mol/s)	(mol/s)	de H <sub>2</sub>	de H <sub>2</sub>	de H <sub>2</sub>
1	4,5591E-09	4,56E-09	4,56E-09	0,03%	0,08%	0,05%
2	6,1511E-09	6,14E-09	6,14E-09	0,13%	0,20%	0,07%
3	6,9529E-09	6,94E-09	6,94E-09	0,15%	0,23%	0,08%
4	7,5094E-09	7,50E-09	7,49E-09	0,16%	0,24%	0,08%
5	7,9256E-09	7,91E-09	7,9066E-09	0,16%	0,24%	0,08%
	MB-1	MB-2	MB-3	Entre 1-2	Entre 1-3	Entre 2-3

A Tabela 9, mostra o desvio entre a quantidade de hidrogênio residual média nas cinco tomadas de dados entre as malhas MB-1, MB-2 e MB-3.

O Gráfico 3 representa a análise de malha para as cinco posições de tomada de dados ao longo do canal para as três malhas estudadas para o fluxo molar médio de hidrogênio residual ao longo do canal.

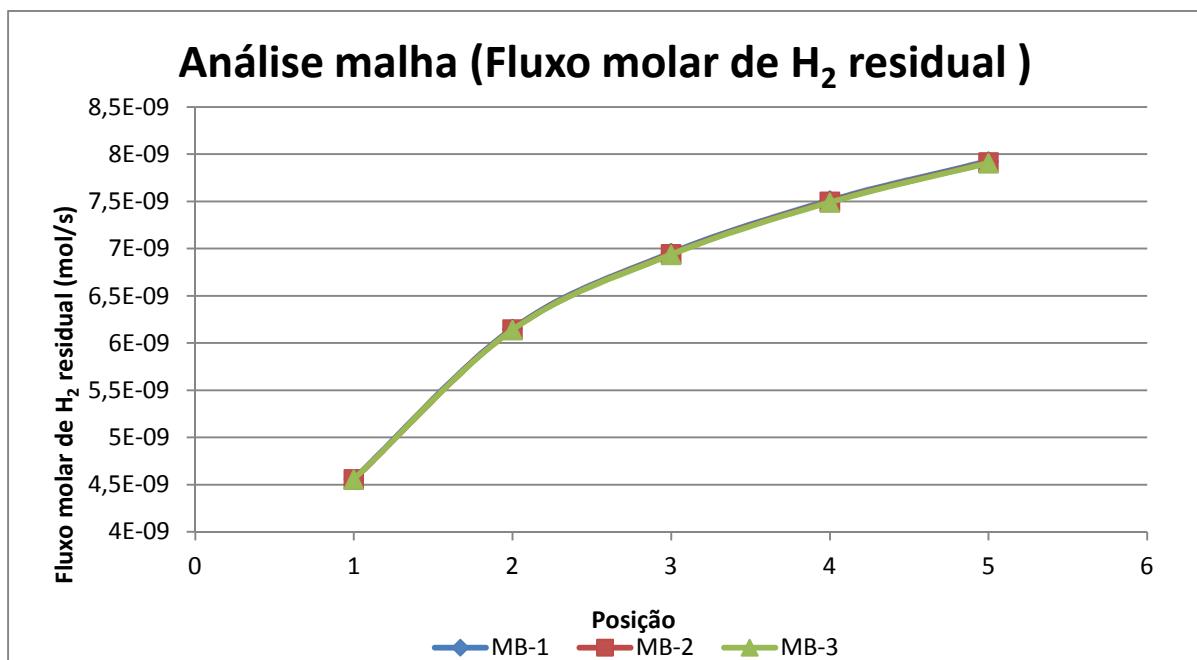


Gráfico 3: Análise de malha (Fluxo molar médio de H<sub>2</sub> residual ao longo do canal)

Observa-se que a diferença entre as malhas MB-1, MB-2 e MB-3 é quase nenhuma.

Entre as malhas MB-1 e MB-2, observa-se uma diferença considerável para a velocidade média, para a conversão de metano e também para o fluxo molar de H<sub>2</sub> residual, todos na saída do microcanal.

Observou-se que na posição 5 essa diferença foi de 1,09% para velocidade, 0,31% para a conversão de metano e 0,16% para o número de mol de H<sub>2</sub> residual. Entre as malhas MB-1 e MB-3 essa diferença foi um pouco maior, de 0,47% para velocidade média, 0,47% para conversão média de metano e de 0,24% para fluxo molar médio de H<sub>2</sub> residual.

Entre as malhas MB-2 e MB-3, tal diferença mostrou-se menor, com 0,25% para velocidade média, 0,16% para conversão média de metano e 0,08% para fluxo molar de H<sub>2</sub> residual.

Como as diferenças para os três parâmetros observados foram menores entre as malhas MB-2 e MB-3 e o tempo computacional de solução para a MB-3 (E1: 204,317s e E2: 1251,309s) foi muito superior a MB-2 (E1: 62,603s e E2: 291,019s), decidiu-se utilizar a MB-2 para as futuras análises bidimensionais.

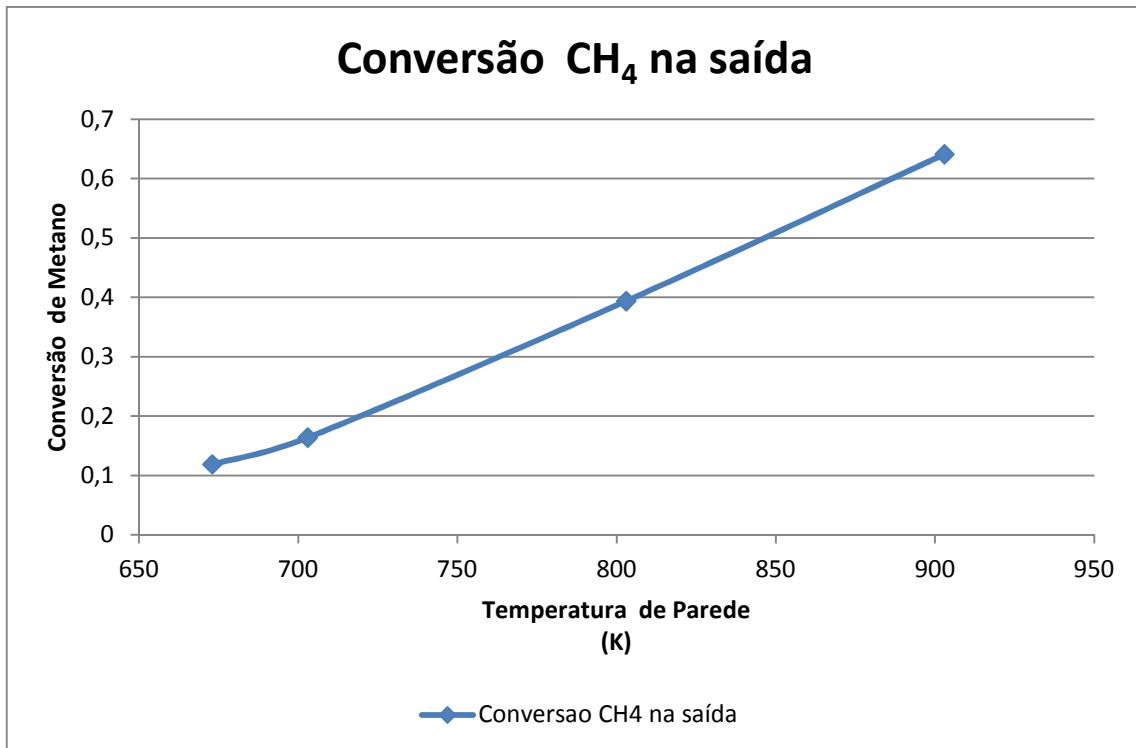
### 7.1.2. Análises de temperatura no microcanal

Conforme explicado no 7.1.1, para as análises de temperatura do microcanal foi considerada a malha MB-2, ou seja, 12.664 elementos, velocidade de entrada 0,1m/s, temperatura de entrada do fluido de 700k. Tais características foram mantidas sempre constantes e variou-se a temperatura nas paredes desde 673K até 903K (673K, 703K, 803K, 903K). Os resultados estão agrupados na Tabela 10.

**Tabela 10: Resultados da análise 2D de temperatura no microcanal**

Temperatura da parede (K)	Temperatura da parede (°C)	Conversão de CH <sub>4</sub>	Fluxo molar de H <sub>2</sub> residual	Fluxo molar de CO residual	Fluxo molar de CO <sub>2</sub> residual	Fluxo molar de CH <sub>4</sub> residual
673	400	0,119	5,84E-09	2,25E-09	8,95E-10	1,85E-08
703	430	0,164	7,91E-09	2,94E-09	1,25E-09	1,76E-08
803	530	0,394	1,71E-08	6,93E-09	2,70E-09	1,28E-08
903	630	0,641	2,08E-08	1,33E-08	2,56E-09	7,56E-09

Analizando a conversão do metano ao final do canal, observou-se que um aumento na temperatura aumenta a conversão de metano. O Gráfico 4, ilustra esse fato.

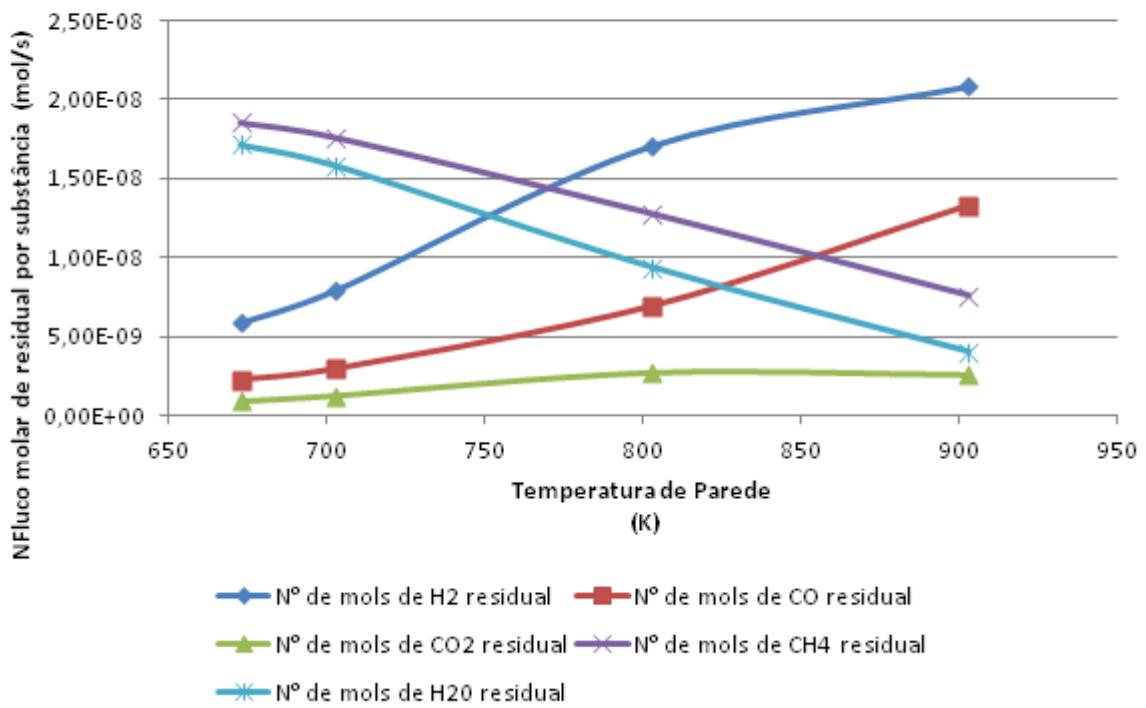


**Gráfico 4: Conversão de CH<sub>4</sub> na saída do canal**

Portanto, temperaturas maiores convertem mais metano evidenciando o fato da reação global ser endotérmica.

Variando-se a temperatura na parede do microcanal foi observada a variação do fluxo molar residual de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> na saída do canal (a tomada dos dados foi na posição 5).

## Fluxo molar residual por substância em função da Tparede



**Gráfico 5: Fluxo molar por substância residual em função da temperatura de parede do microcanal**

Como observado no Gráfico 5, um aumento na temperatura de parede do catalisador aumenta a quantidade de mols residual de H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub> e uma diminuição na quantidade de mols de CH<sub>4</sub> residual no final do canal, isto é, houve produção e consumo, respectivamente, das substâncias ao longo do canal. Tal fato evidencia que a reação global é endotérmica.

Outra análise válida no momento é de que foi observada que a maior diferença porcentual entre a na produção de hidrogênio ocorre entre as temperaturas de 703K e 803K. Conforme mostrado na Tabela 11 houve um aumento 140% na conversão de metano, de 135% na quantidade de mols residual de H<sub>2</sub>, 116% na quantidade de mols residual de CH<sub>4</sub>, 135% na quantidade de mols residual de CO<sub>2</sub>.

**Tabela 11: Diferença porcentual dos parâmetros analisados em função da temperatura**

Temperatura de Parede	Conversão de CH <sub>4</sub>	Diferença Porcentual (CH <sub>4</sub> )	Diferença Porcentual (H <sub>2</sub> residual)	Diferença Porcentual (CO residual)	Diferença Porcentual (CO <sub>2</sub> residual)
K	°C				
673	400	126%	118%	118%	40%
703	430	140%	116%	135%	116%
803	530	63%	22%	92%	22%
903	630				92%

A reação de reforma o metano (1) é endotérmica e a reação de *water-gas-shift* (2) é exotérmica, portanto um aumento da temperatura do sistema resulta em maior quantidade de hidrogênio produzido, porém a medida que o monóxido de carbono é produzido, também é consumido pela reação 2. Como a reação 2 é exotérmica, o aumento de temperatura descola o equilíbrio no sentido de formação de CO, consumindo hidrogênio. Esse fato pode ser observado no Gráfico 5, onde um aumento de temperatura (acima de 800K) diminuiu relativamente o fluxo molar de hidrogênio (92%) e monóxido de carbono (22%)

Em temperaturas maiores a variação relativa das substâncias observadas foi menor e, portanto, decidiu-se que a melhor temperatura de parede para o estudo do microcanal é em torno de 800K e esta será adotada nas análises futuras apresentadas nesse trabalho.

#### 7.1.3. *Análises da quantidade de massa de catalisador no microcanal*

Com a temperatura de parede fixada em 803K, variou-se a massa de catalisador aplicada na parede do microcanal, sem alterar o seu volume interno. As dimensões do subdomínio do catalisador foram aumentadas proporcionalmente. Em função disso, o número de elementos mudou e está indicado Tabela 12 (todos os estudos foram realizados com duas refinadas na malha).

Inicialmente utilizou-se uma massa de catalisador igual a 4,2929e-5 g de níquel e fez-se estudos aumentando tal massa em 1,0 : 1,5 : 2,0 : 2,5 vezes essa massa inicial de catalisador para comparação dos resultados.

**Tabela 12: Resultados da análise 2D para a variação da massa de catalisador**

Massa de catalisador na parede em relação à massa inicial	MB-1 (s)	MB-2 (s)	Nº elementos da malha
<b>1,0x</b>	19,754	255,949	12664
<b>1,5x</b>	11,759	126,97	7928
<b>2,0x</b>	8,619	28,689	5520
<b>2,5x</b>	7,244	20,881	3816

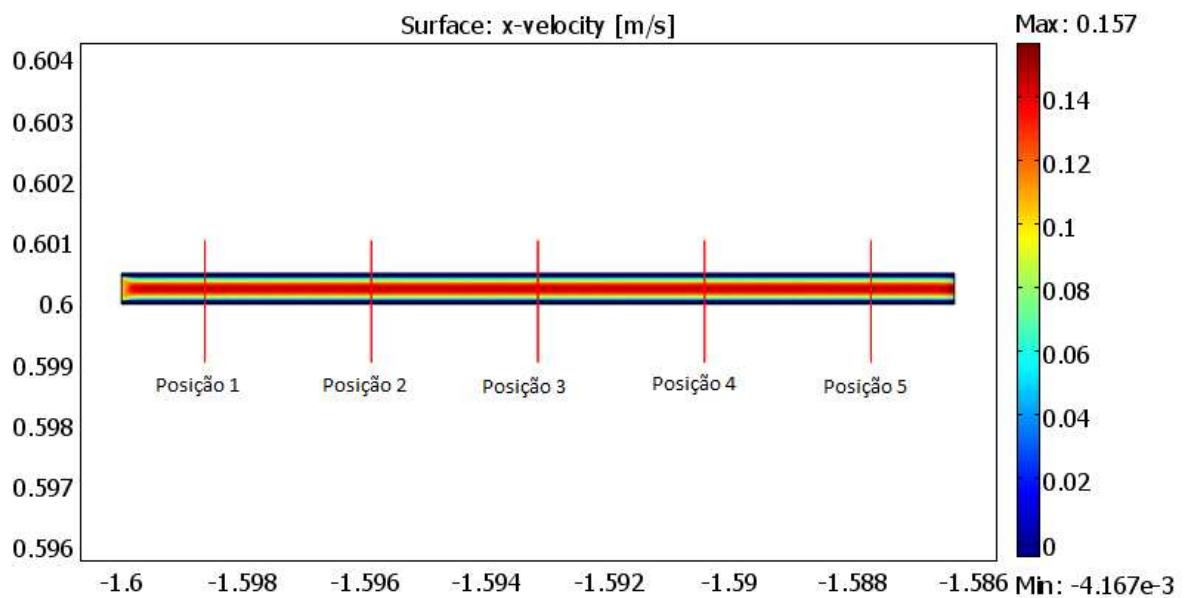
Devido a fato do numero de elementos da malha ser reduzido quando se aumenta a espessura do catalisador proporcionalmente a massa usada esse estudo ficou prejudicado. Seria uma nova análise de sensibilidade da malha para cada nova massa de catalisador utilizado. Portanto, a influência da massa do catalisador na conversão de metano e produção de hidrogênio será apresentada somente nas analises 3D.

#### 7.1.4. *Análise da melhor configuração das análises 2D*

Este item apresenta uma análise qualitativa da simulação com temperatura de parede 803K.

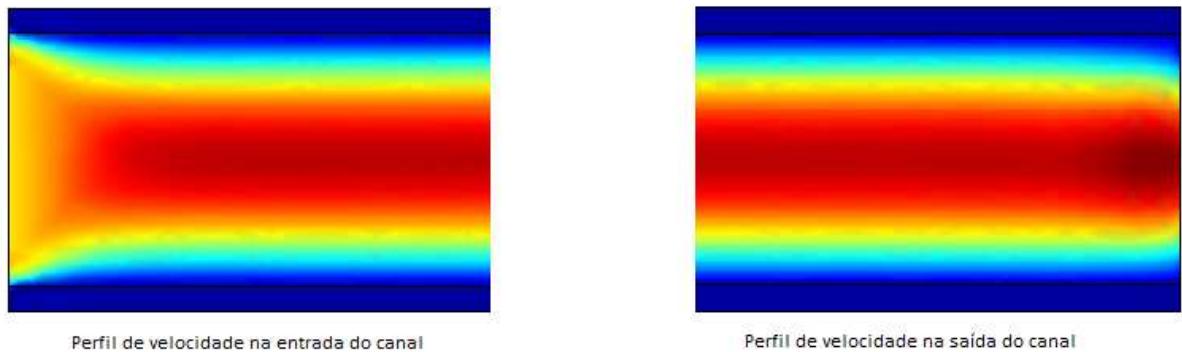
##### 7.1.4.1. *Perfis de velocidade*

O resultado para a velocidade está representado na Figura 16.



**Figura 16: Perfil e fluxo de velocidade no microcanal 2D**

A Figura 17 mostra o perfil de velocidade no início e no final do canal com maiores detalhes. A escala de cores segue a da Figura 16.



**Figura 17: Velocidade no início e fim do canal**

Os perfis de velocidade para as 5 posições de tomada de dados foi praticamente a mesma e estão sobrepostas no Gráfico 6.

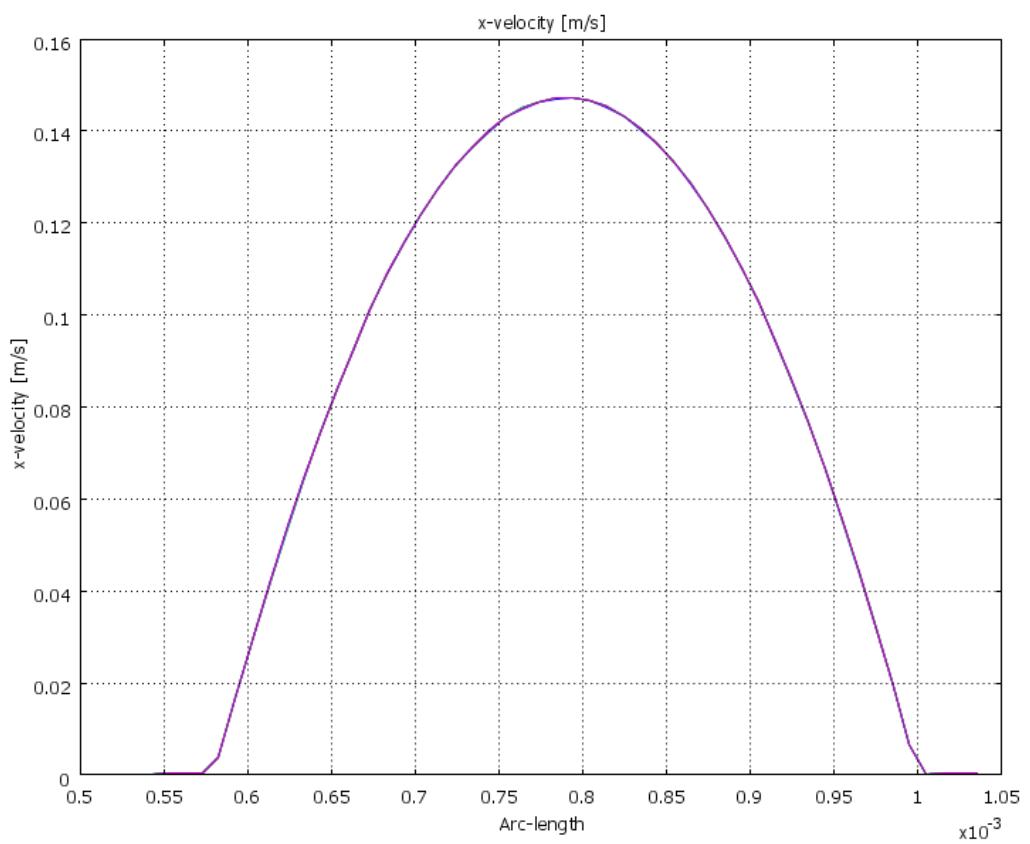


Gráfico 6: Perfil de velocidade nas 5 posições de tomada de dados

O escoamento parabólico evidencia que o escoamento é laminar e bem desenvolvido.

O perfil do número de Reynolds esta mostrado na Figura 18.

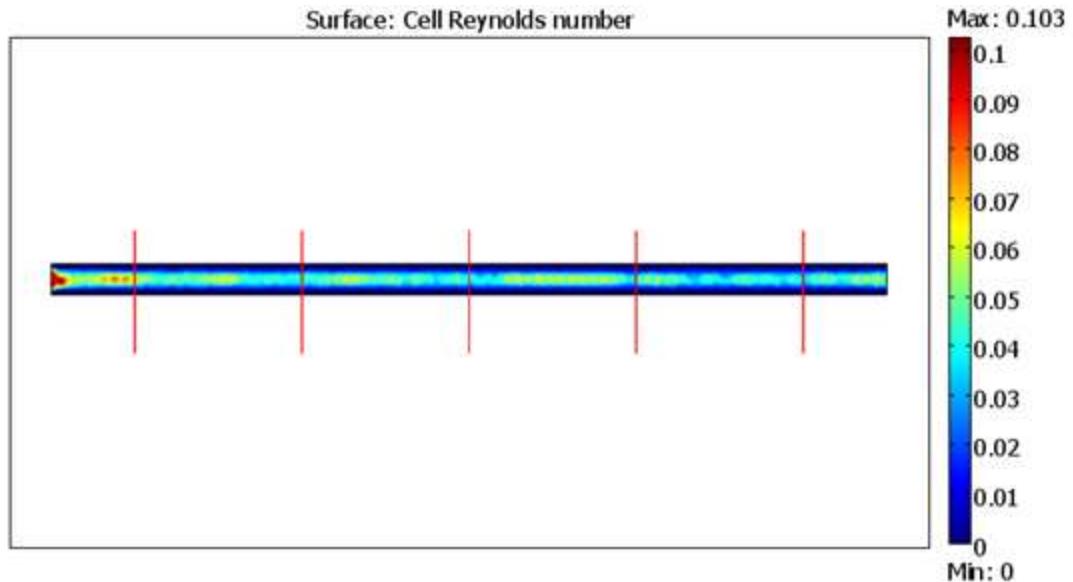
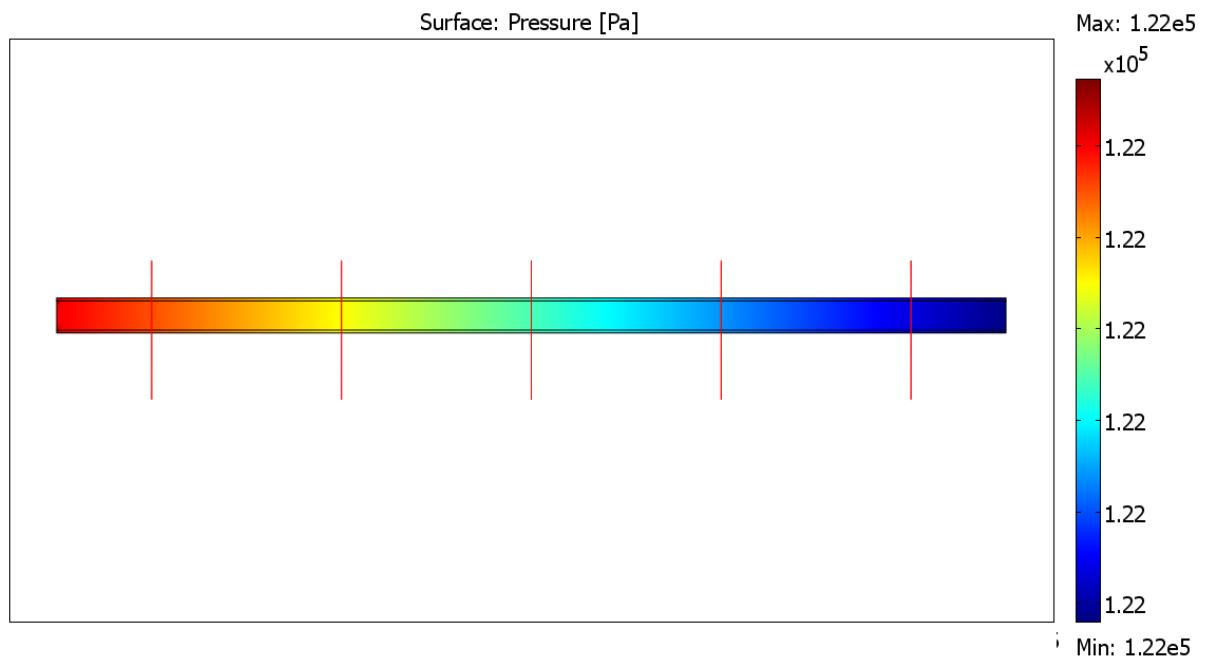


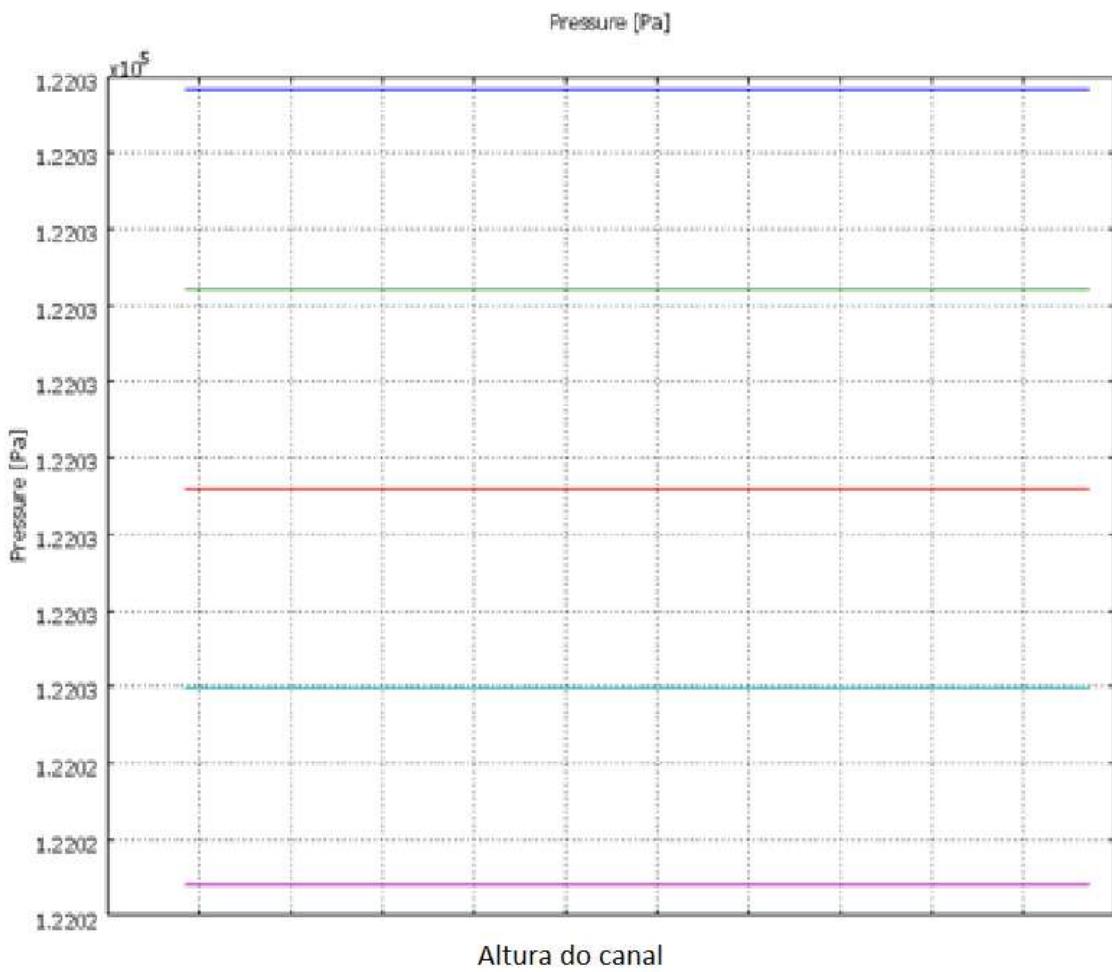
Figura 18: Perfil número de Reynolds

Segundo, Kockman *et al.* (2008), para regimes laminares em microcanais retangulares o número re Reynolds deve ser menor que 2300. Nesse estudo, o número de Reynolds máximo observado é de 0,103 observado na entrada do canal, o que evidencia o escoamento laminar no microcanal.

O campo de pressão mostrado na Figura 19 e na Figura 20 praticamente não variam.



**Figura 19: Perfil de pressão ao longo do canal**

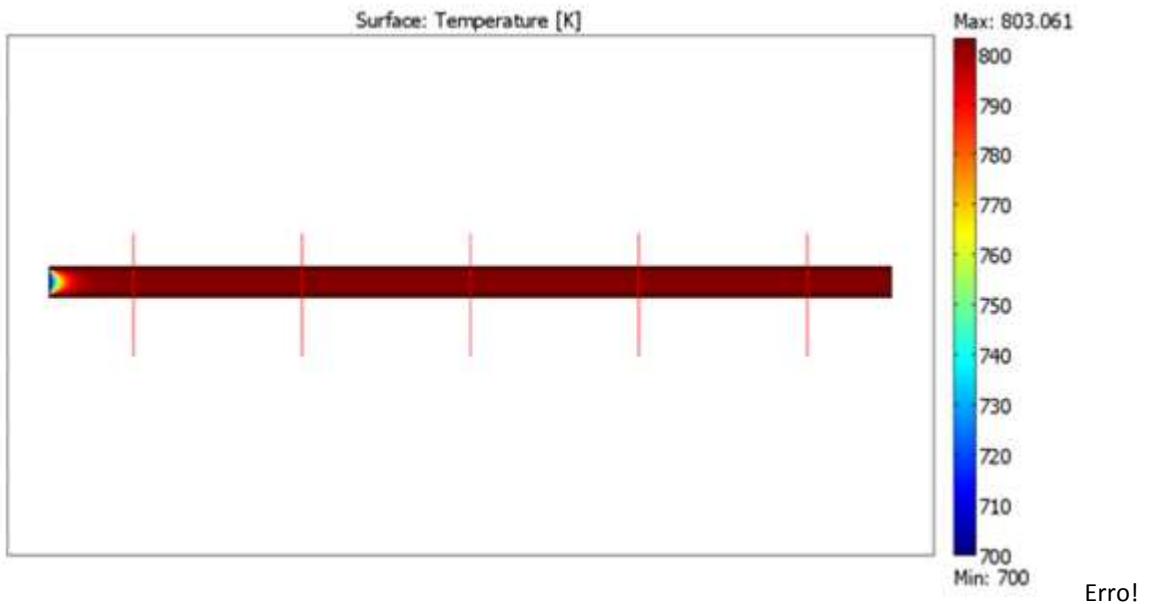


**Figura 20: Perfil de pressão ao longo do canal**

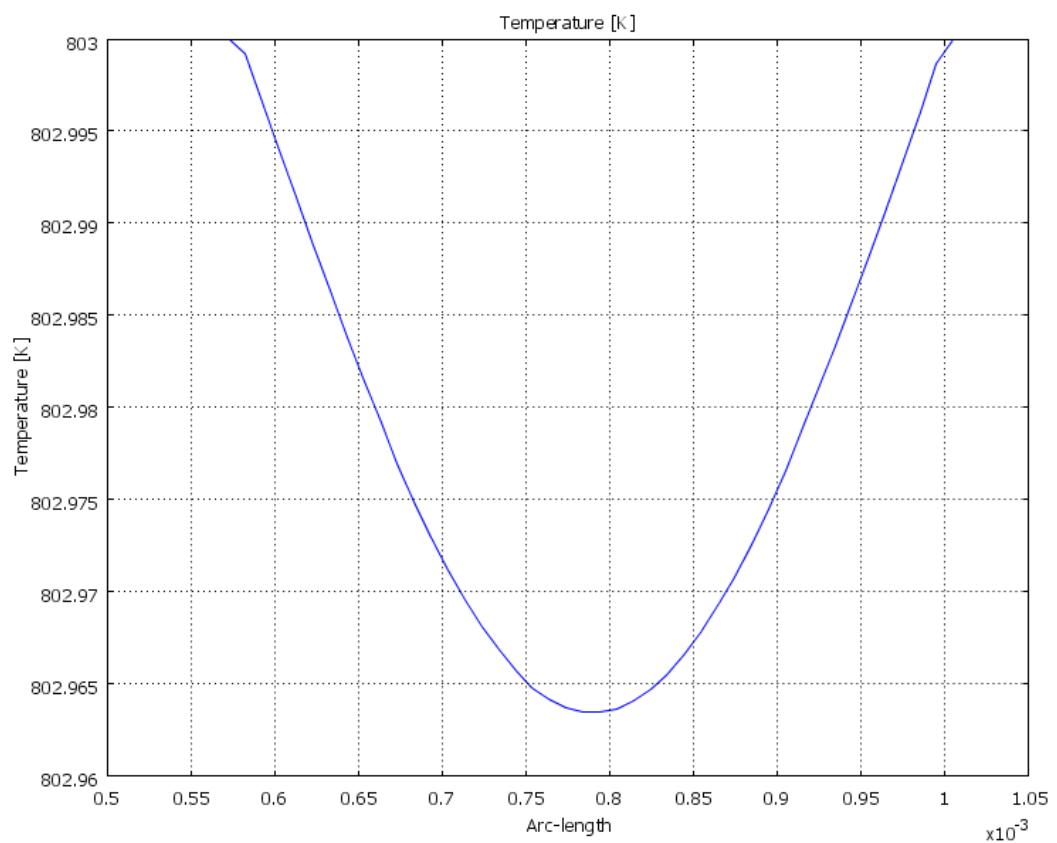
A perda de carga relativa entre a posição 1 e da posição 5 de tomada de dados foi de 0,0017%. Na posição 1 a pressão é de 122026,766 Pa e na posição 5 a pressão é de 122024,68 Pa. Isso representa uma perda de carga bastante pequena, de 2,086Pa, o que é recomendado para esse tipo de projeto de microtecnologia.

#### 7.1.4.2. *Perfis de temperatura*

O perfil de distribuição de temperatura está mostrado na Figura 21. O canal chega em um equilíbrio de temperatura logo no início do canal e as o perfil de temperatura mostrado na praticamente se sobrepõe, como mostra a Figura 21.

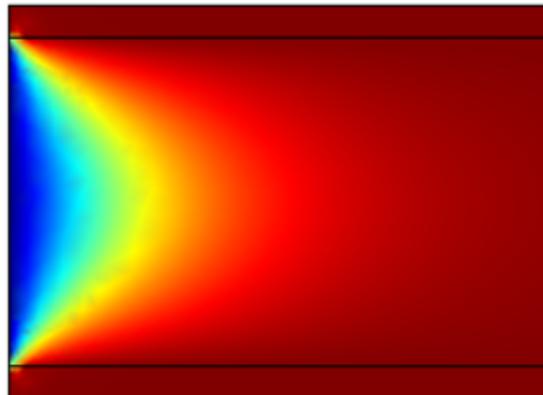


Fonte de referência não encontrada.



**Figura 21: Perfil de temperatura ao longo do canal**

A Figura 22 mostra a distribuição de temperatura no início do microcanal.

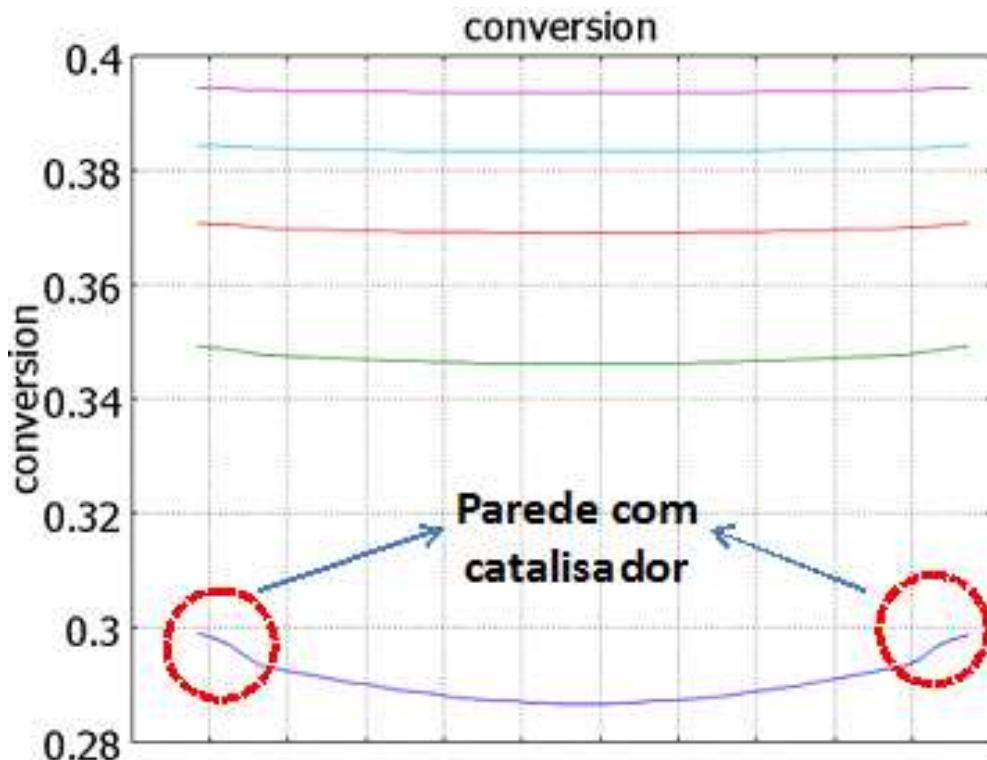


**Figura 22: Distribuição de temperatura no início do canal**

Observou-se qualitativamente que a temperatura do fluido atingiu a temperatura de parede rapidamente. A distribuição de temperatura observada era esperada para essa geometria em micro-escala. A escala de cores da Figura 22 é a mesma da Erro! Fonte de referência não encontrada..

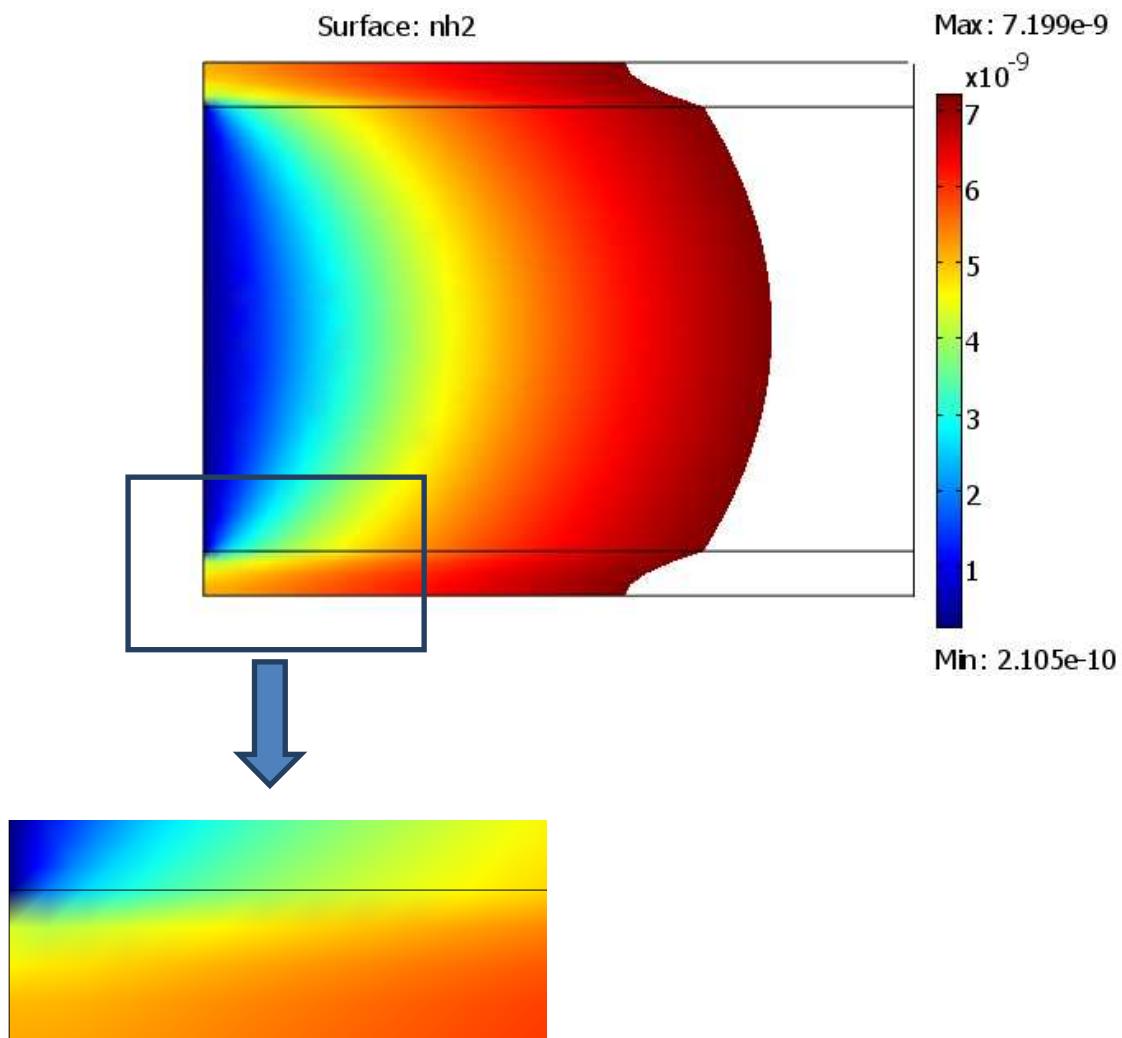
#### 7.1.4.3. Análise das reações

A Figura 23 mostra a conversão do metano ao longo do microcanal nas 5 posições de tomada de dado. A linha azul (Posição 1) representa o início do canal e pode-se observar que nas paredes de catalisador, a conversão de metano é maior, evidenciando o fato da reação ocorrer no subdomínio do catalisador.



**Figura 23: Variação da conversão no metano ao longo do microcanal**

A Figura 24 mostra o fluxo molar de hidrogênio residual na entrada do canal.

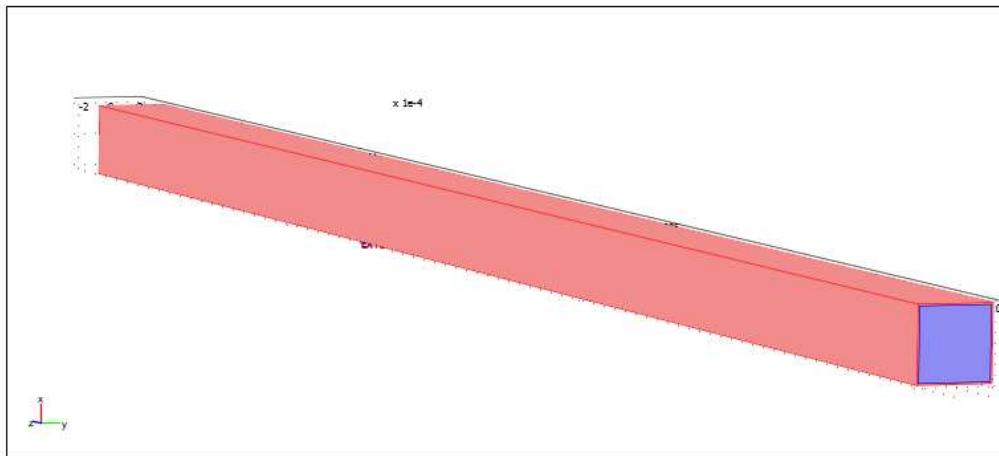


**Figura 24: Fluxo molar residual de H<sub>2</sub>**

Percebe-se que há um maior número de mols de hidrogênio quanto mais próximo da parede, o que também evidencia a reação estar ocorrendo no subdomínio do catalisador.

## 7.2. Estudos tridimensionais

Nesta parte, a partir dos resultados das simulações em 2D, foi realizado um estudo mais detalhado da influência do catalisador na conversão do metano no computador 2. Também realizou-se uma avaliação de diferentes proporções de entrada de água:metano na entrada do microcanal. Para esta etapa utilizou-se uma geometria 3D com fluido e catalisador, conforme mostrado na Figura 25.



**Figura 25: Geometria para estudos 3D**

O canal possui comprimento de 13,66 mm, área de entrada de 0,42x0,42 mm<sup>2</sup>. Na Figura 25, o subdomínio interno ilustra o fluido que passa pelo canal e o subdomínio externo a camada de catalisador do canal, que mede 0,02 mm de espessura.

#### *7.2.1 Estudo de sensibilidade de malha*

A fim de garantir que os resultados tomados sejam os mais precisos possíveis, realizou-se um estudo da malha que melhor se adequaria para as análises tridimensionais. Neste estudo, foi suposto que a temperatura de parede está a 823 K, a temperatura de entrada do fluido é 600K , a camada de catalisador possui um volume de 0,2%(4,2929e-5 g em massa) e que está externa ao fluido, formando as paredes.

A fim de reduzir o tempo computacional das simulações, não foi considerada a estrutura de alumina que constitui o microrreator – somente considerou-se uma geometria com fluido e uma camada sólida de níquel de aproximadamente 4,7% do volume do canal. No entanto para termos de reação, considera-se que somente um volume de 0,2% do material está influenciando a cinética catalítica; para isso consideramos nas equações das reações que a massa de catalisador corresponde a 4,2929e-5 g em massa. Isto foi feito a fim de garantir a resolução do problema, pois se a camada sólida estivesse muito menor que o volume do fluido (<3%), não conseguira-se criar uma malha adequada.

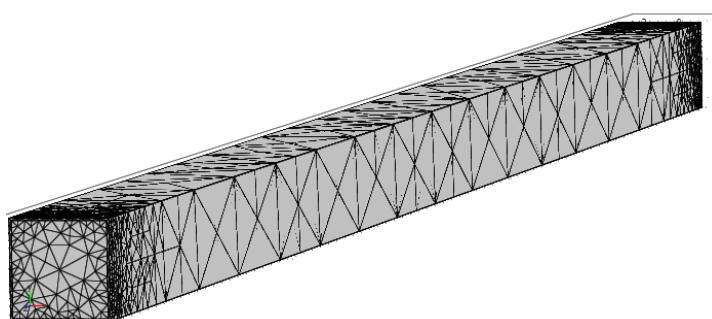
Dividiu-se a geometria em dois subdomínios, um com as propriedades referentes ao fluido e outro com as propriedades do níquel. Para tal análise, consideraram-se três malhas tridimensionais MT-1, MT-2 e MT-3, cada uma com 2758, 10360 e 21899 elementos,

respectivamente. Considerou-se uma velocidade normal a seção de entrada do canal de 0,1 m/s.

**Tabela 13: Análise de malhas 3D**

	MT-1	MT-2	MT-3
<b>Nº Elementos</b>	2758	10360	21899
<b>E1 (s)</b>	9,5	63,9	215,2
<b>Graus de Liberdade</b>	14025	50545	104417
<b>E2 (s)</b>	128,7	617,4s	1853
<b>Graus de Liberdade</b>	22256	80260	177055
<b>Conversão de CH<sub>4</sub> na saída</b>	24,4%	21,4%	21,5%
<b>Nº médio de mol de H<sub>2</sub> na saída</b>	9,12E-09	8,45e-9	8,53e-9

Entre as malhas MT-1 e MT-2, observa-se uma diferença bastante significativa entre a conversão de metano e a quantidade de mols de H<sub>2</sub> gerados na saída (12,59% e 7,35% respectivamente). Entre as malhas MB-2 e MB-3, tal diferença mostrou-se menor, com 0,75% e 0,95%, respectivamente. A Figura 26 mostra uma malha do tipo tetraédrica para 20.842 elementos. Manipulou-se a quantidade de elementos do subdomínio referente ao fluido, estabelecendo um tamanho máximo de elemento de 7e-4.



**Figura 26: Malha de 20.842 elementos em 3D**

Para realizar as análises, calculou-se o desvio a partir de linhas tomadas que passam no centro do canal, atravessando ao longo da altura (y) deste e mantendo-se constantes as

posições em x e z. O Gráfico 7 ilustra o perfil da conversão na posição em z referente a 0,002.

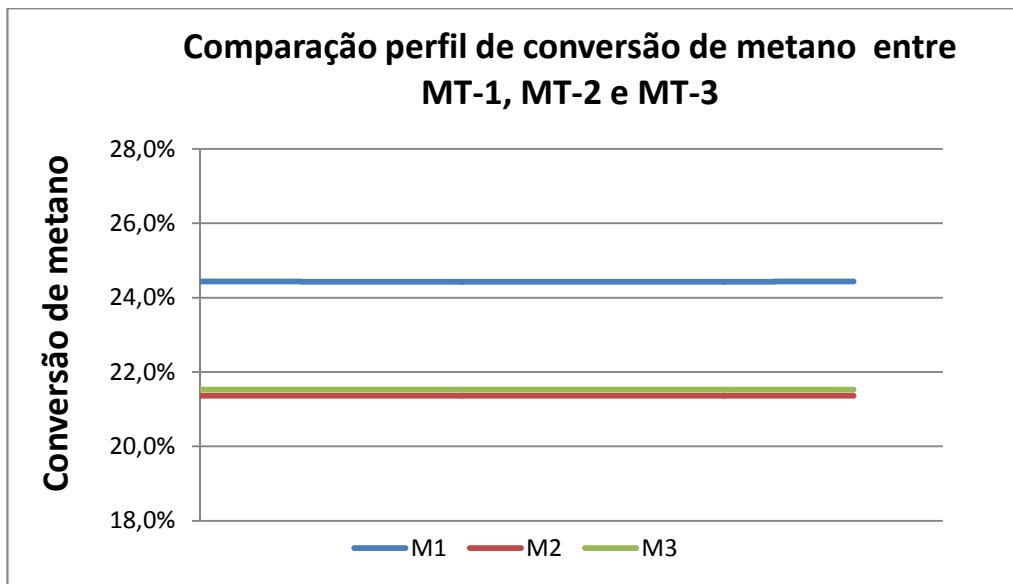


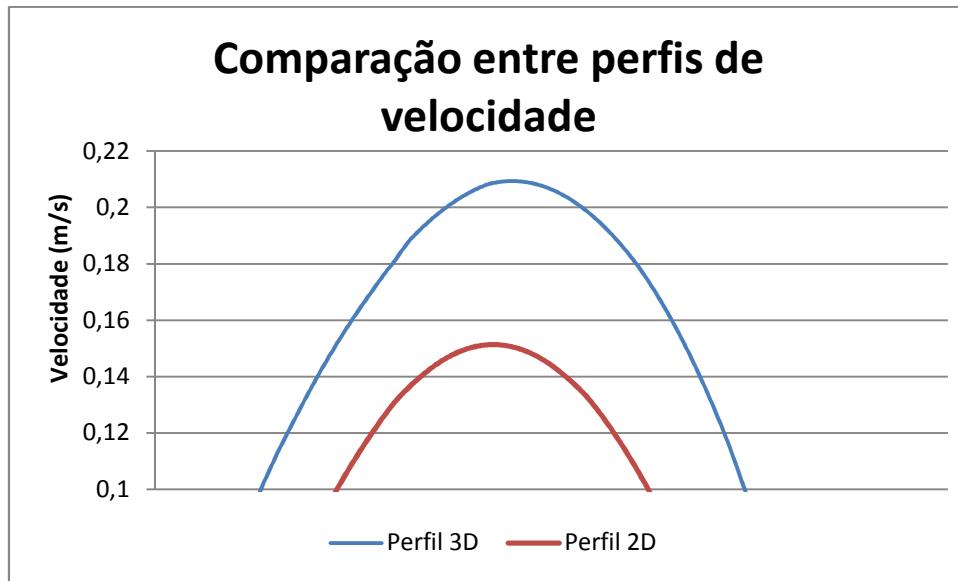
Gráfico 7: Comparação das malhas tridimensionais - perfil de conversão do metano

Tentou-se também realizar uma comparação com uma malha de aproximadamente 40.000 elementos, no entanto, devido a limitações computacionais, o tempo de solução aumentou muito, não conseguindo convergir, mesmo após passado um tempo de 6 horas. Por isso, decidiu-se utilizar um número de elementos em torno de 21.000, semelhante a MT-3 para os estudos posteriores.

#### 7.1.5. *Comparação entre conversões das geometrias 2D e 3D*

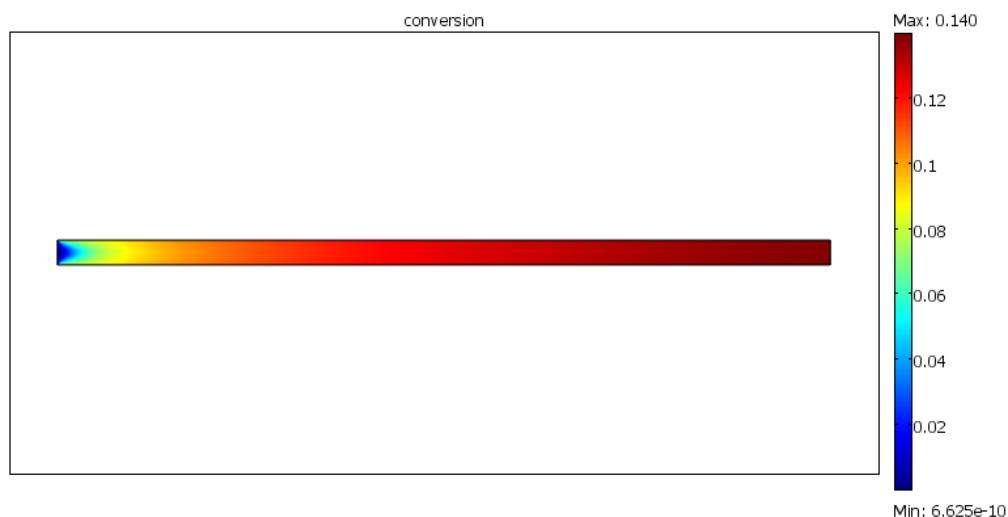
Notou-se que as conversões de metano encontradas nas geometrias 2D e 3D são distintas. A fim de melhor entender tal situação, buscou-se avaliar o que poderia influenciar nos valores de conversão de metano ao fim do canal. Para realizar estas análises, usou-se a malha M2.

Avaliou-se primeiramente o perfil de escoamento no final do canal. Para a estrutura tridimensional, tomou-se uma linha de uma seção localizada no fim do canal; para a geometria bidimensional considerou-se o perfil de escoamento no fim canal. O Gráfico 8 mostra a diferença entre esses perfis. Para a geometria 2D, a velocidade máxima atingida é 0,157 m/s e a média é 0,082m/s. Já para o perfil da seção do canal 3D, a velocidade máxima é 0,209 m/s e velocidade média 0,140 m/s.



**Gráfico 8:Comparação de perfil de velocidade em 2D e 3D**

Percebe-se que no estudo em que a velocidade média do fluido é maior, ocorre menor conversão de metano no interior do canal. Para verificar se a velocidade possui tal efeito sobre a conversão, simulou-se na geometria 3D uma velocidade de entrada de 0,4 m/s e avaliou-se sua conversão de metano. A Figura 27 mostra que a fração molar de CH<sub>4</sub> atingida no canal é de 14,0% - menor que a conversão de metano atingida com velocidade de entrada de 0,1 m/s. Para as simulações posteriores, vamos utilizar uma velocidade de 0,1 m/s.



**Figura 27: Conversão de metano na seção de geometria 3D**

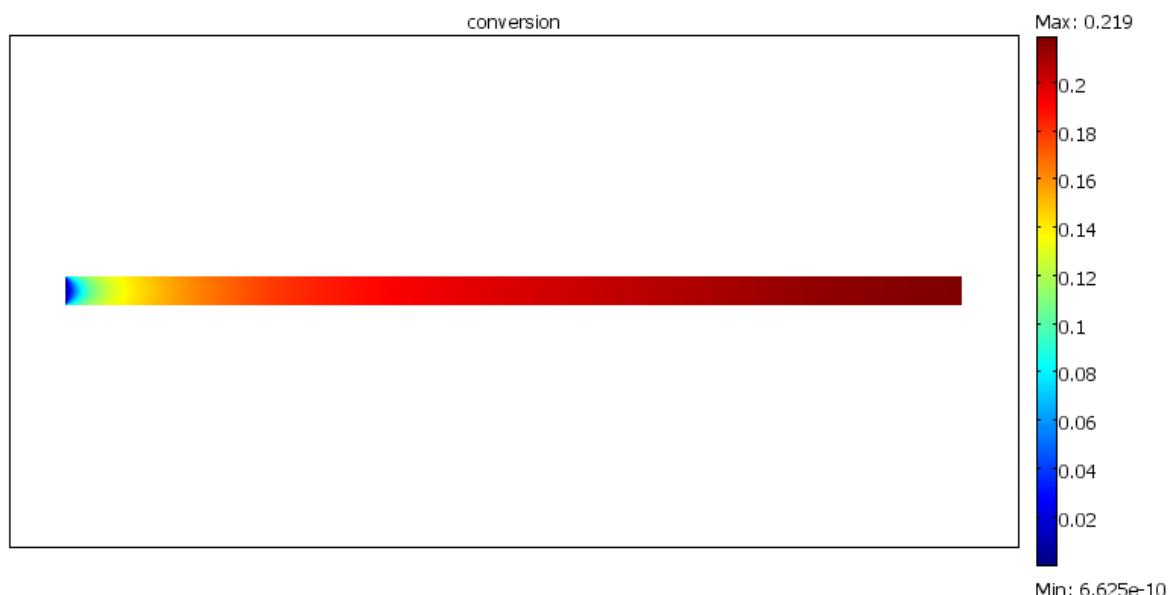
### 7.1.6. *Estudo da influência do catalisador*

Usando malhas de aproximadamente 21.000, estudou-se a influência do catalisador na conversão do metano e produção de hidrogênio. Nesta etapa, foram consideradas as quantidades de catalisador na parede do canal de 0,2%; 0,4% e 0,6% do volume do canal, o que equivale a uma quantidade de 1X, 2X e 3X mais da massa inicialmente empregada. Estas foram nomeadas de geometrias C1, C2 e C3, respectivamente:

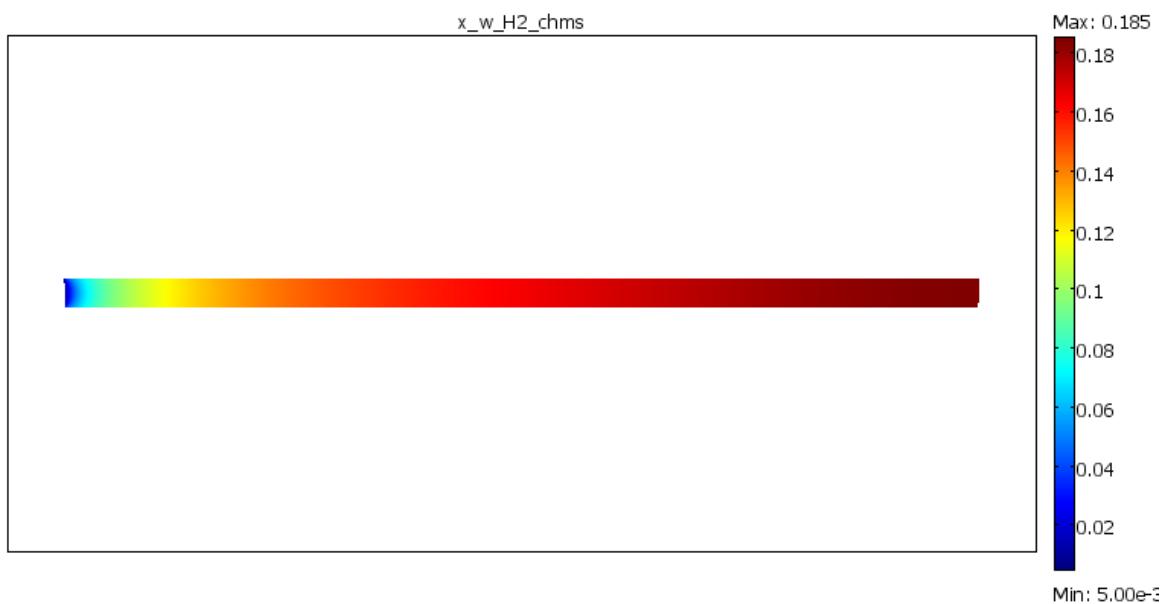
**Tabela 14: Influência do catalisador na conversão de CH<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>**

Massa de catalisador	Conversão de CH <sub>4</sub>	Fração molar de H <sub>2</sub>	Nº elementos da malha
1,0x -C1	21,9%	0,185	21899
2,0x -C2	24,3%	0,205	20842
3,0x -C3	25,7%	0,216	20356

Para as distintas quantidades de catalisador, percebe-se que há diminuição do volume útil por onde passará o fluido. Os volumes são 99,8% (C1), 99,6%(C2) e 99,4%(C3) do volume inicial do canal. A Figura 28 e a Figura 29 ilustram uma seção ao longo do canal para a conversão de metano e fração molar de H<sub>2</sub>, da geometria C1.



**Figura 28: Conversão de metano em seção de canal com 0,2% de catalisador**



**Figura 29: Fração molar de H<sub>2</sub> ao longo de seção do canal**

De acordo com a Tabela 14, percebe-se que apesar do aumento de 3X da quantidade inicial de catalisador, percebe-se que a conversão de metano passa de 21,9% para 25,7% ao fim do canal, um aumento percentual de 17,4%, já o número de mols de H<sub>2</sub> aumenta em 18,3%. Para comparar tais valores tirou-se a média dos pontos de conversão de uma seção no fim da canal.

#### 7.1.7. *Estudo das concentrações iniciais da alimentação do canal*

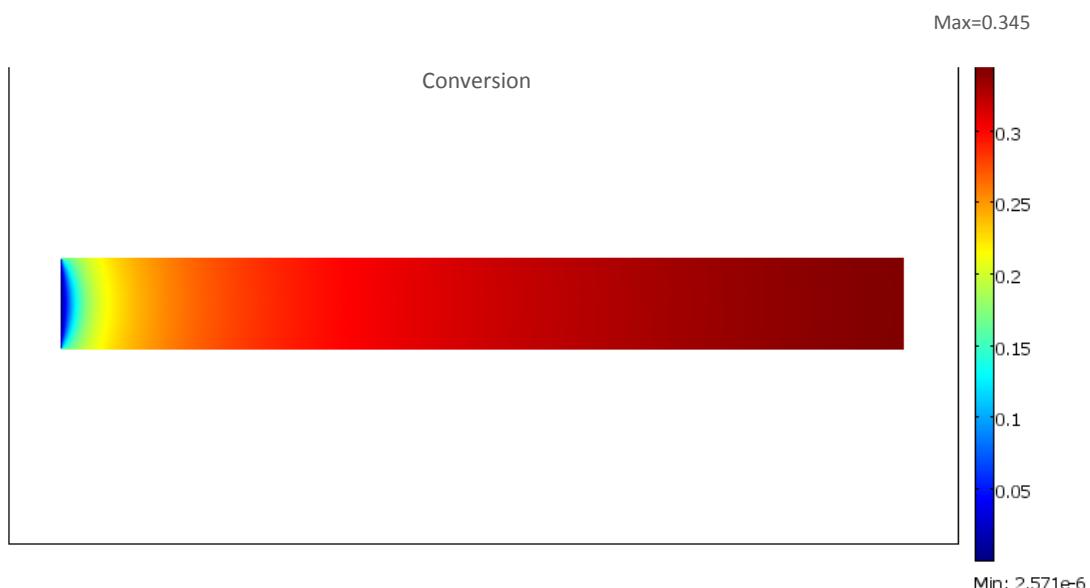
Nesta parte do trabalho, realizou-se primeiramente uma análise da proporção de entrada dos reagentes, mantendo-se constante as frações molares dos componentes CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub> e o fluxo molar total (4,63e-7 moles.s<sup>-1</sup>) na entrada. A Tabela 15 mostra a fração molar dos componentes de entrada no canal. Considerou-se para tais simulações um canal de catalisador depositado na parede com massa de 4,29299E-05g – equivalente a geometria C1 - e uma temperatura do catalisador constante de 823 K.

**Tabela 15: Fração molar de entrada para diferentes proporções de água metano**

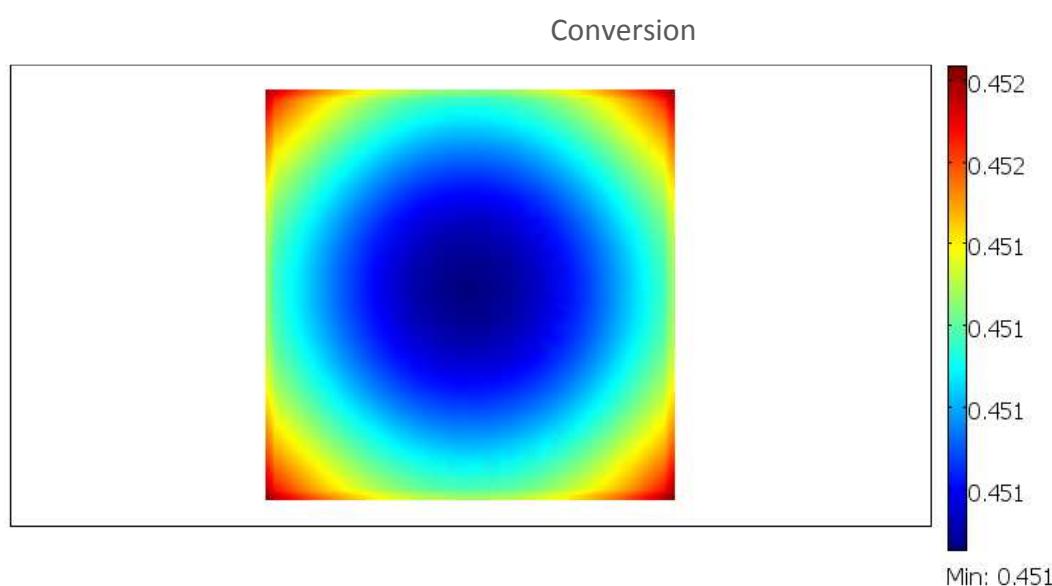
Componente	1:1	2:1	3:1
Fração molar			
CH <sub>4</sub>	0,493	0,328	0,246
H <sub>2</sub> O	0,493	0,657	0,734

<b>CO</b>	0,005	0,005	0,005
<b>CO<sub>2</sub></b>	0,005	0,005	0,005
<b>H<sub>2</sub></b>	0,005	0,005	0,005

A Figura 30 ilustra a conversão de metano de uma seção retirada ao longo do canal para uma proporção de entrada de 2:1 de água:metano, notou-se ao fim deste uma conversão máxima de 34,5%.



**Figura 30:** Seção ao longo do canal 3D com conversão de metano, proporção 2:1 água:metano



**Figura 31:** Seção com conversão de metano no fim do canal, proporção 3:1 água: metano

A Figura 31 mostra uma seção ao fim do canal, para condições de alimentação de 3:1 de entrada de água:metano. Notou-se que a conversão de metano atingida neste estudo chegou a 45,1%.

Devido ao efeito difusivo dos gases, não se conseguiu perceber significativamente na Figura 31 o quanto a conversão de metano varia em diferentes posições da seção do canal; para verificar tal situação, foram tomadas linhas em 2 diferentes posições desta seção. O Gráfico 9 mostra a conversão de metano nestas ordenadas; a **Erro! Fonte de referência não encontrada.** mostra onde foram tiradas a linhas na seção do canal.

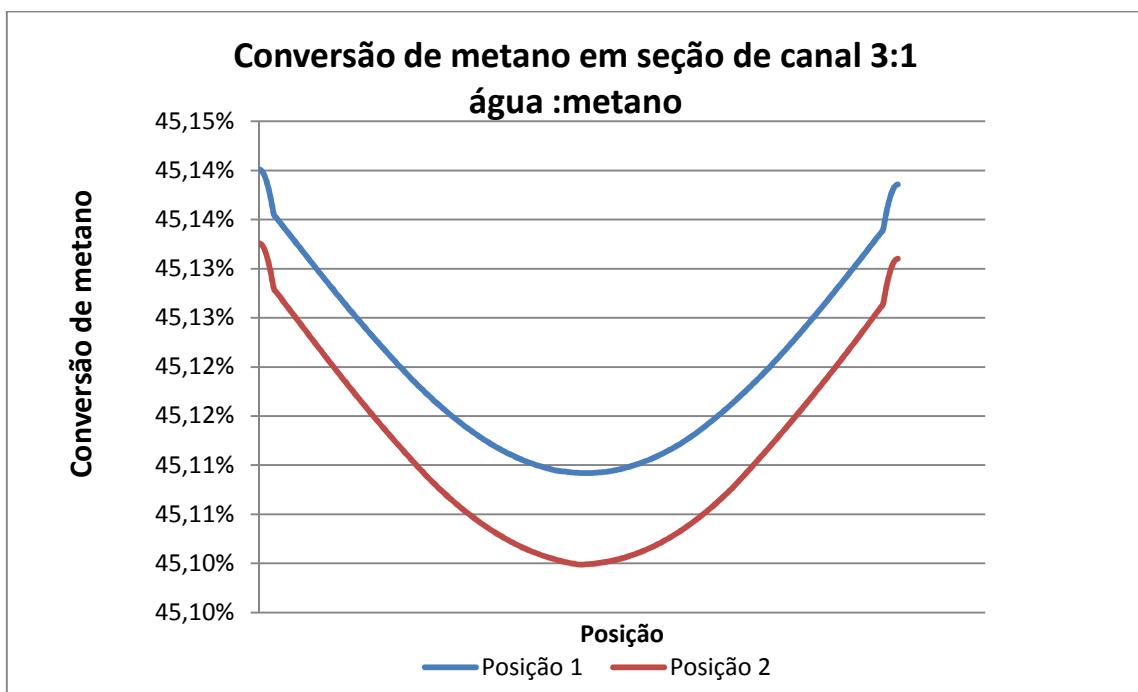
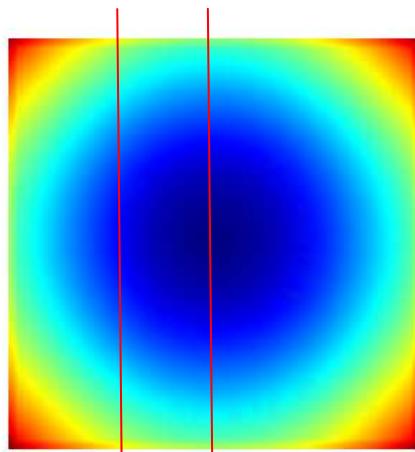


Gráfico 9: Conversão de metano no em posições distintas

### Posição 1 Posição 2



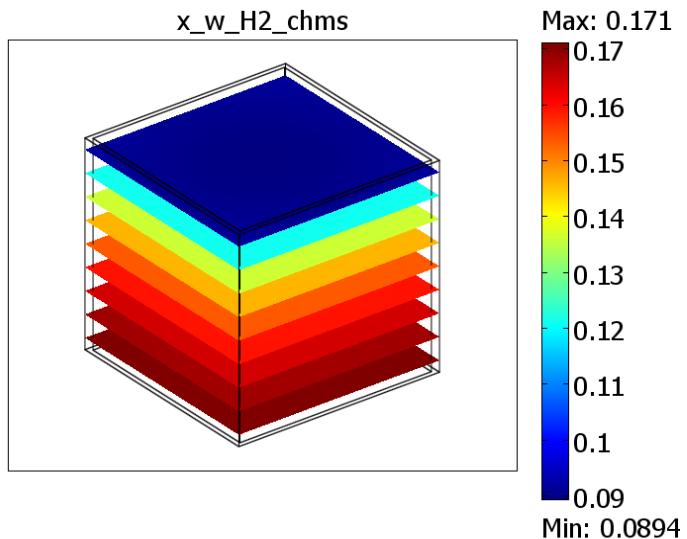
**Figura 32:** Seção do canal 3D com posições para tomada de dados

**Tabela 16:** Conversão de metano, fração molares de H<sub>2</sub> e CO por proporção água:metano

Proporção água : metano	Fração molar de CH <sub>4</sub>	Fração molar de H <sub>2</sub>	Fração molar de CO
1:1	18,5%	0.179	0.113
2:1	34,5%	0.185	0.109
3:1	45,2%	0.171	0.104

Percebe-se que a medida que aumenta-se a proporção de água:metano, aumenta-se o consumo do metano. A fração molar de H<sub>2</sub> na saída do aumentou quando se utilizou a proporção de 2:1 metano:água, no entanto esta diminuiu quando utilizou-se a proporção de 3:1. Para o CO, nota-se uma diminuição de sua fração molar na saída com o aumento da proporção de alimentação de água:metano. Para justificar tais efeitos, acredita-se que apesar do maior proporção de água:metano aumentar o consumo de metano na reação, o excesso de água acaba por favorecer a reação de vapor (consumindo CO).

A Figura 33 mostra a fração molar de H<sub>2</sub> ao longo do canal. Nesta figura a escala no eixo z foi diminuída para melhor visualizar as diferentes frações molares ao longo do canal.



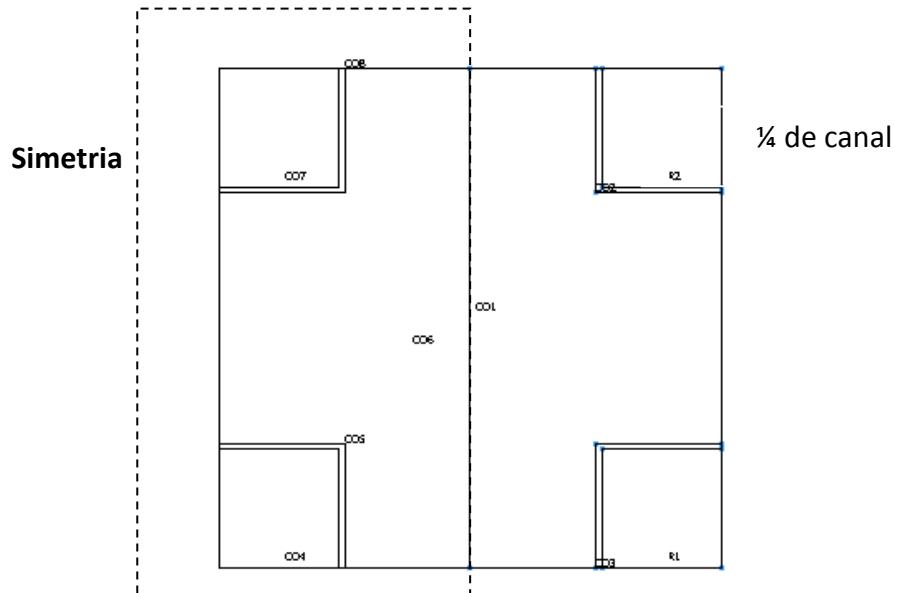
**Figura 33: Fração molar de H<sub>2</sub> ao longo do canal, proporção 3:1 água:metano**

#### 7.1.8. *Estudo de uma estrutura de quatro canais*

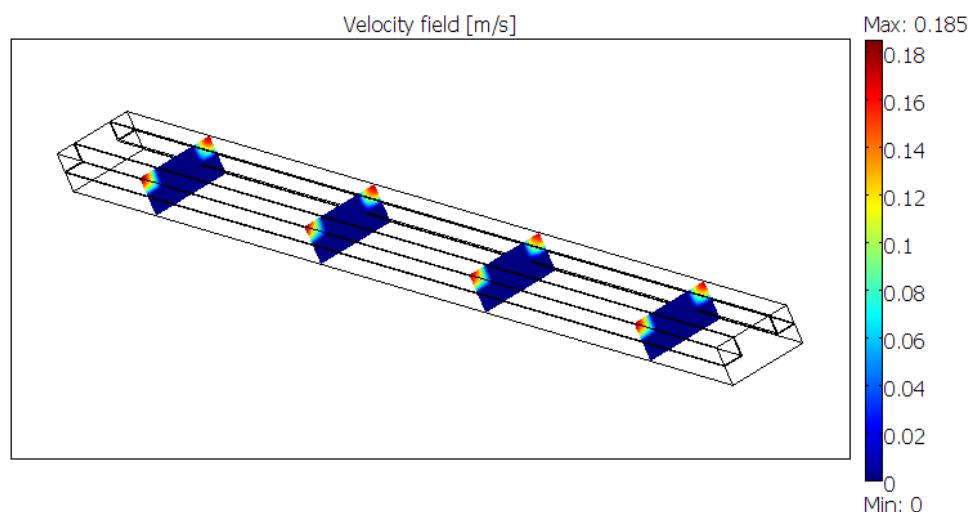
Neste estudo, considerou-se uma estrutura de quatro microcanais (E4), a fim de melhor avaliar a troca térmica e o impacto deste na reação dentro dos micros canais. Em dois canais da estrutura estão acontecendo as reações dadas anteriormente; em outros dois canais escoa-se ar ligeiramente aquecido a 750K na entrada.

A estrutura é feita de alumina e contém uma camada de níquel nos canais em que ocorrem as reações. Considerou-se que a estrutura de alumina está aquecida e possui uma temperatura de parede de 823K.

Para realizar as simulações sem aumento demasiado do tempo computacional, utilizou-se uma estrutura com 2 canais e aplicou-se condição de simetria nas condições de contorno. A Figura 34 mostra a seção da geometria criada (extrudada em z a uma distância de 13,66mm); são considerados os 2 canais da direita, com ¼ do volume do inicial, a parte esquerda mostra a simetria da estrutura. Os canais possuem uma área de entrada de 0,21x0,21mm. O catalisador possui espessura de 0,1 mm.

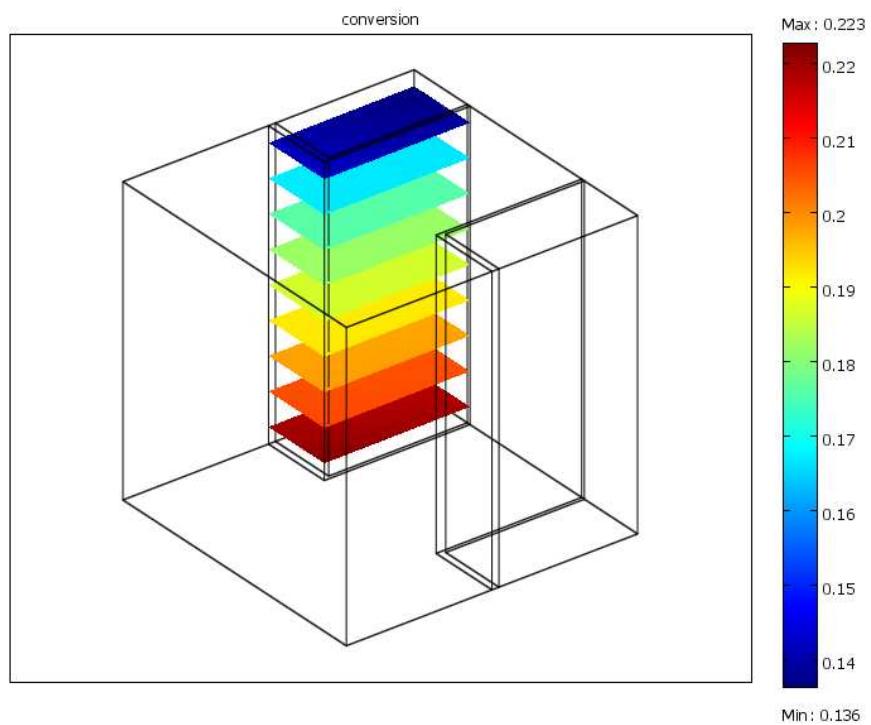


**Figura 34: Seção de geometria de 4 canais**



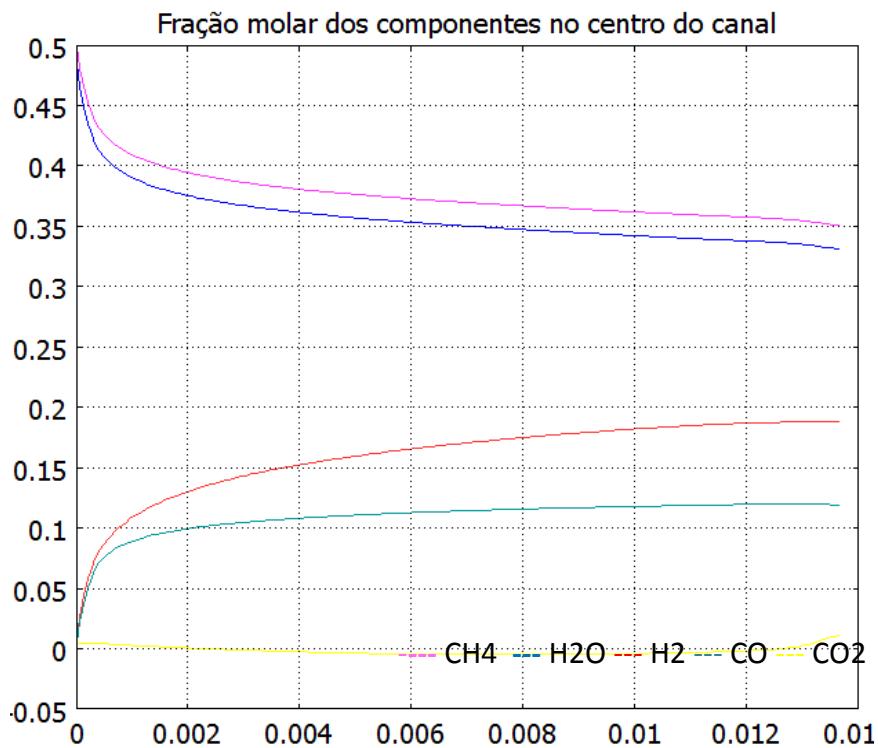
**Figura 35:Seções com campo de velocidade em estrutura C4**

A Figura 35 mostra o campo de velocidade na estrutura C4. Nota-se que no centro dos canais ocorre a velocidade máxima dos fluidos (ar e mistura de gases de reação), esta



**Figura 36: Conversão de metano estrutura de 4 canais**

Nota-se que na Figura 36 a conversão de metano varia ao longo do canal; no entanto percebe-se que uma parte significativa desta conversão (13,6%) já ocorre próxima a entrada. A conversão encontrada máxima de uma seção de canal é de 25,2%.



**Figura 37: Fração molar no centro do canal**

A Figura 37 mostra a fração molar dos componentes no centro do canal. Pode-se observar o consumo de água e metano, à medida que forma-se o H<sub>2</sub>, CO e CO<sub>2</sub>.

## 8. Conclusão

Nas análises preliminares, concluímos que menores velocidades de entrada no canal resultam em uma distribuição de temperatura mais uniforme no canal, este atingindo mais rapidamente a temperatura de parede.

Para a geometria bidimensional, concluímos que a MB-2 apresentou-se adequada para realizar as análises em 2D. Para os estudos de temperaturas distintas, conclui-se que maiores temperaturas aumentam a conversão de metano no canal. O campo de velocidade mostrou-se desenvolvido já próximo ao início do canal, mantendo-se assim até a saída deste.

Para os estudos tridimensionais, a malha MT-2 também mostrou-se adequada para realizar as simulações; as variações na massa de catalisador mostraram que aumenta-se a conversão de metano em maiores quantidades de catalisador.

Quando utilizadas diferentes proporções de água:metano na alimentação notou-se que quanto maior esta proporção, aumenta-se o consumo de metano; a fração molar de CO diminuiu.

## 9. Bibliografia

1. Becht, S., Franke R., Gißelmann, A., Hahn, H.; An industrial view of process intensification; *Chemical Engineering and Processing* 48, 329–332; 2009;
2. Charpentier, J.C.; Process Intensification by miniaturization; *Chemical Engineering Technology* –28, nº 3; 2005;
3. Charpentier, J. C. In the frame of globalization and sustainability, process intensification, a path to the future of chemical and process engineering molecules into money). *Chemical Engineering Journal*, v. 134, pp. 84 - 92, 2007;
4. Chunsche, C., Yong, W., Robert, T.R. Heterogeneous reactor model for steam reforming of methane in microchannel reactor with microstructured catalysts. *Catal. Today* 110, 92-97, 2005;
5. Etchells, J. C.; Process Intensification Safety Pros and Cons; *Trans IChemE*, 83(B2): 85–89; 2005;
6. Görke, O., Pfeifer, P., Schubert, K.; Kinetic study of ethanol reforming in a micro reactor; *Applied catalysis A*: 232-24; 2009;
7. Horny, C.; Renken, A.; Kiwi-Minsker, L.; Compact string reactor for autothermal hydrogen production, *Science Direct, Catalysis Today*, vol. 120, pp.45-53, 2007;
8. Incropera, F. ,P., DeWitt, D. P., Fundamentos de Transferência de Calor e de Massa, 5º Edição, Editora LTC, 2002;
9. Kessler, P., Martin, Introdução à Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD), Mini-curso ministrado na III SEQEP da USP pela empresa ESSS, 2008;
10. Kockmann, N., Transport Phenomena in Micro Process Engineering. Springer, Germany, 2008.
11. Kolb, G., Schürer, J. Tiemann, D., Wichert, M., Zapf, R., Hessel, V., Löwe, H., Fuel processing in integrated micro-structured heat-exchanger reactors. *J. Power Sour.* 171 (1), 198-204. 2007;
12. Patil, R., Patnaik, A., Ganguly, S., Patwardhan A., Effect of structural thermal and low parameters on steam reforming of methane in a catalytic microreactor, *Chemical Engineering Research and Design* 89, 2159-2167. 2011;

13. Pfeifer, P., Bohn, L., Görke, O., Haas-Sanro, K., Schubert, K.; Microstructured Components for Hydrogen Production from Various Hydrocarbons; Chemical Engineering Technology - 28, n° 4; 2005.
14. Richard, R., texto de aula sobre Metodo dos Elementos Finitos, UNICAMP(Engenharia Agrícola).
15. Teixeira, A. C.S., Estudo experimental E modelagem matemática do processo de sinterização, Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 1998.
16. Tonkovich, A. L. Y.; Zilka, J. L.; Powel, M. R.; Call, C. J. The Catalytic Partial Oxidation of Methane in a Microchannel Chemical Reactor, Pacific Northwest National Laboratory; AIChE , Spring National Meeting, New Orleans. PNNL-SA-29748 , 1998;
17. Xu, J., Froment, G., Methane Steam Reforming, Methanationand Water-Gas Shift: 1. Intrinsic Kinetics, AiChe Journal, Vol. 35, No. 1, 1989;
18. Zhai, X., Ding, S., Cheng, Y., Jin, Y., Cheng, Y. CFD simulation with detailed chemistry of steam reforming of methane for hydrogen production in a integrated micro-reactor. International Journal of Hydrogen Energy 35 (5383-5392), 2010.