



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MODELOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE DUAS ROTAS: REATOR A MEMBRANA E ELETROLISADORES PEM - UMA INTRODUÇÃO

Isaac Enos da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Vanja Maria de França Bezerra

**Natal/RN
Agosto/2024**

Isaac Enos da Silva

**MODELOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE
DUAS ROTAS: REATOR A MEMBRANA E ELETROLISADORES PEM
- UMA INTRODUÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito necessário para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, sob a orientação do Profa. Dra. Vanja Maria de França Bezerra.

**Natal/RN
Agosto/2024**

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Silva, Isaac Enos da.

Modelos para produção de hidrogênio a partir de duas rotas: reator a membrana e eletrolisadores PEM - uma introdução / Isaac Enos da Silva. - 2024.

74f.: il.

Trabalho de Conclusão de Curso - TCC (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Curso de Graduação em Engenharia Química, Natal, 2024.

Orientação: Profa. Dra. Vanja Maria de França Bezerra.

1. Modelagem - TCC. 2. Hidrogênio- TCC. 3. Simulação- TCC. I. Bezerra, Vanja Maria de França. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 66.0

**MODELOS PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO A PARTIR DE
DUAS ROTAS: REATOR A MEMBRANA E ELETROLISADORES PEM
- UMA INTRODUÇÃO**

Isaac Enos da Silva

Este trabalho foi avaliado como adequado para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química e aprovado pela banca examinadora:

Profa. Dra. Vanja Maria de França Bezerra - Orientadora
Universidade Federal do Rio Grande Do Norte (UFRN)

Prof. Dr. André Luis Lopes Moriyama - Membro interno
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Prof. Dr. Everaldo Silvino dos Santos - Membro interno
Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN)

Agradecimentos

Ao Senhor Deus, por nos conceder o dom da vida, força, saúde e coragem para não desistirmos dos nossos objetivos.

Aos meus familiares, e principalmente aos meus pais, pelo apoio e contribuição no que concerne ao meu desenvolvimento pessoal e acadêmico, sobretudo, porque sem o auxílio financeiro e a compreensão dos mesmos seria impossível transformar esse sonho em realidade.

A todos os professores da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) que colaboraram e construíram bases sólidas no meu desenvolvimento e aprendizagem para o crescimento profissional. Em especial, à minha orientadora, Professora Vanja Maria, e aos meus colegas de turma, isto é, as novas e duradouras amizades, feitas no decorrer desses anos do curso.

Enfim, a todos aqueles que acreditaram e deram-me forças e estímulo para dar prosseguimento ao curso e obter sucesso.

SILVA, Isaac Enos da – **Modelos para produção de hidrogênio a partir de duas rotas: reator a membrana e eletrolisadores PEM - uma introdução.** Trabalho de conclusão de curso, Departamento de Engenharia Química, Área de concentração: Engenharia Química, Natal, Brasil, 2024.

Orientador: Profa. Dra. Vanja Maria de França Bezerra

Resumo: O hidrogênio destaca-se como um vetor energético promissor devido à sua versatilidade e abundância, especialmente em um cenário de crescente demanda por fontes de energia sustentáveis. Reatores a membrana, dispositivos inovadores que utilizam membranas para separar produtos e reagentes durante reações químicas, mostram-se eficientes na melhoria da conversão de processos. A produção de hidrogênio verde por eletrólise, utilizando eletrolisadores PEM, surge como uma solução limpa e relevante para a redução das emissões de gases de efeito estufa. Este trabalho foca na análise da produção de hidrogênio por meio de reatores de membrana e eletrolisadores PEM, empregando a linguagem de programação Python e um simulador de processos químicos. A modelagem e a simulação realizadas consideraram variáveis operacionais como temperatura, pressão e vazão dos reagentes, com o modelo sendo validado a partir de dados experimentais disponíveis na literatura. Os resultados indicaram que, no estudo de caso 1, a conversão de metano (CH_4) em um reator de membrana variou com a temperatura, pressão e espessura da membrana. A 350°C , a conversão foi baixa, não ultrapassando 3,5%. A 500°C , aumentou para até 60% a 30 bar. A 750°C , a conversão atingiu quase 100%, com o impacto da pressão se tornando menos relevante. Membranas finas ($6\ \mu\text{m}$) favoreceram maior conversão em condições menos exigentes, enquanto membranas espessas ($30\ \mu\text{m}$) resultaram em menor eficiência. No estudo de caso 2, os reatores de membrana mostraram alta eficiência na conversão de metano, especialmente sob altas pressões. No estudo de caso 3, foi analisada a produção de hidrogênio com eletrolisadores PEM alimentados por energia solar. O sistema operou durante 13 horas, com uma taxa de produção de 1,5 microgramas por segundo e uma pressão de 890 kPa (8,9 bar). A pureza do hidrogênio produzido foi elevada, com frações molares de hidrogênio ($z[\text{H}_2]$, $y[\text{H}_2]$, $x[\text{H}_2]$) iguais a 1, sem a presença de oxigênio ou vapor d'água. Esses resultados, coerentes com a literatura existente, reforçam a eficácia dos reatores de membrana e dos eletrolisadores PEM, destacando a importância da otimização das condições operacionais para maximizar tanto a conversão do gás natural quanto a produção sustentável de energia.

Palavras-Chave: Modelagem, hidrogênio, simulação, H_2 , membrana, python, simuladores, eletrolisador.

SILVA, Isaac Enos da – **Models for Hydrogen Production from Two Routes: Membrane Reactors and PEM Electrolyzers - An Introduction.** Final Coursework, UFRN, Department of Chemical Engineering. Area of concentration: Chemical engineering, Natal, Brazil, 2024.

Advisor: Profa. Dra. Vanja Maria de França Bezerra

Abstract: Hydrogen stands out as a promising energy vector due to its versatility and abundance, especially in a scenario of increasing demand for sustainable energy sources. Membrane reactors, innovative devices that use membranes to separate products and reactants during chemical reactions, have proven efficient in improving process conversion. The production of green hydrogen through electrolysis, using PEM electrolyzers, emerges as a clean and relevant solution for reducing greenhouse gas emissions. This work focuses on analyzing hydrogen production through membrane reactors and PEM electrolyzers, employing the Python programming language and a chemical process simulator. The modeling and simulation considered operational variables such as temperature, pressure, and reactant flow rates, with the model being validated based on experimental data available in the literature. The results indicated that, in case study 1, methane (CH_4) conversion in a membrane reactor varied with temperature, pressure, and membrane thickness. At 350°C , conversion was low, not exceeding 3.5%. At 500°C , it increased to up to 60% at 30 bar. At 750°C , conversion reached nearly 100%, with the impact of pressure becoming less relevant. Thin membranes ($6\ \mu\text{m}$) favored higher conversion under less demanding conditions, while thicker membranes ($30\ \mu\text{m}$) resulted in lower efficiency. These results highlight the importance of optimizing operational conditions. In case study 2, membrane reactors showed high efficiency in methane conversion, especially under high pressures. In case study 3, the production of hydrogen using PEM electrolyzers powered by solar energy was analyzed. The system operated for 13 hours, with a production rate of 1.5 micrograms per second and a pressure of 890 kPa (8.9 bar). The purity of the hydrogen produced was high, with molar fractions of hydrogen ($z[\text{H}_2]$, $y[\text{H}_2]$, $x[\text{H}_2]$) equal to 1, with no presence of oxygen or water vapor. These results, consistent with the existing literature, reinforce the effectiveness of membrane reactors and PEM electrolyzers, highlighting the importance of optimizing operational conditions to maximize both natural gas conversion and sustainable energy production.

Keywords: Modeling, hydrogen, simulation, green hydrogen, membrane, Python, simulators, electrolyzer.

Lista de Figuras

Figura 1 - Tecnologias e processos de produção de hidrogênio.....	20
Figura 2 - Tecnologias de produção a partir de fontes fósseis.....	21
Figura 3 - Eficiências típicas de conversão em processos de produção de hidrogênio.....	24
Figura 4 - Esquema do PEM	28
Figura 5 - Esquema do reator de membrana	33
Figura 6 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 350°C, com espessura de membrana de 6 μm e diferentes pressões	44
Figura 7 - Efeito do Comprimento do Reator na Conversão de CH ₄ em Diferentes Pressões e Temperatura de 350°C	45
Figura 8 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 500°C, com espessura de membrana de 6 μm e diferentes pressões	46
Figura 9 - Efeito do Comprimento do Reator na Conversão de CH ₄ em Diferentes Pressões e Temperatura de 500°C	47
Figura 10 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 750°C, com espessura de membrana de 6 μm e diferentes pressões	48
Figura 11 - Efeito do Comprimento do Reator na Conversão de CH ₄ em Diferentes Pressões e Temperatura de 750°C	49
Figura 12 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 350°C, com espessura de membrana de 10 μm e diferentes pressões	50
Figura 13 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 500°C, com espessura de membrana de 10 μm e diferentes pressões	51
Figura 14 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 750°C, com espessura de membrana de 10 μm e diferentes pressões	52
Figura 15 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 350°C, com espessura de membrana de 30 μm e diferentes pressões	53
Figura 16 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 500°C, com espessura de membrana de 30 μm e diferentes pressões	54
Figura 17 - Conversão de CH ₄ ao longo do comprimento do reator a 750°C, com espessura de membrana de 30 μm e diferentes pressões	55
Figura 18 - Fluxograma geral do problema mostrando uma ilustração básica da produção de hidrogênio verde a partir de uma fazenda solar	62

Figura 19 - Produção de H₂ ao longo do tempo 62

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Constantes Cinéticas	34
Tabela 2 - Especificações utilizadas na configuração da fazenda solar	58
Tabela 3 - Especificações utilizadas na configuração do eletrolisador PEM	59
Tabela 4 - Resultados na saída do PEM	60

Lista de Quadros

Quadro 1 - Tipos de hidrogênio	22
---	----

Lista de Siglas

- AVEVA - AVEVA Process Simulation 2024®
- CAPES - Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- CCS - Captura e Armazenamento de Carbono (Carbon Capture and Storage)
- CCUS - Captura, Utilização e Armazenamento de Carbono (Carbon Capture, Utilization, and Storage)
- CSIRO - Conselho de Pesquisa Científica e Industrial (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation)
- EPE - Empresa de Pesquisa Energética
- IEA - International Energy Agency
- MATLAB - Matrix Laboratory
- MR - Membrane Reactor
- PBR - Reator Packed Bed
- PEM - Membrana Trocadora de Prótons (Proton Exchange Membrane)
- PNNL - Pacific Northwest National Laboratory

Nomenclatura

- CO₂ - Dióxido de Carbono
- H₂ - Hidrogênio
- NH₃ - Amoníaco
- H₂O - Água
- CO - Monóxido de Carbono
- O₂ - Oxigênio
- KOH - Hidróxido de Potássio
- NaOH - Hidróxido de Sódio
- H⁺ - Próton
- DC - Corrente Contínua
- CH₄ - Metano
- AC - Corrente Alternada
- Re - Número de Reynolds
- Pr - Número de Prandtl
- ODEs - Equações Diferenciais Ordinárias (Ordinary Differential Equations)
- P_p - Pressão no lado do permeado da membrana
- R - Constante dos Gases
- k₀ - Constante Cinética Inicial
- E - Energia de Ativação
- η - Eficiência
- D_p - Diâmetro da Partícula (Particle Diameter)
- G_x - Taxa de Fluxo Mássico Específico (Specific Mass Flow Rate)
- λ_i - Condutividade Térmica da Espécie i (Thermal Conductivity of Species i)
- λ_{ef} - Condutividade Térmica Radial Efetiva (Effective Radial Thermal Conductivity)
- T_{reac} - Temperatura de Reação (Reaction Temperature)
- T_{parede} - Temperatura da Parede (Wall Temperature)
- P_{ano} - Pressão no Ânodo
- P_{cat} - Pressão no Cátodo
- J - Densidade de Corrente
- V_{cel} - Voltagem da Célula

Sumário

Capítulo 1: Introdução e objetivos.....	15
1. Introdução	15
1.1 Objetivo geral	18
1.2 Objetivos específicos	18
Capítulo 2: Revisão bibliográfica.....	19
2.1 Hidrogênio	19
2.2 Meios de Produção	20
2.3 Tipos de Hidrogênio	22
2.3.1 - O hidrogênio cinza e a reforma a vapor	25
2.3.2 - O hidrogênio verde através da eletrólise	26
Capítulo 3: Metodologia	30
3. Materiais e métodos.....	30
Capítulo 4: Análise dos estudos de caso 1, 2 e 3.....	33
4.1 Caso 1: Produção de hidrogênio através de um reator a membrana a partir de um modelo unidimensional isotérmico em estado estacionário	33
4.2 Caso 2: Produção de hidrogênio através de um reator a membrana a partir de um modelo unidimensional não-isotérmico em estado estacionário	39
4.3 Caso 3: Introdução a produção de hidrogênio a partir da eletrólise com membrana de troca de prótons	42
Capítulo 5: Resultados e discussão.....	44
5.1 Resultados do estudo de caso 1	44
5.2 Resultados do estudo de caso 2	57
5.3 Resultados do estudo de caso 3	58
Capítulo 6: Conclusões.....	64
Referências	67
Apêndices	71
Apêndice A	71

Capítulo 1: Introdução e objetivos

1. Introdução

A necessidade de energia está em constante crescimento, mas há considerações ambientais e os combustíveis fósseis estão a esgotar-se. Tudo isto tem levado à busca constante por fontes alternativas – e sustentáveis – de energia. A matriz energética global, em grande parte dependente de combustíveis fósseis como o petróleo, o carvão e o gás natural, está repleta de grandes desafios, incluindo as emissões de gases com efeito de estufa, a poluição atmosférica que piora a urbanidade, bem como o esgotamento das reservas naturais. De acordo com Bezerra (2021), em resposta a estes fatores, a comunidade científica e industrial tem buscado soluções que possam mitigar os impactos ambientais e assegurar a continuidade do fornecimento energético. Entre as alternativas emergentes, o hidrogênio verde destaca-se como um vetor energético promissor.

O hidrogênio pode ser produzido de diversas formas, por exemplo, a partir da água, por eletrólise, por hidrocarbonetos ou a partir da reforma catalítica. Para simular alguma dessas formas, os simuladores de processo podem sintetizar rotas distintas de produção de hidrogênio, seja, por exemplo, pela reforma a vapor ou pela produção de hidrogênio com baixa emissão de carbono. O hidrogênio verde, produzido por meio da eletrólise da água utilizando fontes de energia renováveis, destaca-se como uma alternativa promissora por suas propriedades sustentáveis e seu potencial de minimizar as emissões de gases de efeito estufa. A reforma a vapor do hidrogênio, uma das técnicas mais utilizadas na indústria, envolve a reação do vapor d'água com hidrocarbonetos para produzir hidrogênio, sendo crucial para avaliar suas limitações e possibilidades de otimização.

A maior parte do hidrogênio produzido em todo o mundo provém do refino de petróleo ou da produção química através da reforma a vapor e embora seja economicamente viável, é globalmente endotérmica, o que significa que a absorção de calor é essencial para que a reação ocorra; assim, nem todo metano pode ser convertido em hidrogênio devido a limitações de equilíbrio termodinâmico. Segundo Olateju et al. (2017), as altas temperaturas — necessárias para a produção ideal de hidrogênio — conduzem a elevados custos de energia, além do

aumento das emissões de dióxido de carbono. Segundo a IEA (2022), estima-se que o custo do hidrogênio cinza produzido no Brasil seja na faixa de US\$1,00 kg H₂.

Para superar as limitações impostas pelo equilíbrio termodinâmico, tem sido sugerida a utilização de reatores à membrana. Esses reatores são projetados para remover seletivamente o hidrogênio produzido durante a reação de reforma a vapor. De acordo com Coronas e Santamaria (1999), membrana é uma barreira semipermeável, sendo seletiva somente a algumas moléculas e impõe resistência à permeação aos demais componentes. A membrana permite a passagem do hidrogênio, mas é impermeável a outros gases, como dióxido de carbono e monóxido de carbono. Ao remover continuamente o hidrogênio do meio reacional, o equilíbrio muda, permitindo maior conversão de metano em temperaturas mais baixas. Portanto, durante a reação de reforma, pode-se considerar que apenas o hidrogênio permeia a membrana, alterando assim o equilíbrio termodinâmico e aumentando a taxa de conversão do metano.

A modelagem computacional se torna uma ferramenta crucial na jornada para a produção sustentável de hidrogênio. Através da simulação de diferentes cenários e configurações, pode-se estudar diversos aspectos dos reatores de membrana e híbridos, aprimorando seu desempenho, reduzindo custos e até ampliando a produção de hidrogênio verde.

Nesse contexto, o Python se mostra uma linguagem amplamente utilizada em ciência e engenharia e se tornou uma ferramenta poderosa para implementação de modelos computacionais na produção de hidrogênio pois é uma linguagem de programação de alto nível e tem emergido como uma ótima opção devido à sua facilidade de uso, boa eficiência e biblioteca de ferramentas científicas específicas (LABAKI, 2011). Através das ferramentas citadas, como a linguagem Python e um simulador de processos químicos, pode-se desenvolver e calibrar modelos computacionais precisos que reproduzem o comportamento dos reatores de membrana e então utilizar estes modelos para explorar diferentes cenários operacionais, identificar estratégias de otimização e tomar decisões informadas para maximizar a eficiência e a sustentabilidade da produção de hidrogênio.

Além disso, o uso de simuladores de processos é crucial para modelar e otimizar a produção de hidrogênio verde, permitindo análises detalhadas e precisas de diferentes cenários operacionais. Neste contexto, utilizando um simulador de processos químicos, é apresentado o estudo de um sistema eletrolisador de membrana trocadora de prótons (PEM) alimentado por uma fazenda solar. O simulador integra diversos componentes do sistema como inversores,

transformadores e retificadores, além de possibilitar a configuração dos principais parâmetros operacionais como pressão no ânodo e cátodo, temperatura operacional, densidade de corrente e voltagem da célula. A capacidade de simular o comportamento do sistema usando energia solar pode fornecer insights sobre mudanças na produção de hidrogênio para identificar estratégias para maximizar a eficiência do processo.

A simulação de problemas relacionados à produção de hidrogênio, como a reforma a vapor do metano e a eletrólise da água, é uma ferramenta essencial para a compreensão e otimização desses processos. Usando simuladores de processo e programação, engenheiros e pesquisadores podem modelar e analisar sistemas complexos de reação e transporte, permitindo a avaliação detalhada de vários parâmetros operacionais sem a necessidade de experimentos físicos caros e demorados. Esses simuladores, incluindo o AVEVA Process Simulation 2024®, permitem a criação de modelos detalhados, incluindo cinética química, equilíbrio termodinâmico, transferência de calor e massa e dinâmica de fluidos. Além de otimizar as configurações do reator e as taxas de fluxo de entrada e saída, esses modelos podem ser usados para prever o comportamento do sistema sob diferentes condições operacionais, como mudanças na temperatura, pressão e composição dos reagentes.

A programação, principalmente em linguagens como Python e MATLAB, permite personalização e automatização de simulações. Através de scripts personalizados é possível realizar análise de parâmetros, otimização e integração de diferentes modelos e dados experimentais. Além disso, técnicas avançadas de programação, como aprendizado de máquina, podem ser incorporadas para identificar padrões complexos e prever o desempenho do sistema com base em grandes conjuntos de dados.

Neste contexto específico, as simulações permitem comparar diferentes configurações, como fluxo cocorrente e contracorrente, além de avaliar o impacto de adsorventes de CO₂ e diferentes tipos de membranas. Isto é fundamental para o desenvolvimento de tecnologias de produção de hidrogênio mais eficientes e sustentáveis, permitindo progressos significativos na economia de baixo carbono.

1.1 Objetivo geral

Apresentar e analisar sob o ponto de vista da modelagem de simulação, a produção de hidrogênio a partir de duas rotas, nomeadamente o reator de membrana, elaborado através da linguagem de programação Python e introduzir o estudo de um eletrolisador PEM, através do simulador de processos químicos.

1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver um modelo através da linguagem de programação Python para simular o funcionamento de um reator de membrana isotérmico.
- Validar o modelo proposto por meio de comparações com dados experimentais disponíveis na literatura ou obtidos por simulações de referência.
- Investigar os efeitos de variáveis operacionais, como temperatura e pressão, no desempenho e na eficiência dos reatores estudados.
- Introduzir e simular através de um simulador de processos químicos a produção de hidrogênio verde através de um eletrolisador PEM.

Capítulo 2: Revisão bibliográfica

2.1 Hidrogênio

O Hidrogênio é o menor e mais leve elemento químico da tabela periódica, composto por apenas um próton e um elétron. Seu símbolo é H. Foi descoberto pelo químico britânico Henry Cavendish em 1766, quando notou um gás inflamável produzido como resultado de reações metal-ácido; Ele identificou a formação de bolhas que queimavam e provocavam explosões com o ar. Lavoisier decidiu nomear esse elemento de hidrogênio, que significa, em grego, formação de água pelo fato de haver formação de água nas explosões (LAMEIRAS, 2019). Trata-se de um gás inflamável, insolúvel em água e com alto poder de difusão por possuir uma densidade menor que o ar (ESTEVÃO, 2008). Devido à sua alta reatividade, desempenha um papel importante em muitos compostos químicos.

No momento, é o nono elemento mais abundante na terra e apesar de não ocorrer naturalmente na sua forma pura, e é ainda um dos menores elementos. No entanto, o seu pequeno tamanho não diminui o seu perigo potencial em comparação com outras substâncias no nosso meio ambiente. O principal desafio reside em descobrir um método seguro para lidar com isso. Devido ao seu caro armazenamento no estado líquido, é necessária uma consideração cuidadosa para o armazenamento do mesmo, conforme Estevão (2008) e Leludak e Haus (2013).

O hidrogênio desempenha um papel vital no mundo de hoje e tem múltiplas aplicações em diferentes setores. Como combustível limpo, pode ser utilizado como combustível renovável para gerar energia sem causar emissões poluentes. Também é fundamental na produção de amônia (NH_3), fertilizantes, plásticos e diversos outros produtos químicos, pois seu uso auxilia no desenvolvimento da indústria e da agricultura. Além disso, também pode ser usado para remover o enxofre do petróleo para produzir combustíveis limpos e com menor impacto ao meio ambiente. Atualmente, a maior parte do hidrogênio é produzida a partir de combustíveis fósseis, o que produz emissões de gases com efeito de estufa. O desenvolvimento de métodos de produção de hidrogênio “verdes” utilizando fontes de energia renováveis, como a energia solar e a eólica, é fundamental para tornar esta fonte de energia mais sustentável.

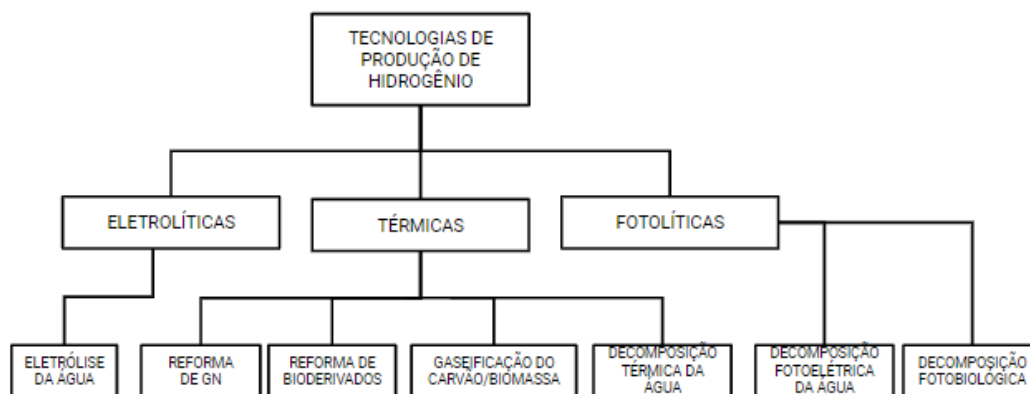
No Brasil, os investimentos para a construção de usinas produtoras de Hidrogênio Verde no Brasil vem crescendo e já somam mais de US\$ 27 bilhões. A maioria destes estão

concentrados próximos aos portos do Pecém, no Ceará, no porto de Suape, em Pernambuco no porto de Açu, no Rio de Janeiro, que também constituem rotas produtivas em ascensão no Brasil (OLIVEIRA, 2022).

2.2 Meios de Produção

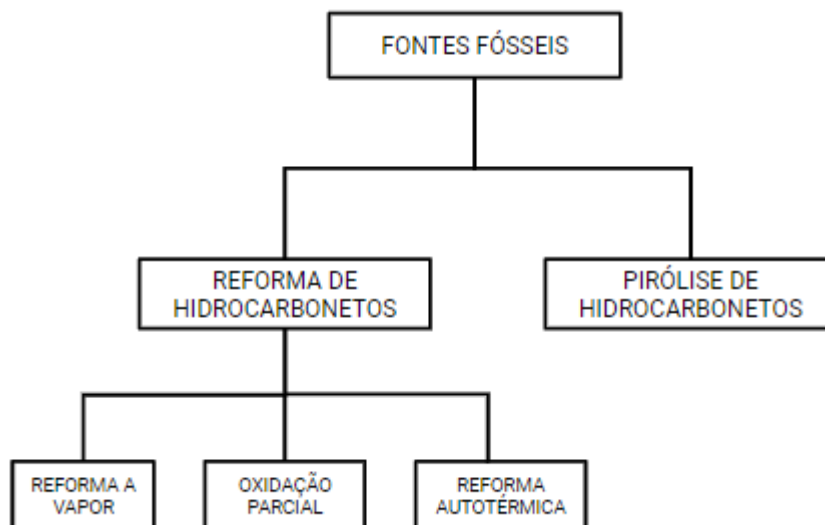
O hidrogênio não é encontrado livremente na natureza e normalmente está sempre associado a outros elementos. Diante disso, não pode ser considerado como fonte de energia primária, mas sim como fonte intermediária, uma vez que para obtê-lo deve ser utilizada energia da fonte primária, ou seja, é apenas um vetor energético (SANTOS, 2004). A melhor forma de produzi-lo acaba dependendo da pureza e da quantidade necessária. As tecnologias existentes devem utilizar fontes de energia como eletricidade, calor e luz para iniciar o processo de produção. O hidrogênio pode ser produzido a partir de diversas fontes de energia importantes, conforme mostrado nas Figura 1 e 2.

Figura 1 - Tecnologias e processos de produção de hidrogênio



Fonte: Adaptado de NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017; NAZIR et al., 2020;
WANNIARACHNICH I et al., 2022

Figura 1 - Tecnologias e processos de produção de hidrogênio



Fonte: Adaptado de KALAMARAS; EFSTATHIOU, 2013; NIKOLAIDIS; POULLIKKAS, 2017.

O método mais utilizado para a produção em larga escala é a reforma a vapor do gás natural, um processo baseado em combustíveis fósseis. Neste método, o metano reage com vapor de água a temperaturas entre 700°C e 850°C, produzindo uma mistura de hidrogênio (H₂) e monóxido de carbono (CO). Apesar de ser o principal processo de obtenção de hidrogênio, a reforma a vapor do gás natural apresenta desvantagens significativas. Segundo Lopes (2009), este método não é ideal para a produção de hidrogênio, pois utiliza uma importante fonte de energia não renovável e emite dióxido de carbono (CO₂) na atmosfera durante o processo, contribuindo para a poluição ambiental e o aquecimento global.

Já o hidrogênio verde é obtido por meio da eletrólise de fontes de energia renováveis. Envolve a decomposição de moléculas de água (H₂O) em oxigênio (O₂) e hidrogênio (H₂). A água usada para eletrólise contém sais e minerais para conduzir eletricidade, dois eletrodos são submersos em água e conectados a uma fonte de energia e uma corrente contínua é aplicada. O hidrogênio se dissocia quando o eletrodo atrai íons com carga oposta para si. Segundo Furlan (2012), trata-se de um processo eletroquímico de divisão da água no qual os produtos finais da reação desencadeada são hidrogênio molecular e oxigênio, dos quais assim é obtido o gás hidrogênio. O resultado deste processo é o chamado hidrogênio verde, uma fonte de energia

limpa pois libera água apenas na forma de vapor e não produz dióxido de carbono (CO₂), ou seja, é 100% sustentável.

De acordo com Souza (2018), o gás natural ainda é a principal fonte utilizada, com cerca de 75% da produção global, seguido pelo carvão, com 23% e cerca de 2%, vem de petróleo, eletricidade ou biomassa.

2.3 Tipos de Hidrogênio

Nos últimos anos, vários países desenvolveram políticas e estratégias para desenvolver novas indústrias de hidrogênio utilizando energias renováveis e captura de carbono. Neste contexto, diferentes caminhos de produção são combinados com diferentes cores e títulos e o hidrogênio pode ser classificado conforme a quadro 1 abaixo:

Quadro 1 - Tipos de Hidrogênio.

Tipo de Hidrogênio	Método de Produção
Hidrogênio Cinza	Obtido a partir de gás natural ou metano.
Hidrogênio Azul	Reforma de gás natural, com captura de carbono (CCS).
Hidrogênio Turquesa	Pirólise do metano.
Hidrogênio Laranja	Produzido a partir de resíduos.
Hidrogênio Branco	Hidrogênio geológico natural.
Hidrogênio Verde	Eletrólise da água, usando eletricidade renovável.
Hidrogênio Rosa	Eletrólise da água, mas com eletricidade de usinas nucleares.
Hidrogênio Musgo	Produzido de biomassa e biocombustíveis, com ou sem CCUS, através de reformas catalíticas, gaseificação ou biodigestão anaeróbica.
Hidrogênio Marrom e Preto	Produzido com a gaseificação do linhito (carvão marrom) feito a partir da gaseificação do carvão preto.

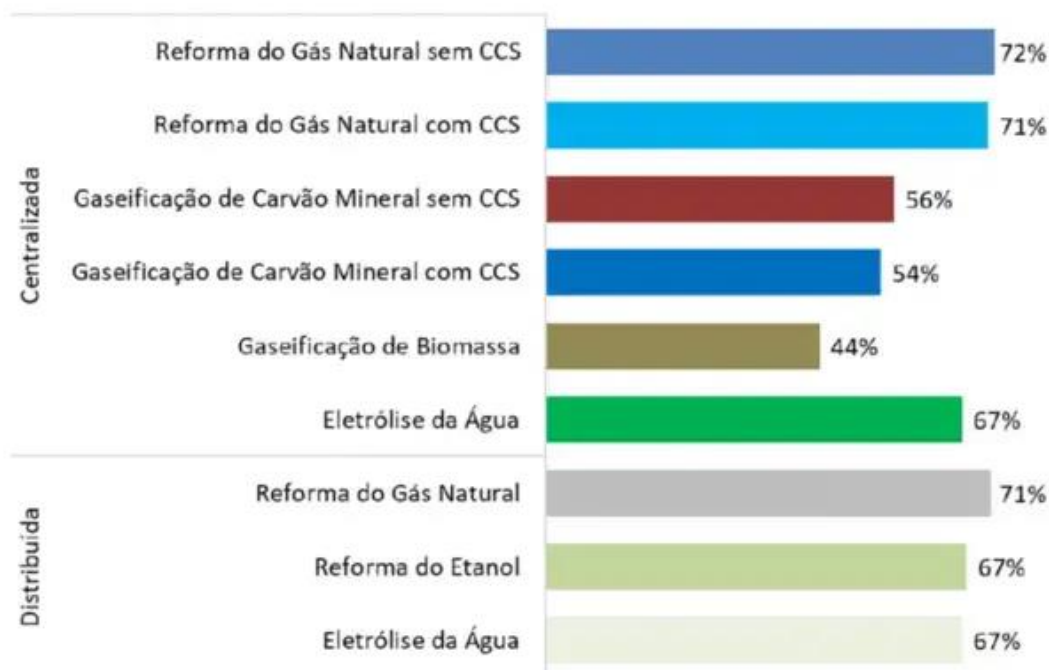
Fonte: EPE, 2021.

O hidrogênio cinza a partir do gás natural ou do metano é produzido principalmente por reforma a vapor, que é o método de produção de hidrogênio mais utilizado no mundo. O processo de produção de hidrogênio azul espelha o processo de produção de hidrogênio cinza, na medida em que ambos são obtidos a partir do gás natural através da reforma a vapor e produzem CO₂ como subproduto. A diferença está na inclusão das etapas CCUS (captura, utilização e armazenamento de carbono) no processo. Estas tecnologias, nomeadamente a reforma a vapor e o CCUS, também podem ser utilizadas quando o metano renovável é utilizado como matéria-prima. Este metano renovável é a base do hidrogênio musgo produzido a partir de biomassa. O hidrogênio turquesa obtido pela pirólise do gás natural oferece um método de produção alternativo. Este processo produz carbono sólido chamado fuligem como subproduto. O uso do negro de fumo não só agrega valor, mas também reduz as emissões de dióxido de carbono na atmosfera. A produção do hidrogênio laranja baseia-se na bioenergia a partir de biomassa, biocombustível, biogás ou biometano. Normalmente, a bioenergia proveniente de resíduos e materiais residuais é queimada e são libertados gases com efeito de estufa. Portanto, a pegada de carbono do hidrogênio laranja é menor em comparação com os combustíveis fósseis, embora ainda seja maior do que a do hidrogênio verde.

O hidrogênio branco refere-se ao que ocorre naturalmente como um gás livre nas camadas da crosta continental, nas profundezas da crosta oceânica ou em vários fenômenos naturais, como gases vulcânicos, gêiseres e sistemas hidrotermais. Já o hidrogênio rosa é produzido por eletrólise nuclear. O hidrogênio produzido pelo núcleo também pode ser chamado de hidrogênio roxo ou vermelho. O hidrogênio musgo é produzido a partir de biomassa e biocombustíveis. Na mesma base tecnológica, é possível obter emissões negativas, ou seja, a remoção líquida de carbono da atmosfera durante a produção de hidrogênio. Este potencial vem do processo do hidrogênio azul ou turquesa combinado com as propriedades do hidrogênio musgo, ou seja, a utilização da biomassa como matéria-prima. Finalmente, o hidrogênio marrom e preto é produzido pela gaseificação da linhite e da hulha negra. É um processo estabelecido usado em muitas indústrias para converter materiais carbonáceos em hidrogênio e dióxido de carbono. (CSIRO, 2024)

Por último, a figura 3, mostra as diferentes cores de hidrogênio, destacando a eficiência de cada método de produção.

Figura 3 - Eficiências típicas de conversão em processos de produção de hidrogênio.

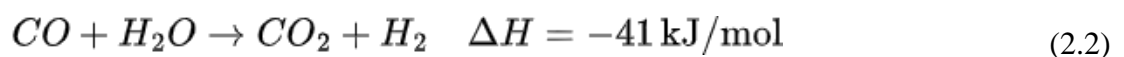
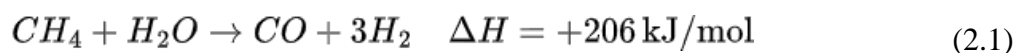


Fonte: Adaptado de EPE, 2021

Comparações entre antigas e novas tecnologias de produção de hidrogênio destacam diferenças importantes em eficiência, impacto ambiental e custo. A reforma a vapor do metano é uma tecnologia amplamente utilizada que foi desenvolvida no século passado e ainda domina a produção global de hidrogênio devido à sua maturidade tecnológica e custo relativamente baixo. No entanto, ainda é um processo intensivo em carbono, emitindo grandes quantidades de CO₂ como subproduto, o que contrasta fortemente com as metas de redução de emissões estabelecidas por acordos internacionais como o Acordo de Paris. Por outro lado, a produção de hidrogênio através da eletrólise da água é uma tecnologia de ponta que ainda está em desenvolvimento e oferece uma alternativa mais sustentável, especialmente quando alimentada por eletricidade gerada a partir de fontes de energia renováveis. Embora a eletrólise não emita diretamente CO₂, o elevado custo da eletricidade renovável e a tecnologia ainda não totalmente otimizada tornam esta tecnologia menos competitiva. No entanto, à medida que as tecnologias de geração de energia renovável continuam a avançar e os custos diminuem, a eletrólise tem o potencial de substituir os métodos tradicionais, proporcionando uma rota promissora para a produção de hidrogênio verde que seja consistente com os objetivos globais de sustentabilidade.

2.3.1 - O hidrogênio cinza e a reforma a vapor

O processo de produção de hidrogênio a partir de combustíveis fósseis utiliza hidrocarbonetos líquidos, carvão ou gás natural como matérias-primas alternativas, tendo o dióxido de carbono como subproduto do processo. Dos combustíveis mencionados, o gás natural é o que mais se destaca, pois é a fonte de produção mais utilizada no mundo e tem a maior relação hidrogênio/carbono entre os combustíveis fósseis, resultando em menores emissões de CO₂ durante a produção. A produção destas matérias-primas ocorre principalmente através de tecnologias de reforma do gás natural (especialmente reforma a vapor) e da gaseificação de petróleo ou carvão. A reforma a vapor é o método mais comum para a produção de hidrogênio. Este processo utiliza gás natural (metano) e vapor d'água em altas temperaturas (700°C a 1000°C) na presença de um catalisador para produzir hidrogênio, monóxido de carbono (CO) e dióxido de carbono (CO₂). Porém, Roux (2011) destacou que todo o processo envolve múltiplas reações secundárias e a dinâmica associada ao sistema torna-se difícil de utilizar. As reações complicam a representação do sistema, como adsorção, formação de carbono e reações secundárias. Nestas diferentes reações, diversas espécies devem ser adicionadas ao modelo do processo. Roux (2011) destaca que Xu e Froment (1989) estudaram esse problema na década de 1980 e tentaram encontrar as principais reações envolvidas no processo, ignorando outras reações. Nos artigos que foram publicados, forneceram elementos sobre os quais outras pesquisas foram realizadas e a partir de seus resultados, existem três reações principais que devem ser consideradas para a compreensão completa do processo, que são:



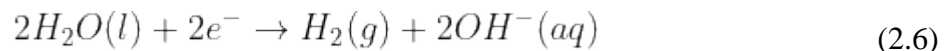
A reforma do vapor envolve três reações principais: reforma a vapor do metano (reação 1), deslocamento água-gás (reação 2) e a reação de reforma total de Metano (reação 3). Quando o equilíbrio é alcançado, as reações 1 e 2 descrevem completamente o sistema. Contudo, uma vez que o sistema não se aproxima do equilíbrio durante a maior parte do processo, a reação de formação de CO₂ precisa ser considerada de uma perspectiva cinética.

2.3.2 - O hidrogênio verde através da eletrólise

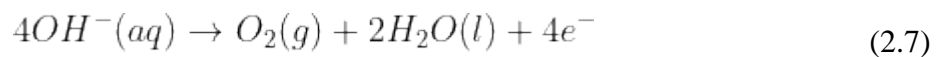
Conforme mencionado anteriormente, o hidrogênio verde produzido pela eletrólise da água utilizando fontes de energia renováveis é uma alternativa promissora. A eletrólise da água é um sistema de produção de hidrogênio verde e seguro, embora mais de 75% do custo da produção de hidrogênio esteja relacionado com o consumo de eletricidade. Segundo Cavaliere (2023), o princípio da eletrólise da água envolve os seguintes componentes: fonte externa de energia, solução eletrolítica, ânodo para oxidação da água e cátodo para redução da água. Neste processo, quando uma tensão é aplicada, uma corrente contínua passa através dos eletrodos, fazendo com que a água se decomponha em hidrogênio e oxigênio. O oxigênio e o hidrogênio podem ser coletados no anodo e no cátodo, respectivamente, onde a proporção de volume de oxigênio para hidrogênio é de 1:2.

Durante a eletrólise, em meio alcalino, as reações únicas no ânodo e no cátodo são descritas por:

- No cátodo (redução):

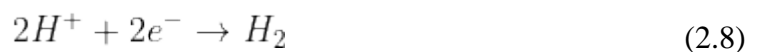


- No ânodo (oxidação):

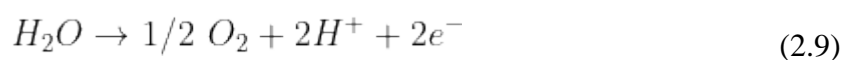


Em meio ácido, as reações no ânodo e cátodo são descritas por:

- Cátodo:



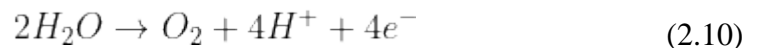
- Ânodo:



O uso de catalisadores apropriados é uma forma eficaz de reduzir a sobretensão na eletrólise da água porque reduzem a energia de ativação necessária para a reação. A escolha do catalisador é crucial, pois determina o potencial da célula dos eletrolisadores e a eficiência de conversão do processo, segundo Cavaliere (2023).

Em relação aos eletrolisadores, que são dispositivos capazes de quebrar as moléculas da água, Cavaliere (2023) afirma que existem principalmente dois tipos diferentes de eletrolisadores industriais. Um deles é uma célula eletrolítica alcalina, na qual o ânodo, o cátodo e o eletrólito geralmente utilizam compostos de Ni/Co/Fe, materiais à base de níquel e soluções de alta concentração de KOH ou NaOH. composto de metais não nobres, relativamente barato, mas a baixa eficiência de conversão limita severamente sua aplicação. O outro é um eletrolisador de membrana de troca de prótons (PEM). A eletrólise PEM envolve o uso de uma membrana polimérica que conduz prótons (H^+), mas é impermeável a gases como hidrogênio e oxigênio. O processo ocorre em uma célula eletrolítica, que consiste em dois eletrodos (ânodo e cátodo) separados por uma membrana trocadora de prótons. Água é despejada na bateria e, quando a corrente é aplicada, ocorre a seguinte reação:

- No ânodo (oxidação):

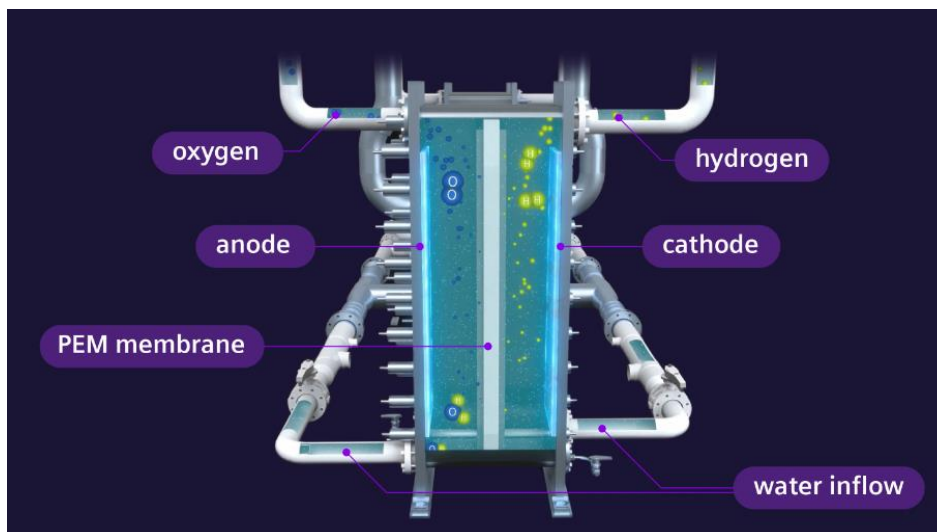


- No cátodo (redução):



Os prótons (H^+) gerados na reação de oxidação no ânodo atravessam a membrana de troca de prótons e chegam ao cátodo, onde são reduzidos para formar hidrogênio (H_2), conforme a Figura 4.

Figura 4 - Esquema do PEM



Fonte: Siemens, 2024.

Disponível em: <https://www.siemens-energy.com/br/pt/home/products-services/product-offerings/hydrogen-solutions.html>. Acesso em: 25 jul. 2024.

A produção via eletrólise PEM é popular porque o hidrogênio que produz é altamente puro e pode ser facilmente refrigerado. Segundo Cavaliere (2023), este eletrolisador tem boa eficiência de conversão, alta densidade de corrente e design compacto. A eletrólise da água oferece várias vantagens, incluindo a sustentabilidade, especialmente quando alimentada por fontes de energia renováveis, tornando-a uma fonte de hidrogênio completamente livre de carbono. Além disso, a tecnologia apresenta flexibilidade, podendo ser implementada em diferentes escalas, desde pequenas unidades residenciais até grandes instalações industriais.

Cavaliere (2023) observou que embora a membrana de troca de prótons (PEM) tenha muitas vantagens sobre outras tecnologias de eletrólise de água, essa tecnologia ainda precisa superar certos desafios para alcançar a viabilidade comercial. As tendências atuais nos esforços de pesquisa e desenvolvimento de eletrólise de água PEM visam atingir metas destinadas a enfrentar esses desafios. As questões de vida útil dos eletrolisadores de água PEM podem ser divididas em questões de durabilidade e questões de confiabilidade. Problemas de durabilidade podem levar à redução do desempenho da bateria, o que pode ser causado por vários fatores, como aumento da resistência ôhmica quando cátions liberados de componentes metálicos corroídos bloqueiam áreas eletroquimicamente ativas do gás produzido, que pode ser resultado da passagem de gás devido ao afinamento da membrana. Esses dois efeitos reduzem a energia

e a eficiência faradaica da eletrólise da água por membrana de troca de prótons.

Diferentemente dos problemas de durabilidade, os problemas de confiabilidade de um eletrolisador PEM são aqueles que levarão à parada imediata da planta, como segurança e falha de componentes. Problemas de segurança geralmente surgem quando a permeação cruzada de gás é tão alta que o conteúdo de hidrogênio na meia célula do ânodo ultrapassa o limite tolerável de 5% para formar uma mistura explosiva de gás hidrogênio-oxigênio. (Cavaliere, 2023).

Capítulo 3: Metodologia

3. Materiais e métodos

O hidrogénio é um transportador de energia promissor devido à sua versatilidade e abundância, especialmente à medida que a procura por fontes de energia alternativas e sustentáveis continua a crescer. Tradicionalmente, o hidrogênio tem sido produzido através da reforma a vapor de hidrocarbonetos, mas o hidrogênio verde obtido através de fontes de energia renováveis desponta com uma solução limpa. Esta alternativa poderia contribuir significativamente para a redução das emissões de gases com efeito de estufa, alinhando-se às metas globais de mitigação das mudanças climáticas. O objetivo deste trabalho é analisar modelos de produção de hidrogênio através da modelagem de um reator a membrana e pela introdução da eletrólise através do eletrolisador do tipo membrana de troca de prótons (PEM). O estudo foi realizado por meio de simulação utilizando a linguagem de programação Python, a análise de literatura e o simulador de processos químicos AVEVA Process Simulation 2024®.

A primeira fase deste trabalho envolve a realização de um levantamento para construção de um portfólio bibliográfico que reúna recursos sobre hidrogênio, seus tipos e modelos de produção. Foram utilizadas bases de dados científicas, como o Portal de Periódicos da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), que contém palavras-chave específicas como “hidrogênio verde”, “produção de hidrogênio” e “modelagem de reator de membrana”, além de outros materiais como artigos, monografias, livros e publicações técnico-científicas, inclusive de órgãos internacionais, para conferir solidez à pesquisa.

No estudo de caso 1, a construção, simulação e análise do modelo foi realizada utilizando um modelo unidimensional, isotérmico e em estado estacionário. Para isso, foi empregado a linguagem de programação Python na construção do código. Este modelo simula a conversão de metano (CH_4) em um reator de membrana (MR) isotérmico em diferentes condições de temperatura e pressão. Para implementar o modelo, foram importadas bibliotecas básicas como *scipy.integrate.solve_ivp*, *matplotlib.pyplot* e *numpy*, que são base para cálculos numéricos e plotagem de gráficos. Foram definidos diversos parâmetros globais, incluindo concentrações iniciais das espécies no reator, fatores de efetividade das reações, pressão no lado do permeado da membrana, constante dos gases, constantes cinéticas iniciais das reações,

energias de ativação das reações, constantes de adsorção, entalpias de reação, coeficientes para calcular a energia livre de Gibbs, fator de varredura e um *array* de pressões totais no reator. A função *gibbs_energy* foi implementada para calcular a energia livre de Gibbs de uma espécie química a uma dada temperatura, essencial para determinar as constantes de equilíbrio das reações. A função principal do modelo, *f3*, descreve o comportamento do reator de membrana, calculando as pressões parciais das espécies e utilizando a lei de Sievert, descrita pela Equação 4.7, para descrever o fluxo de hidrogênio através da membrana. Além disso, define um sistema de equações diferenciais que modela as variações nas concentrações das espécies ao longo do reator. A função *simulate_conversion* foi responsável por definir um intervalo de valores de conversão ao longo do comprimento do reator e configurar gráficos para diferentes temperaturas. Esta função atualiza as constantes cinéticas e de equilíbrio para cada temperatura e resolveu o sistema de equações diferenciais para diferentes pressões totais do reator utilizando *solve_ivp*. Os resultados da conversão de CH₄ para cada combinação de temperatura e pressão foram então plotados, mostrando a conversão de CH₄ em função da posição no reator para diferentes pressões e temperaturas. Esse processo permitiu avaliar o desempenho e a eficiência do reator de membrana, considerando variáveis operacionais como temperatura, pressão e fluxo de reagentes, validando os modelos com dados experimentais disponíveis na literatura e proporcionando uma visão detalhada sobre o potencial dessas tecnologias na produção sustentável de hidrogênio.

No estudo de caso 2, a metodologia adotada baseou-se exclusivamente na análise e interpretação de dados e modelos presentes na literatura científica. A literatura, como indicada por Roux (2011), revela que o sistema diferencial para reatores não isotérmicos é similar ao dos reatores adiabáticos, mas requer a inclusão do termo de convecção. Roux observou que a expressão para o coeficiente global de transferência de calor é crucial devido à complexidade da transferência de calor entre as paredes do reator, o catalisador e a temperatura externa. Para definir o coeficiente global de transferência de calor, é utilizado um modelo de expressão amplamente reconhecido. Roux (2011) utilizou a fórmula fornecida por Dixon (1996) para o coeficiente de transferência de calor, enquanto Tsotsas e Schlünder (1990) forneceram expressões específicas para o coeficiente de transferência de calor nas paredes. A fórmula utilizada leva em consideração o diâmetro equivalente (dt), número de Reynolds (Re) e número de Prandtl (Pr) do tubo cilíndrico e calcula a viscosidade e a densidade da mistura com base nas condições de operação do reator. A condutividade térmica da mistura foi calculada utilizando a

expressão de Wassiljewa (1904) e a condutividade térmica radial efetiva foi ajustada com base na composição da mistura e na temperatura de reação. Este estudo mostrou que a análise e interpretação dos dados existentes na literatura fornecem uma compreensão detalhada do comportamento não isotérmico do reator.

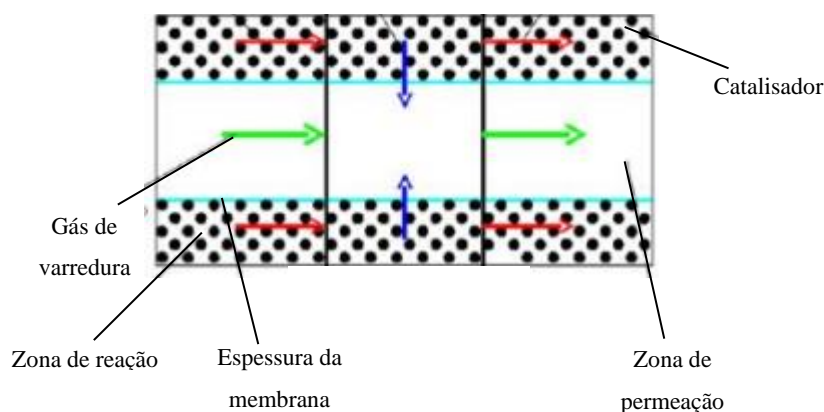
O estudo de caso 3 foi uma introdução utilizando o simulador de processos químicos AVEVA Process Simulation 2024[®] para a simulação da produção de hidrogênio verde via eletrólise através do eletrolisador do tipo membrana de troca de prótons (PEM). Um sistema solar fornece a potência necessária para o sistema, incluindo um inversor para corrente contínua (DC-para-AC), um transformador para a voltagem de saída e um retificador para conversão de corrente alternada (AC-para-DC). Considerou-se que o eletrolisador opera com um excesso de água, havendo um loop de reciclo modelado da saída do ânodo para a entrada do eletrolisador. A simulação inclui um cenário adicional que utiliza dados de fonte solar, a fim de calcular a geração de H₂ ao longo de 24 horas.

Capítulo 4: Análise dos estudos de caso 1, 2 e 3

4.1 Caso 1: Produção de hidrogênio através de um reator a membrana a partir de um modelo unidimensional isotérmico em estado estacionário

Para um reator de Membrana, uma diferença dos outros reatores é a presença da zona de permeação, presente no outro lado da membrana. Segundo Roux (2011), o lado permeado é um tubo de raio r_0 dentro do reator de raio R_i . A membrana cobre o tubo ao longo de um comprimento determinado L , que é o mesmo comprimento onde o catalisador é adicionado no lado da reação. Antes e depois dessa zona, apenas quartzo inerte é preenchido no reator, de modo que a reação começa apenas na zona definida. O catalisador pode ser usado para que o equilíbrio seja rapidamente alcançado.

Figura 5 - Esquema do reator de membrana



Fonte: Adaptado de ROUX (2011)

No lado do tubo do reator de membrana, um gás de varredura é usado para controlar a pressão e empurrar o hidrogênio que atravessa a membrana. A razão de varredura é um parâmetro importante no sistema. A área de contato, a fração de vazio ou o coeficiente global de calor não serão afetados pelo sistema. As condições iniciais dependem do gás de entrada injetado, definido por seu estado: composição, pressão e temperatura. Os parâmetros do reator, como comprimento, diâmetro, fração de vazio ou densidade do catalisador, serão mantidos

constantes. Pode-se considerar que os balanços de massa envolvidos nas funções matemáticas do nosso modelo de reator de membrana, é igual a 0.

O primeiro modelo a ser analisado é o mais simples pois é unidimensional, isotérmico e em estado estacionário. De acordo com Roux (2011), ao considerar um reator isotérmico, evita-se o balanço de energia (que é difícil de representar com precisão), e ao restringir a geometria a uma dimensão, a difusão é considerada desprezível. De todos os parâmetros a serem considerados, muitos podem ser considerados constantes. Algumas são propriedades do reator, enquanto outras são constantes cinéticas. A Tabela 1 abaixo apresenta as constantes utilizadas no estudo. Os elementos considerados são CH₄, H₂O, CO, CO₂ e H₂, com suas respectivas constantes de equilíbrio de adsorção (K_{abs}), entalpias de reação (ΔH), e energias livres de Gibbs (G_0) em três coeficientes: A, B e C. Além disso, são detalhadas as constantes cinéticas (k_0), energias de ativação (E), e eficiências (η) para três reações diferentes.

Componente	Constante	Valor	Unidade
CH ₄	G _A	-75.3	[kJ/mol]
	G _B	7.6e-2	[kJ/(mol.K)]
	G _C	1.9e-5	[kJ/(mol.K ²)]
H ₂ O	G _A	-241.7	[kJ/mol]
	G _B	4.2e-2	[kJ/(mol.K)]
	G _C	7.4e-6	[kJ/(mol.K ²)]
CO	G _A	-109.9	[kJ/mol]
	G _B	-9.2e-2	[kJ/(mol.K)]
	G _C	1.5e-6	[kJ/(mol.K ²)]
CO ₂	G _A	-393.4	[kJ/mol]
	G _B	3.8e-3	[kJ/(mol.K)]
	G _C	1.3e-6	[kJ/(mol.K ²)]
H ₂	G _A	0	[kJ/mol]
	G _B	0	[kJ/(mol.K)]
	G _C	0	[kJ/(mol.K ²)]
Reação 1	k ₀	1.8e-4	[kmol.bar ^{0.5} /(kgcat.h)]
	E	240.1	[kJ/mol]
	η	0.01	[-]
Reação 2	k ₀	7.6	[kmol/(bar.kgcat.h)]
	E	67.1	[kJ/mol]
	η	0.3	[-]
Reação 3	k ₀	2.2e-5	[kmol.bar ^{0.5} /(kgcat.h)]

Componente	Constante	Valor	Unidade
CH ₄	G _A	-75.3	[kJ/mol]
	G _B	7.6e-2	[kJ/(mol.K)]
	G _C	1.9e-5	[kJ/(mol.K ²)]
	E	243.9	[kJ/mol]
	η	0.01	[-]
Adsorção	K _{ads}	0.18	[1/bar]
		0.4	[1/bar]
		40.9	[1/bar]
		0	[1/bar]
		29	[1/bar]

Tabela 1 - Constantes Cinéticas

Os parâmetros cinéticos são expressos pela lei de Arrhenius:

$$k_i = k_{i,0} \cdot \exp\left(\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4.1)$$

$$k_{a,j} = k_{a,j}^0 \cdot \exp\left(\frac{E_i}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_{ref}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4.2)$$

$$K_{e,i} = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \quad (4.3)$$

Onde:

$$\Delta_r G^\circ = \sum_{i,j} \gamma_{i,j} \cdot G_j^\circ \quad (4.3.1)$$

$$G_j^\circ = A_j + B_j \cdot T + C \cdot T^2 \quad (4.3.2)$$

Todos estes parâmetros dependem da temperatura. No caso isotérmico, a temperatura é considerada constante ao longo de todo o comprimento do reator e, portanto, igual à temperatura de entrada. Portanto, estes parâmetros são calculados para T₀ e tratados como constantes

durante a simulação. Como mostrado na revisão, apenas três reações, descritas pelas Equações 2.1, 2.2 e 2.3, precisam ser consideradas para construir o modelo. No caso geral, isso significa usar três conjuntos de equações diferenciais. No entanto, estas reações não são independentes porque a terceira reação é a soma das outras duas reações. Portanto, o sistema pode ser definido matematicamente por duas equações diferenciais: uma para a conversão do metano e outra para a conversão do dióxido de carbono. Os balanços de massa correspondentes a essas duas espécies são escritos e, a partir deles, as equações diferenciais são encontradas a seguir:

$$\frac{dX_{CH_4}}{d\xi} = \frac{\rho_B A_c L}{F_{CH_4}^o} \cdot (n_1 r_1 + n_3 r_3) \quad (4.4)$$

$$\frac{dX_{CO_2}}{d\xi} = \frac{\rho_B A_c L}{F_{CH_4}^o} (n_2 r_2 + n_3 r_3) \quad (4.5)$$

Ao definir um reator de membrana, considera-se que o gás hidrogênio é exaurido através da membrana. Essa remoção do hidrogênio reduz a pressão parcial do hidrogênio no lado do retentado, deslocando o equilíbrio da reação para a direita e resultando em um aumento da produção de hidrogênio. Roux (2011) afirma que muitas pessoas estudam expressões matemáticas para a permeabilidade ao hidrogênio, mas, na verdade, este parâmetro depende da qualidade da membrana e da sua composição e pode mudar significativamente no caso de ligas. É geralmente aceito que a variável pode ser descrita usando uma expressão de Arrhenius, descrita pela equação 4.3. No modelo estudado, considera-se uma membrana de paládio puro. Ayturk (2007) relatou uma comparação entre resultados experimentais encontrados por vários cientistas e definiu uma expressão geral de Arrhenius para QPd, dentro de uma margem de erro de 16%:

$$Q_{pd} = Q_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_0}{RT}\right) \quad (4.6)$$

Onde:

$$Q_0 = 6.3227e^{-3} \text{ m}^3 \mu\text{m} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h} \cdot \text{bar}^{0.5}$$

$$E_0 = 15630 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Essa expressão foi usada no modelo de reator de membrana. O fluxo de hidrogênio através da membrana é descrito pela lei de Sievert:

$$J_{H_2} = \frac{Q_{Pd}}{\delta} (P_{H_2ret}^{0,5} - P_{H_2perm}^{0,5}) \quad (4.7)$$

E a equação diferencial resultante desse fluxo é definida por:

$$\frac{dF_{H_2perm}}{dx} = J_{H_2} \cdot 2\pi \cdot (r_0 + \delta) \quad (4.8)$$

Portanto, ao considerar o parâmetro Y_{H_2} como a razão da taxa de fluxo de hidrogênio sobre a taxa de fluxo inicial de metano, a terceira equação diferencial pode ser escrita. O sistema diferencial final é agora é, além das Equações 4.4 e 4.5, a seguinte:

$$\frac{dY_{H_2}}{d\xi} = \frac{Q_{Pd} \cdot 2\pi \cdot (r_0 + \delta) \cdot L}{F_{CH_4}^0 \cdot \delta \cdot 22.4} \cdot (P_{H_2,ret}^{0,5} - P_{H_2,perm}^{0,5}) \quad (4.9)$$

Na Equação 4.9, o valor 22,4 é usado para converter a quantidade de substância (número de moles) em um volume de gás correspondente nas CNTP, facilitando o cálculo relacionado ao transporte ou produção de gás em um processo químico.

Agora pode-se escrever o modelo em Python. O código em questão simula a conversão de metano (CH_4) em um reator de membrana (MR) utilizando um modelo cinético baseado em constantes de Arrhenius e expressões de equilíbrio químico. O objetivo é comparar o desempenho de diferentes pressões totais do reator e temperaturas na conversão de CH_4 ao longo do comprimento do reator.

Primeiramente, o código importa bibliotecas essenciais para cálculos numéricos e plotagem de gráficos, incluindo *scipy.integrate.solve_ivp* para resolver equações diferenciais ordinárias (ODEs), *matplotlib.pyplot* para criar gráficos e *numpy* para operações numéricas. Diversos parâmetros globais são então definidos. Estes incluem concentrações iniciais das

espécies no reator (θ), fatores de efetividade das reações (η), pressão no lado do permeado da membrana (P_p), constante dos gases (R), constantes cinéticas iniciais das reações (k_{rr}), energias de ativação das reações (E), constantes de adsorção (K_{ar}), entalpias de reação (DH), coeficientes para calcular a energia livre de Gibbs (G_c), fator de varredura (*sweep*) e um *array* de pressões totais no reator (P_{tot}). A função *gibbs_energy* calcula a energia livre de Gibbs de uma espécie química a uma dada temperatura. Esta função utiliza coeficientes específicos para cada espécie e é essencial para determinar as constantes de equilíbrio das reações. A função *f3* descreve o comportamento do reator de membrana. Esta função calcula as pressões parciais das espécies no reator e utiliza a lei de Sievert, descrita pela Equação 4.7, para descrever o fluxo de hidrogênio através da membrana. Além disso, ela define o sistema de equações diferenciais que modela as variações nas concentrações das espécies ao longo do reator. A função *simulate_conversion* é responsável por definir um intervalo de valores de conversão ao longo do comprimento do reator e configurar um gráfico com subplots para diferentes temperaturas. Esta função atualiza as constantes cinéticas e de equilíbrio para cada temperatura e resolve o sistema de equações diferenciais para diferentes pressões totais do reator utilizando a função *solve_ivp*.

Os resultados da conversão de CH_4 para cada combinação de temperatura e pressão são então plotados. Para cada temperatura e pressão total do reator, as constantes cinéticas são ajustadas de acordo com a temperatura utilizando a equação de Arrhenius. A energia livre de Gibbs é calculada para cada espécie a fim de determinar as constantes de equilíbrio. O sistema de equações diferenciais é resolvido para obter a conversão de CH_4 ao longo do comprimento do reator, e os resultados são plotados, mostrando a conversão de CH_4 em função da posição no reator para diferentes pressões e temperaturas.

Em resumo, o código simula a conversão de metano em um reator de membrana, considerando os efeitos da temperatura e pressão total do reator. Utilizando um modelo cinético detalhado e resolvendo as equações diferenciais correspondentes, ele gera gráficos que ilustram como a conversão de metano varia ao longo do comprimento do reator. Esses gráficos são úteis para entender o comportamento do reator e otimizar suas condições operacionais.

4.2 Caso 2: Produção de hidrogênio através de um reator a membrana a partir de um modelo unidimensional não-isotérmico em estado estacionário

Segundo Roux (2011), a modelagem de reatores não isotérmicos pode ser desenvolvida para incluir um termo de convecção que representa a transferência de energia entre o exterior e o lado da reação através da parede do reator. Um desafio significativo identificado foi a expressão do coeficiente de transferência de calor devido às complexidades introduzidas pela transferência de calor entre as paredes do reator, o catalisador e a temperatura externa. Uma abordagem comum é usar o coeficiente global de transferência de calor para simplificar a consideração de todos esses parâmetros. Roux (2011) observou em seu trabalho que o sistema diferencial de um reator não isotérmico requer a adição do seguinte termo de convecção:

$$Q_{conv} = U_{OR} \cdot 2\pi \cdot (R_i + l) \cdot (T_w - T) \quad (4.10)$$

Para reatores de membrana, a temperatura relevante é a temperatura no lado da reação. Então, para o reator de membrana não isotérmico, Roux (2011) utilizou as Equações 4.5, 4.6 e 4.9 além da equação abaixo:

$$\begin{aligned} \frac{dT_{reac}}{d\xi} &= \frac{(\sum_i (-\Delta H_i(T_{reac}))n_i \cdot r_i \cdot \rho_{cata})A_c \cdot L - \sum_j C_{P_j}^{reac} \cdot \left(\frac{df_j}{d\xi}\right) \cdot (T_{reac} - T_{ref})}{\sum_j C_{P_j}^{reac} \cdot F_j} \quad (4.11) \\ &+ \frac{U_{OR} \cdot 2\pi(R_i + l) \cdot (L) \cdot (T_w - T_{reac}) - h_{memb} \cdot 2\pi(r_o + \delta) \cdot (L)(T_{reac} - T_{perm})}{\sum_j C_{P_j}^{reac} \cdot F_j} \\ \frac{dT_{perm}}{d\xi} &= \frac{C_{P}^{reac} \cdot F_{CH_4}^0 \cdot \frac{dY_{H_2}}{d\xi}(T_{reac} - T_{perm}) + h_{memb} \cdot 2\pi(r_o + \delta) \cdot L \cdot (T_{reac} - T_{perm})}{C_{P}^{perm} \cdot F_{sweep} + C_{P_{H_2}}^{perm} \cdot F_{H_2}} \end{aligned}$$

Vários trabalhos na literatura fornecem expressões para o coeficiente global de transferência de calor, porém, Roux, conforme exemplificado por Dixon (1996), fornece uma expressão amplamente reconhecida e utilizada, dada por:

$$U_{OR} = \frac{1}{\left[\frac{1}{\alpha_w} + \frac{R_e}{3 \cdot \lambda_{er}} \cdot \frac{Bi+3}{Bi+4} \right]} \quad (4.12)$$

Para definir o coeficiente de transferência de calor na parede (α_w), Roux (2011) utilizou a expressão relatada por Tsotsas e Schlünder (1990) e posteriormente utilizada por Dixon:

$$\alpha_w = \left(1 - \frac{3}{2} \left(\frac{d_t}{D_p} \right)^{-1.5} \right) \cdot \frac{\lambda_{mix}}{D_p} \cdot Pr^{1/3} \cdot Re_p^{0.59}, \quad \frac{d_i}{D_p} \in [3 : 12] \quad (4.13)$$

O parâmetro d_t é o diâmetro equivalente de um tubo cilíndrico com a mesma seção transversal do tubo anular. Nesse caso, Roux ressalta que como a razão é 11, essa expressão pode ser aplicada. O número adimensional Re_p representa um número de Reynolds específico e Pr representa o número de Prandtl, definido da seguinte forma:

$$Pr = \frac{C_{p,mix} \cdot \mu_{mix}}{\lambda_{mix}} \quad (4.14)$$

$$Re_p = \frac{G_x \cdot D_p}{\mu_{mix}} \quad (4.15)$$

A viscosidade da mistura, que é determinada no cálculo da queda de pressão no reator, e a densidade da mistura, a soma das densidades na proporção correspondente (vazão mássica dividida pela vazão total), (D_p) é o diâmetro da partícula e (G_x) é taxa de fluxo mássico específico do gás. Roux (2011) enfatiza que são cruciais para a análise. A condutividade térmica da mistura é dada pela expressão de Wassiljewa (1904):

$$\lambda_{mix} = \sum_i \frac{y_i \lambda_i}{\sum_j y_j A_{ij}} \quad (4.16)$$

Onde:

$$\lambda_i = \text{condutividade térmica da espécie } i$$

$$A_{ii} = 1$$

$$A_{ij} = \frac{\left[1 + \left(\frac{\lambda_{tri}}{\lambda_{trj}}\right)^{0.5} \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{0.25}\right]^2}{\left[8 \cdot \left(1 + \left(\frac{M_i}{M_j}\right)\right)\right]^{0.5}} \quad (4.16.1)$$

Onde:

$$\frac{\lambda_{tri}}{\lambda_{trj}} = \frac{\Gamma_j \cdot [\exp(0.464 \cdot Tr_i) - \exp(-0.2412 \cdot Tr_i)]}{\Gamma_i [\exp(0.464 \cdot Tr_j) - \exp(-0.2412 \cdot Tr_j)]} \quad (4.16.1.1)$$

$$\Gamma_i = 210 \left(\frac{T_{c_i} \cdot M_i^3}{P_{c_i}^4} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (4.16.1.2)$$

A condutividade térmica radial efetiva do leito é definida pela seguinte expressão:

$$\lambda_{er} = \lambda_{er}^0 + \frac{1}{9} \cdot \lambda_g^* \cdot \frac{Re_p \cdot Pr^{1/3}}{1 + 46^* \cdot \left(\frac{D_p}{2 \cdot R_c}\right)^2} \quad (4.17)$$

Onde:

$$\lambda_{er}^0 = \varepsilon \cdot (\lambda_g + 0.95 \cdot \alpha_{RU} \cdot D_p) + \frac{0.95 \cdot (1 - \varepsilon)}{2 \cdot \left(\frac{1}{3 \cdot \lambda_s} + \frac{1}{10 \cdot \lambda_g + \alpha_{RS} \cdot D_p}\right)} \quad (4.17.1)$$

$$\lambda_s = 1256 \text{ J} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad (4.17.2)$$

$$\alpha_{RU} = \frac{0.8171 \cdot \left(\frac{T_{reac}}{100}\right)^3}{1 + \frac{2 \cdot \varepsilon}{1 - \varepsilon}} \quad (4.17.3)$$

$$\alpha_{RS} = 0.8170 \cdot \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{T_{reac}}{100}\right)^3 \quad (4.17.4)$$

Adicionalmente, segundo Roux (2011), esses parâmetros dependem da composição da mistura e da temperatura de reação, o que exige que sejam recalculados a cada etapa do modelo. Roux (2011) acrescentou que o modelo não produziu resultados viáveis. Concluiu-se que são necessárias simplificações para obter resultados viáveis, incluindo a definição de limites para evitar divergências e o tratamento do coeficiente de transferência de calor como uma constante.

Madia et al. (1999) definiram o valor do coeficiente global de transferência de calor para um reator de leito fixo, juntamente com a espessura da parede do reator, e este valor foi utilizado nesta análise, conforme segue:

$$\begin{cases} U_{OR} & = 817200 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \\ l & = 2.54 \text{ cm} \end{cases}$$

Inicialmente, foi considerada uma temperatura externa de 500 °C, que também é utilizada como temperatura de entrada. Os estudos demonstraram que a distribuição de temperatura no reator pode ser compreendida com base nesses parâmetros. A queda inicial de temperatura é atribuída ao maior consumo de reagentes na partida do reator (até $\text{ksi} = 0,1$). O calor gerado pela convecção compensa então esta diminuição e faz com que a temperatura aumente até que o equilíbrio térmico seja alcançado ($T_{\text{reac}} = T_{\text{parede}} = 500^\circ\text{C} = 773\text{K}$).

4.3 Caso 3: Introdução a produção de hidrogênio a partir da eletrólise com membrana de troca de prótons

A eletrólise com membrana de troca de prótons (PEM) utiliza um polímero que pode conduzir prótons seletivamente, separar os gases produzidos e isolar eletricamente os eletrodos. Durante este processo, a água líquida é transportada para o catalisador anódico e produz oxigênio, prótons e elétrons quando oxidada. Os prótons são então transportados através da membrana até o cátodo, enquanto os elétrons chegam ao cátodo através de um circuito externo, onde se combinam com prótons para formar gás hidrogênio (BESSARABOV; MILLET, 2018). O processo de eletrólise PEM é mais eficiente em baixas temperaturas, com temperaturas operacionais ideais em torno de 20°C a 80°C, abaixo do ponto de ebulição da água. A faixa típica de pressão de trabalho vai da pressão atmosférica até 5 MPa, e a eficiência da produção de hidrogênio seco chega a 99,99%. Para reduzir os custos do sistema, especialmente em

aplicações de armazenamento de hidrogênio sob pressão, também estão sendo investigadas operações a pressões de até 20 MPa (Grigoriev et al., 2011).

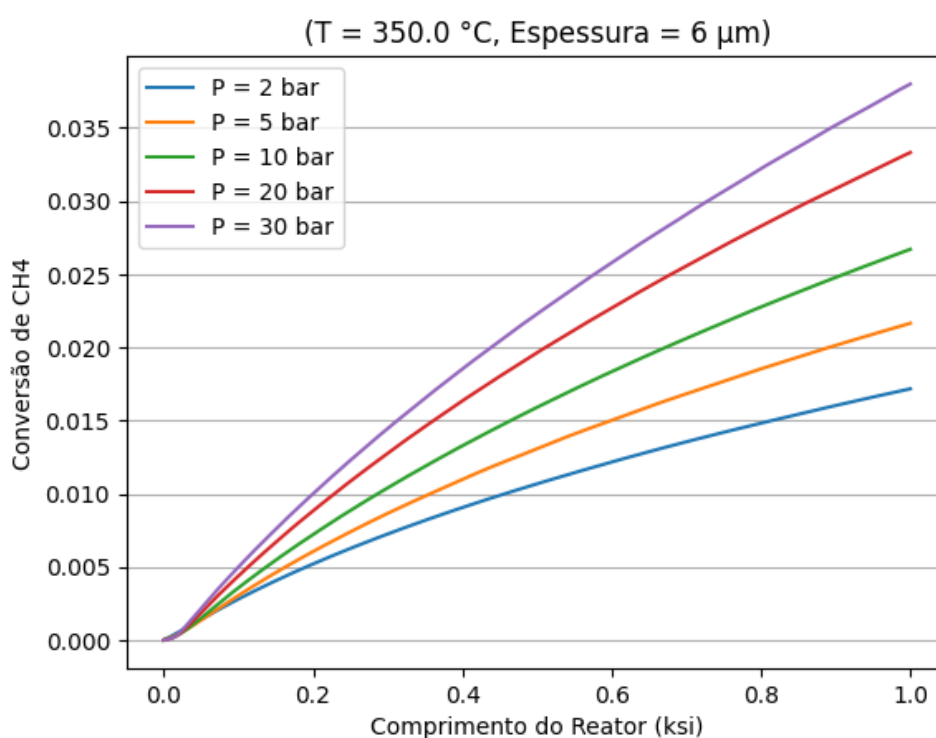
Para a simulação, foi utilizado o AVEVA Process Simulation 2024[®], conforme a Figura 8 e o sistema foi alimentado por uma fazenda solar, que fornece a potência necessária através de um inversor para converter a corrente contínua (DC) em corrente alternada (AC), um transformador para ajustar a voltagem de saída e um retificador para converter a corrente de volta para DC. Considera-se que o eletrolisador opera com um excesso de água, com um loop de reciclo modelado da saída do ânodo para a entrada do eletrolisador. Foram definidas as especificações utilizadas na configuração do eletrolisador PEM, que inclui parâmetros como a pressão no ânodo (P_{ano}), a pressão no cátodo (P_{cat}), a temperatura de operação (T), a densidade de corrente (J), e a voltagem da célula (V_{cell}). A simulação também incluiu um cenário adicional que utiliza dados de fonte solar para calcular a geração de hidrogênio ao longo de 24 horas.

Capítulo 5: Resultados e discussão

5.1 Resultados do estudo de caso 1

Os gráficos gerados representam a conversão de metano ao longo do comprimento do reator a diferentes temperaturas e pressões totais. A análise das curvas fornece informações valiosas sobre o desempenho do reator de membrana em diferentes condições operacionais.

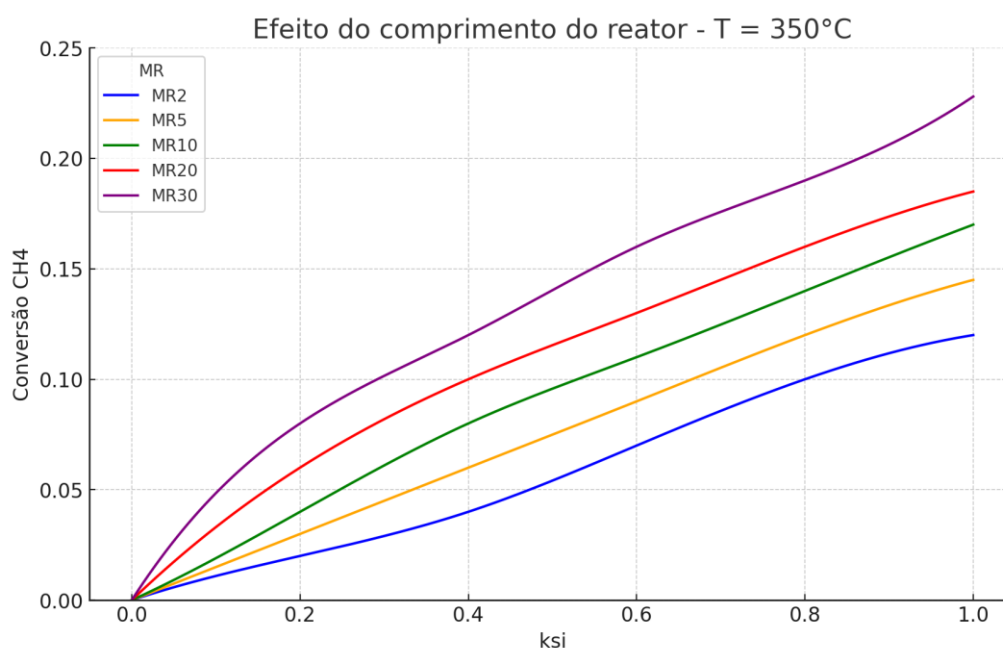
Figura 6 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 350°C, com espessura de membrana de 6 µm e diferentes pressões.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

De acordo com a Figura 6, a conversão aumenta com a pressão, sendo mais acentuada em pressões maiores (30 bar). As curvas apresentam crescimento exponencial, indicando um aumento contínuo na conversão ao longo do comprimento do reator.

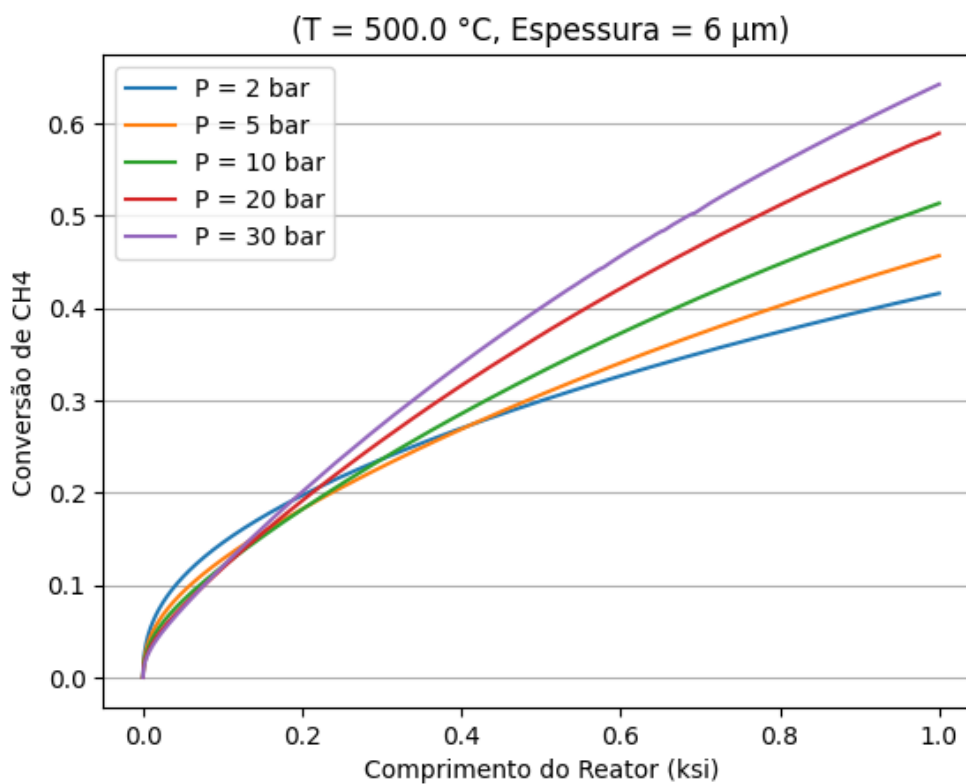
Figura 7 - Efeito do Comprimento do Reator na Conversão de CH₄ em Diferentes Pressões e Temperatura de 350°C



Fonte: Adaptado de ROUX (2011).

Observa-se que ao comparar os gráficos gerados neste estudo, conforme a Figura 6, com o da literatura, conforme a Figura 7, pode-se observar que na temperatura de 350 °C, ambos seguem a mesma tendência de aumento da conversão de CH₄ com o aumento do comprimento e da pressão do reator. Porém, a taxa de conversão no gráfico da literatura é significativamente maior, atingindo um valor de aproximadamente 0,15 para MR10, enquanto no gráfico gerado a taxa de conversão máxima é de aproximadamente 0,035 para uma pressão de 30 bar. O comportamento das curvas de pressão em ambas as figuras é consistente, indicando que o aumento da pressão leva a uma maior conversão. Estes resultados indicam que apesar das diferenças nos valores absolutos de conversão, o modelo desenvolvido reflete adequadamente as tendências observadas na literatura e que parâmetros como a espessura do filme podem ser ajustados para melhorar a eficiência de conversão.

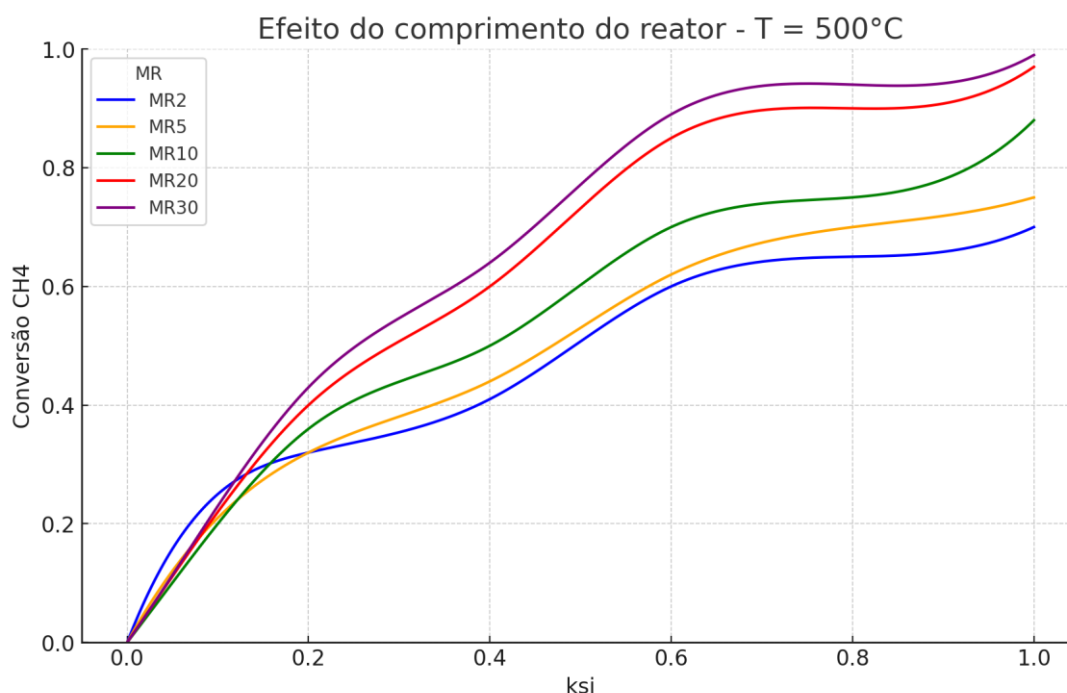
Figura 8 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 500°C, com espessura de membrana de 6 μm e diferentes pressões



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Já de acordo com a Figura 8, a conversão aumenta significativamente, com valores superiores a 60% para pressões maiores. A curva se desloca para cima, mostrando que o aumento da temperatura melhora consideravelmente a conversão.

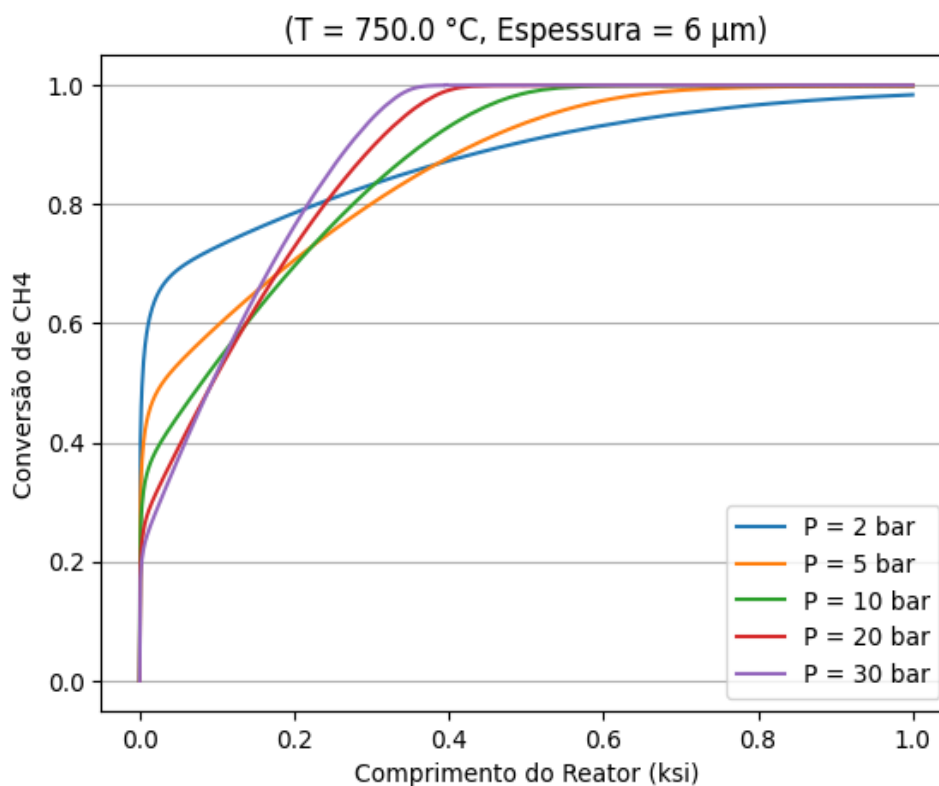
Figura 9 - Efeito do Comprimento do Reator na Conversão de CH₄ em Diferentes Pressões e Temperatura de 500°C



Fonte: Adaptado de ROUX (2011).

Ao comparar os gráficos da literatura, conforme a Figura 9, e o gerados neste estudo a 500°C, conforme a Figura 8, nota-se que ambos mantêm uma tendência de aumento da conversão de CH₄ com o aumento do comprimento e da pressão do reator. Contudo, a taxa de conversão no gráfico da literatura é ligeiramente superior, atingindo um valor de cerca de 0,8 para MR30, enquanto no gráfico gerado a taxa de conversão máxima para a mesma pressão é de cerca de 0,6. Essa diferença pode ser atribuída a variáveis de modelagem como a espessura do filme, que está definida como 6 μm na figura. Em ambas as figuras, o comportamento das curvas mostra que a conversão aumenta significativamente à medida que a pressão aumenta de 2 bar para 30 bar. O gráfico da literatura mostra uma taxa de conversão de aproximadamente 0,15 a 0,8 ao longo de todo o comprimento do reator, enquanto no gráfico resultante, essas conversões variam de 0,1 a 0,6. Apesar dessas diferenças numéricas, a consistência nas tendências sugere que o modelo desenvolvido reflete de maneira eficaz as principais características do comportamento do reator, especialmente sob variações de pressão e temperatura.

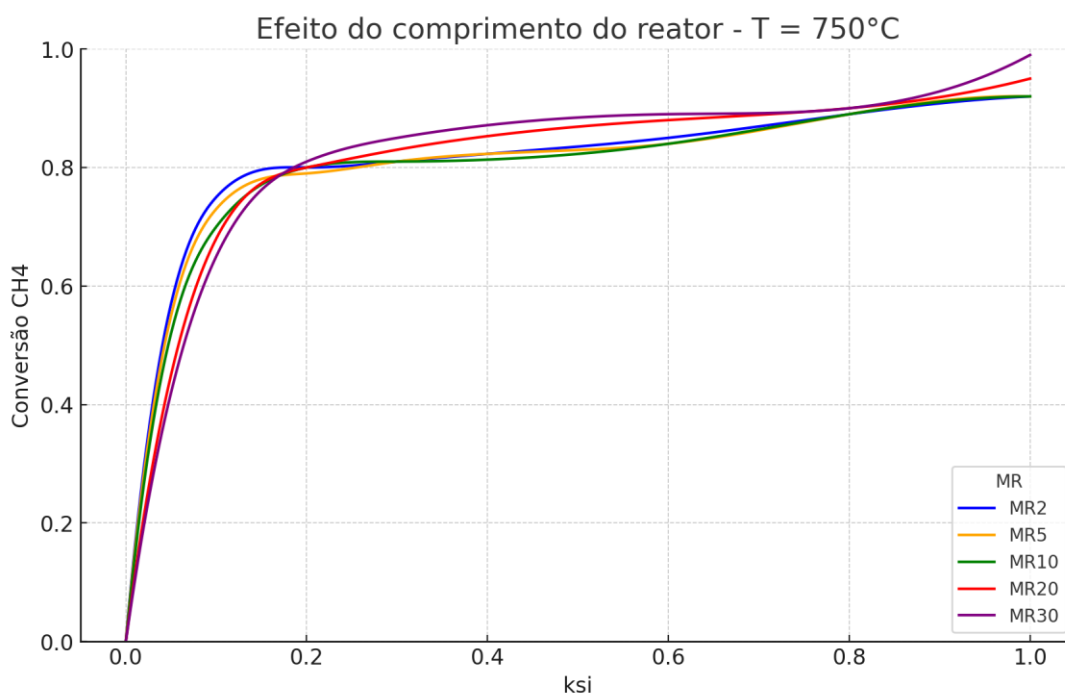
Figura 10 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 750 °C, com espessura de membrana de 6 μm e diferentes pressões



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

A Figura 10 mostra que a conversão atinge um valor máximo (quase 100%) em todas as pressões, exceto a 2 bar, onde ocorre um comportamento diferente, com um rápido aumento e depois uma ligeira diminuição. Isto sugere que a reação é altamente favorecida em altas temperaturas, embora existam limitações em baixas pressões que impedem a conversão completa.

Figura 11 - Efeito do Comprimento do Reator na Conversão de CH₄ em Diferentes Pressões e Temperatura de 750°C

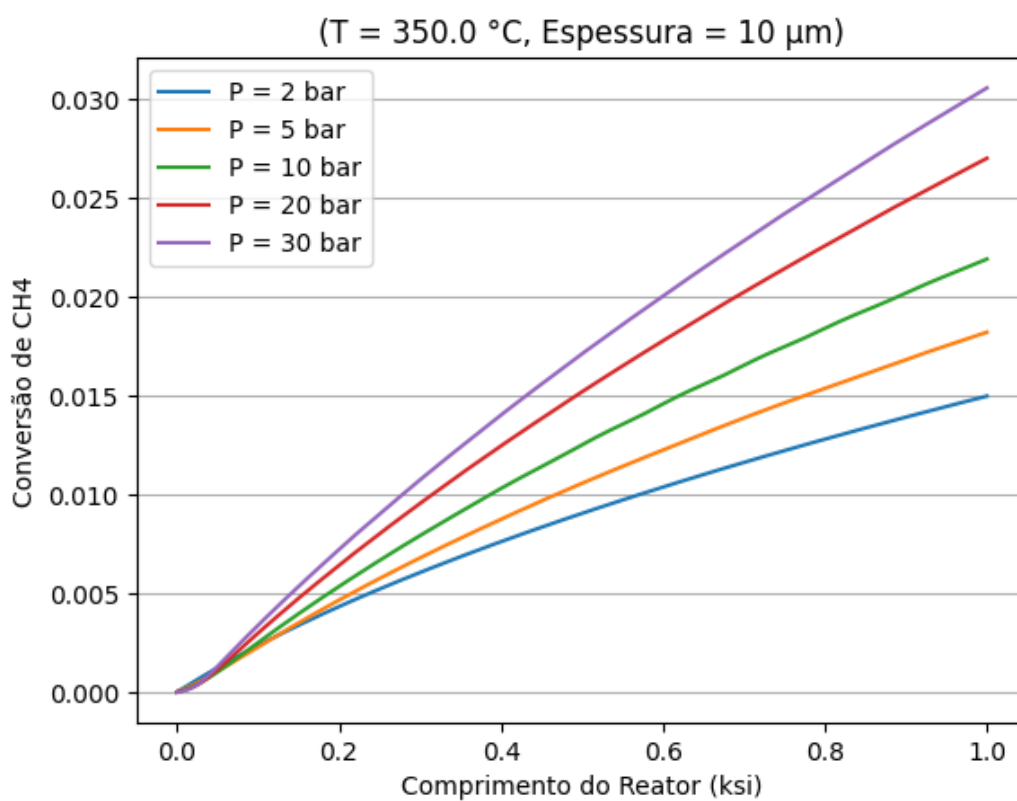


Fonte: Adaptado de ROUX (2011).

Ao comparar os gráficos da literatura com os gerados neste estudo, ambos na temperatura de 750°C, observou-se que as curvas de conversão de CH₄ apresentaram comportamento semelhante ao longo do comprimento do reator de membrana. Em ambos os casos, a conversão de CH₄ aumenta rapidamente nas primeiras partes do reator e depois estabiliza. No gráfico da literatura, a conversão é próxima de 1,0 e em pressões mais elevadas (por exemplo, MR30) este valor é alcançado gradualmente ao longo do comprimento do reator. No gráfico resultante, a taxa de conversão também atinge um valor máximo de 1,0, mas atinge este valor mais rapidamente, especialmente para pressões mais elevadas (por exemplo, 30 bar), onde uma taxa de conversão de 1,0 é alcançada em torno de 0,3 ksi. Apesar de pequenas diferenças na forma como as curvas atingem seus valores máximos de conversão, os valores de conversão numérica obtidos neste estudo são praticamente idênticos aos relatados na literatura. Essas diferenças sutis podem ser atribuídas a alguma variação nos parâmetros de modelagem. No entanto, os resultados obtidos demonstram consistência com os dados da literatura,

validando o comportamento do reator de membrana nas condições simuladas e reforçando a adequação do modelo desenvolvido.

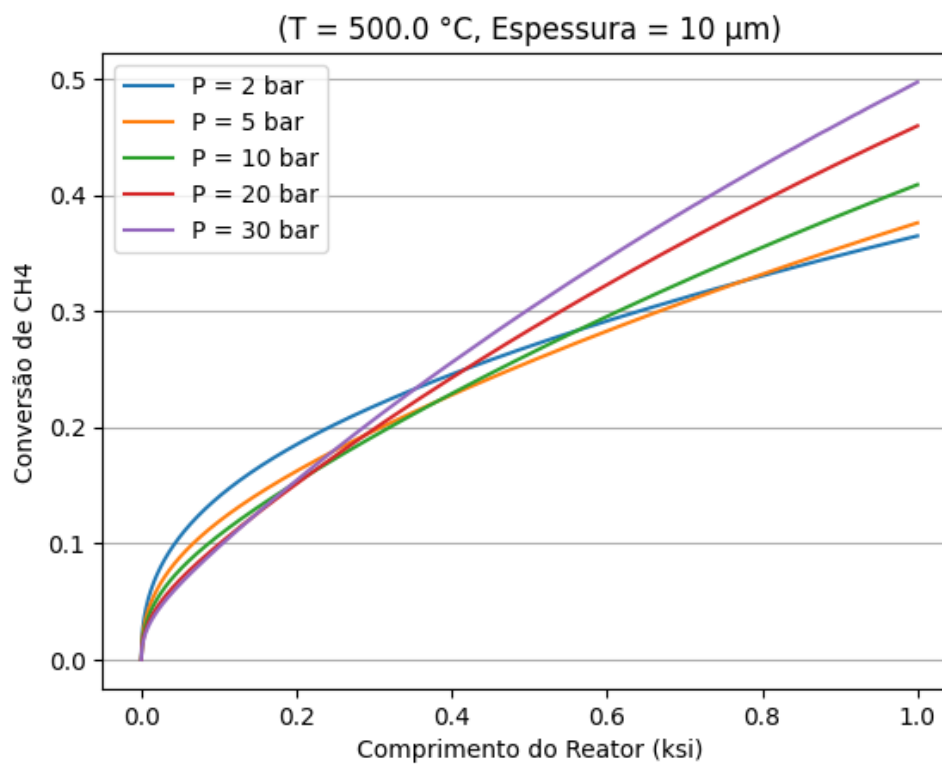
Figura 12 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 350°C, com espessura de membrana de 10 μm e diferentes pressões.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Na Figura 12, o comportamento é semelhante ao da espessura de 6 μm, mas com conversões ligeiramente menores. A pressão de 30 bar ainda proporciona a maior conversão.

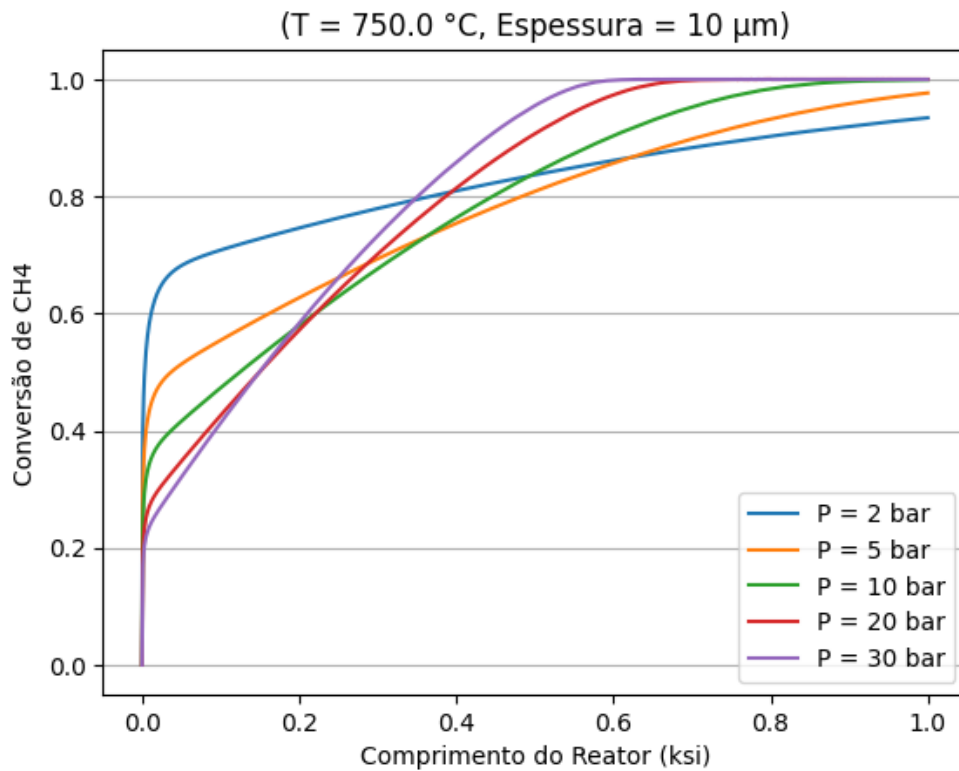
Figura 13 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 500°C, com espessura de membrana de 10 μm e diferentes pressões



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Já na Figura 13, a conversão aumenta, mas as curvas não alcançam o mesmo patamar das observadas para a espessura de 6 μm. A conversão máxima é alcançada com 30 bar, mas as demais pressões apresentam conversão significativa também.

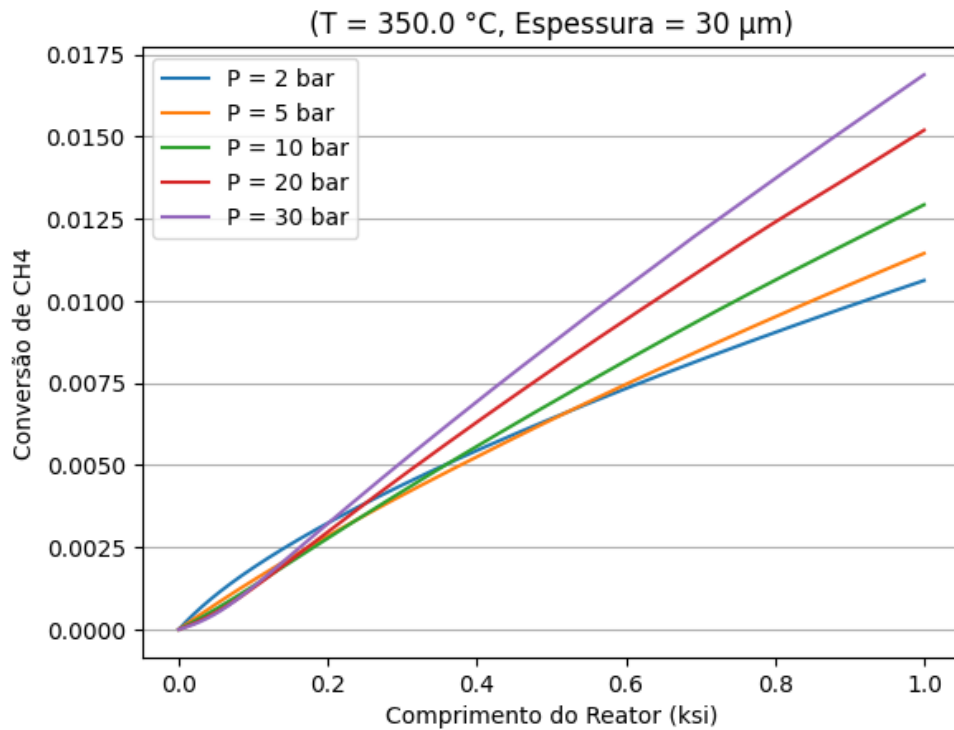
Figura 14 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 750°C, com espessura de membrana de 10 μm e diferentes pressões



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Na Figura 14, observa-se que a conversão atinge valores próximos a 100% em pressões maiores, mas em pressões mais baixas o comportamento ainda é linear e a conversão não é maximizada como no caso de 6 μm.

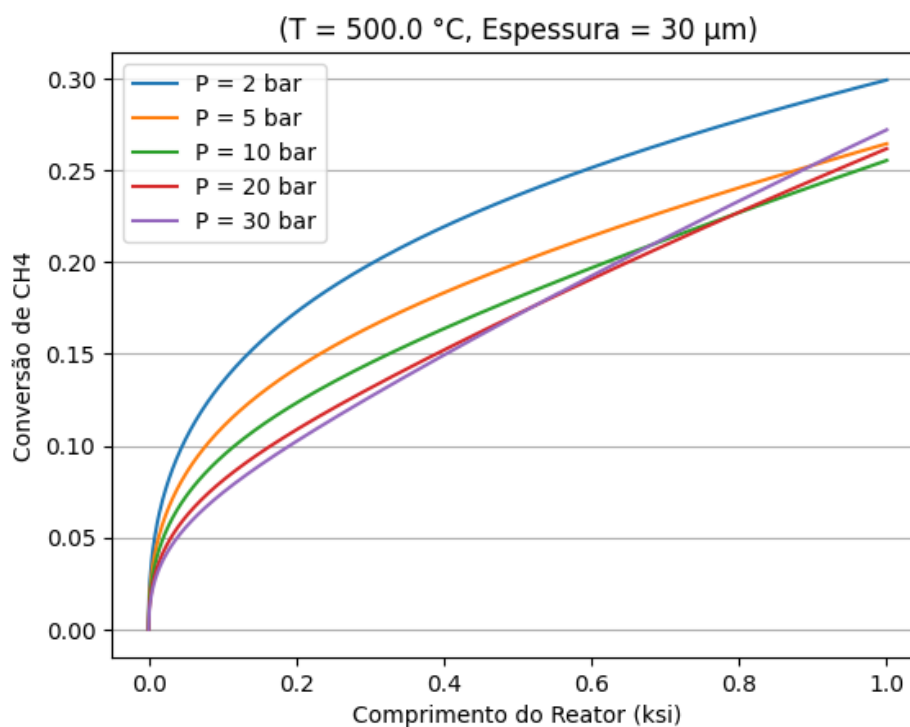
Figura 15 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 350°C, com espessura de membrana de 30 μm e diferentes pressões.



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

A Figura 15, mostra que a conversão de CH₄ é muito menor do que nas espessuras menores, com um comportamento linear mais acentuado. Mesmo em altas pressões, a conversão não ultrapassa 1,75%.

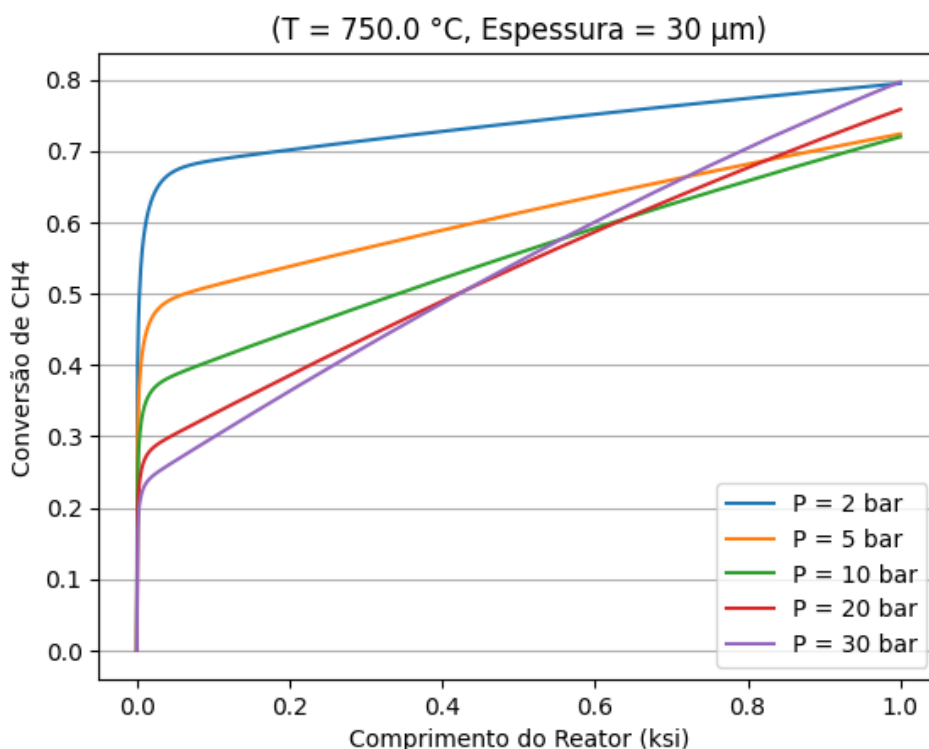
Figura 16 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 500°C, com espessura de membrana de 30 μm e diferentes pressões



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Na Figura 16, observa-se que a conversão melhora, especialmente para pressões mais baixas, como 2 e 5 bar. No entanto, para pressões mais altas, as curvas começam a se alinhar, mostrando que a conversão é limitada pela espessura da membrana.

Figura 17 - Conversão de CH₄ ao longo do comprimento do reator a 750°C, com espessura de membrana de 30 μm e diferentes pressões



Fonte: Elaborado pelo Autor (2024).

Na Figura 17, nota-se que a 750 °C, a conversão aumenta significativamente, atingindo quase 80% a 2 bar, mesmo com uma espessura de filme de 30 μm. Observa-se também que a pressão desempenha um papel menos dominante na conversão quando a temperatura é mais elevada em comparação com espessuras menores (6 μm e 10 μm).

A análise dos gráficos apresentados mostra que com uma espessura da membrana de 6 μm, a conversão a 350 °C é muito baixa, alcançando cerca de 4% em 30 bar e menos de 2% em 2 bar. Ao aumentar a temperatura para 500 °C, a conversão se torna significativamente maior, atingindo níveis médios de 70% em 30 bar e 30% em 2 bar. A 750 °C, a conversão é alta, com quase 100% para pressões de 5 bar ou mais. Com uma espessura de 10 μm, a conversão a 350°C também é baixa, com um máximo de aproximadamente 3% em 30 bar e menos de 1,5% em 2 bar. A 500 °C, a conversão aumenta para níveis médios, chegando a 50% em 30 bar. A 750 °C, a conversão é alta, alcançando cerca de 100% para pressões de 10 bar ou mais. Para a espessura de 30 μm, a conversão a 350 °C é muito baixa, com valores máximos de 1,75% em 30 bar e menos de 1% em 2 bar. A 500 °C, a conversão melhora, mas ainda é considerada baixa a

moderada, com cerca de 30% em 2 bar. No entanto, a 750 °C, a conversão aumenta significativamente, atingindo quase 80% em 2 bar. Isso mostra que, apesar da espessura maior, a alta temperatura pode compensar, permitindo uma conversão eficaz.

A espessura da membrana tem impacto direto na eficiência de conversão de CH₄ no reator. Membranas mais finas (por exemplo, 6 µm) proporcionam conversões mais altas, especialmente em pressões e temperaturas mais baixas, devido à menor resistência à transferência de massa. A conversão de CH₄ diminui significativamente com o aumento da espessura (por exemplo, membranas de 10 µm e 30 µm), com menor conversão em pressões e temperaturas mais baixas. Portanto, a espessura do filme é um fator limitante para a conversão, principalmente em condições menos favoráveis, mas seu efeito pode ser mitigado por altas temperaturas. A pressão e a temperatura também desempenham um papel importante na conversão do metano no reator. Em temperaturas mais baixas, o aumento da pressão tende a aumentar significativamente a conversão, com o aumento da pressão favorecendo a reação. Porém, à medida que a temperatura aumenta, o efeito da pressão torna-se menos significativo, uma vez que as altas temperaturas favorecem a conversão independentemente da pressão aplicada. Em altas temperaturas, como 750°C, a conversão é próxima do máximo possível mesmo em pressões mais baixas, indicando que o calor é muito favorável para esta reação. Portanto, a pressão tem um efeito mais pronunciado em temperaturas mais baixas, enquanto o aumento da temperatura maximiza a conversão e reduz a dependência da pressão para uma conversão eficiente.

Comparando os modelos gerados neste estudo e o modelos da literatura baseado no trabalho de Roux (2011), observa-se algumas diferenças importantes na conversão em reatores de membrana sob diferentes condições de temperatura e pressão. No modelo da literatura, a conversão do metano atinge 0,15 a 350°C para pressões mais elevadas (por exemplo, MR30), enquanto no modelo gerado a conversão máxima a 350°C é de cerca de 0,035 a 30 bar. Isso mostra que no estudo de Roux (2011), a conversão foi maior mesmo em temperaturas mais baixas, possivelmente devido a parâmetros de modelagem mais favoráveis, como membranas mais eficientes ou condições operacionais otimizadas. Ao aumentar a temperatura para 500°C, os modelos da literatura mostram transições tão altas quanto 0,8, enquanto o modelo gerado atinge cerca de 0,6 em pressões mais altas. Embora ambos mostrem um aumento significativo na taxa de conversão com o aumento da temperatura, o modelo Roux (2011) continua a

apresentar valores mais elevados, sugerindo uma otimização mais eficaz dos parâmetros reacionais.

A maior divergência entre os modelos ocorre a 750°C, onde Roux (2011) apresenta conversões que ultrapassam ligeiramente 1,0, enquanto nos modelos gerados, a conversão máxima é limitada a 1,0. No entanto, nos dois casos, a conversão atinge seu valor máximo rapidamente com o aumento da pressão, especialmente a 30 bar, onde a conversão máxima é alcançada por volta de 0,3 ksi de comprimento do reator. Essa diferença pode ser atribuída a ajustes específicos na modelagem ou na cinética reacional. Enquanto os modelos da literatura demonstram um desempenho superior em termos de conversão máxima, os modelos gerados neste estudo exibem um comportamento consistente e coerente, com valores que se aproximam dos encontrados por Roux (2011), validando a robustez do modelo proposto, embora com espaço para melhorias em termos de otimização dos parâmetros operacionais.

5.2 Resultados do estudo de caso 2

A análise do Caso 2 apresenta uma abordagem teórica para a produção de hidrogênio em um reator de membrana utilizando um modelo unidimensional não-isotérmico em estado estacionário. Segundo Roux (2011), a modelagem de reatores não isotérmicos deve incluir um termo de convecção que representa a transferência de energia entre o exterior e o lado da reação através da parede do reator. Um dos desafios significativos apontados por Roux foi a expressão do coeficiente de transferência de calor, devido às complexidades da transferência de calor entre as paredes do reator, o catalisador e a temperatura externa. Para simplificar essa complexidade, é utilizado o coeficiente global de transferência de calor, conforme exemplificado por Dixon (1996) e aplicado por Roux. Esse coeficiente é crucial para resolver o sistema diferencial do reator não isotérmico, que exige a adição de termos específicos de convecção e outras equações auxiliares para definir parâmetros como a condutividade térmica e os números de Reynolds e Prandtl.

No modelo proposto por Roux, a análise teórica resultou na identificação de dificuldades na obtenção de resultados viáveis, destacando a necessidade de simplificações, como a definição de limites para evitar divergências e o tratamento do coeficiente de transferência de calor como uma constante. Roux (2011) concluiu que essas simplificações são essenciais para a viabilidade dos resultados e para a compreensão da distribuição de temperatura

no reator.

O que essa análise representa, essencialmente, é a importância do balanço de energia na modelagem de reatores não isotérmicos. A variação da temperatura ao longo do reator influencia diretamente na conversão de hidrogênio, com a temperatura inicial alta levando a uma queda inicial devido ao consumo de reagentes, seguida por um aumento compensado pelo calor gerado pela convecção até alcançar o equilíbrio térmico. Essa compreensão teórica é fundamental para otimizar as condições operacionais e melhorar a eficiência da produção de hidrogênio em reatores de membrana.

5.3 Resultados do estudo de caso 3

A simulação apresenta a produção de hidrogênio verde usando um eletrolisador do tipo Proton Exchange Membrane (PEM). Um sistema solar fornece a potência necessária para o sistema, incluindo um inversor para corrente contínua (DC-para-AC), um transformador para a voltagem de saída e um retificador para conversão de corrente alternada (AC-para-DC), conforme a tabela 2. Estes parâmetros descrevem uma configuração típica de uma fazenda solar, onde a eficiência e as perdas são fatores críticos para determinar a potência útil disponível para alimentar o eletrolisador PEM.

Nome	Unidades	SF1
Número de séries		1
Número de paralelos		800
Área	m ²	2,83
Eficiência	fração	0,212
Coefficiente de temperatura	fração/K	-0,0035
Irradiância solar	kW/m ²	1
Relação de desempenho	fração	0,8547239139
Temperatura da célula	K	303,15
Potência	kW	402,8455492
Potência secundária	kW	0,5035569365
Tensão	kV	24
Tensão de saída	kV	24
Corrente	A	16,78523122
Perda por sujeira	fração	0,015
Perda por sombreamento	fração	0,04
Perda por neve	fração	0
Perda por mismatch (descasamento)	fração	0,02
Perda por fiação	fração	0,02
Perda por conexões	fração	0,005
Perda por degradação	fração	0,015
Perda por taxa de desempenho	fração	0,01
Perda por envelhecimento	fração	0
Perda por disponibilidade	fração	0,03
Perda total	fração	0,1452760861

Tabela 2 - Especificações utilizadas na configuração da fazenda solar

Considera-se que o eletrolisador opera com um excesso de água, havendo um loop de reciclo modelado da saída do ânodo para a entrada do eletrolisador, conforme a Tabela 3. Estes parâmetros são críticos para o funcionamento eficiente do eletrolisador, indicando as condições operacionais de pressão, temperatura e tensão, bem como a eficiência eletroquímica do sistema.

Nome	Unidades	EY1
Tipo de fluido		Renewables.GreenH2
Conversor		External
Verificação de modo		Process
Tipo de resistência ôhmica (PEM)		Renewables.VohmPEM
Tipo de tensão de circuito aberto		Renewables.Voc
Tipo de tensão de ativação (PEM)		Renewables.VactPEM
Número de paralelos		1
Constante de Faraday		96487
Pressão ânodo	kPa	881,2337686
Pressão cátodo	kPa	890,0078532
Diferença de pressão	kPa	-8,774084565
Temperatura	K	353,15
Densidade de corrente	A/m ²	13,33333333
Tensão	kV	36,6302441
Corrente eletrônica	A	4670,708719
Corrente total	A	7,198157053
Potência	kW	263,6702499
Tensão reversível	kV	1,179305997
Tensão de circuito aberto	kV	1,274229038
Tensão de ativação	kV	0,242518472
Tensão ôhmica	kV	0,0001916983179
Tensão da célula	kV	1,831512205
Tensão termoneutra	kV	1,482695078
Resistência da célula	kΩ	5,088836466
Número de células		20
Área efetiva	m ²	0,539861779
Área do stack	m ²	10,79723558
Área total	m ²	10,79723558
Espessura	mm	0,178
Dever	kJ/s	-0,04771696148
Fração molar de H2O	fração	0,1
Pressão de entrada	kPa	1000,253602
Diferença de pressão na entrada	kPa	119,0198335
Temperatura reversível de circuito aberto	K	353,15
Tensão reversível de circuito aberto	kV	1,179305997

Tabela 3 - Especificações utilizadas na configuração do eletrolisador PEM

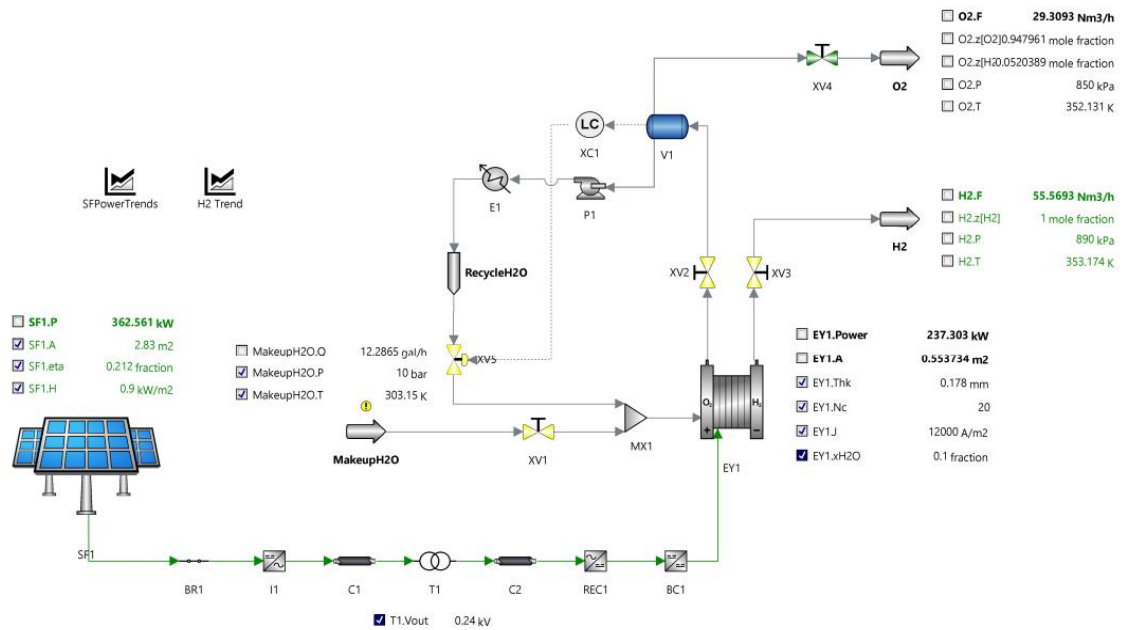
A simulação inclui um cenário adicional que utiliza dados de fonte solar, a fim de calcular a geração de H₂ ao longo de 24 horas. Após esse período, foram gerados os dados mostrados na tabela 4.

Nome	Unidades	H ₂
Verificação de Modo		Processo
Componentes Globais		Frações Molares
Componentes		Global
Indústria		Ocultar
Fases		Fluido
Fluxo Reverso		Refletido
Taxa de Massa	kg/s	0,000001503893876
Taxa Molar	kmol/s	0,0000007460235112
Vazão Volumétrica	m ³ /s	0,000002473983789
Pressão	kPa	890
Temperatura	K	353,1500037
VF	Fração Molar	1,953112033
z[H ₂]	Fração Molar	1
z[O ₂]	Fração Molar	0
z[H ₂ O]	Fração Molar	0
y[H ₂]	Fração Molar	1
y[O ₂]	Fração Molar	0
y[H ₂ O]	Fração Molar	0
x[H ₂]	Fração Molar	1
x[O ₂]	Fração Molar	0
x[H ₂ O]	Fração Molar	0

Tabela 4 - Resultados na saída do PEM

Os resultados mostram que o sistema gera uma pequena quantidade de hidrogênio a uma pressão e temperatura específicas. A análise dos dados fornecidos pela planta, na Figura 9, revela diversos aspectos importantes sobre o desempenho e a eficiência do sistema integrado de produção de hidrogênio utilizando energia solar e um eletrolisador PEM. As frações molares de hidrogênio (z[H₂], y[H₂], x[H₂]) são todas 1, indicando que o hidrogênio gerado é de alta pureza, sem a presença de oxigênio ou vapor d'água. Isso é crucial para aplicações que requerem hidrogênio de alta qualidade.

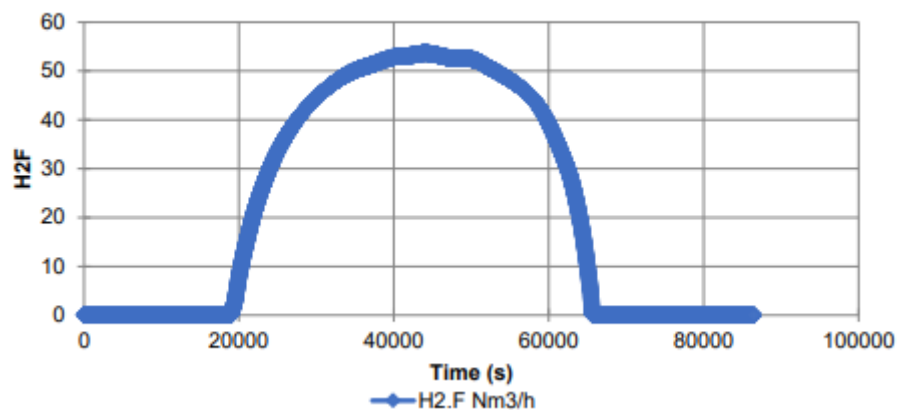
Figura 9 - Fluxograma geral do problema mostrando uma ilustração básica da produção de hidrogênio verde a partir de uma fazenda solar.



Fonte: AVEVA Process Simulation 2024[®], 2024.

Segundo a Figura 10, a produção de hidrogênio começa às 5h e voltando à 0 às 18h, o que dá 13 horas de produção aproximadamente.

Figura 10 - Produção de H₂ ao longo do tempo



Fonte: AVEVA Process Simulation 2024[®], 2024.

A análise das tabelas de especificações e resultados confirma que o sistema pode operar de forma estável e eficaz, contribuindo para a geração sustentável de hidrogênio. O uso do AVEVA Process Simulation 2024[®] para modelar a produção de hidrogênio por eletrólise com PEM permite uma análise detalhada e uma compreensão profunda do processo. Essa simulação pode ser usada para explorar diferentes cenários operacionais, identificar gargalos no processo, e desenvolver estratégias para aumentar a eficiência e reduzir os custos operacionais

Capítulo 6: Conclusões

Os sistemas à base de hidrogênio são alternativas muito promissoras para a diversificação da matriz energética, tornando-a mais sustentável a longo prazo. Para atingir esse objetivo, é necessário que esses sistemas sejam acessíveis, confiáveis, limpos e eficientes. Os reatores a membrana são dispositivos inovadores que utilizam membranas para separar produtos e reagentes durante reações químicas, melhorando a eficiência e a conversão. O hidrogênio verde produzido através da eletrólise emerge como uma solução limpa e relevante para a redução das emissões de gases com efeito de estufa. Este trabalho analisou a produção de hidrogênio a partir de reatores de membrana utilizando a linguagem de programação Python e a análise de um caso da literatura, além de introduzir o estudo da produção via eletrolisadores PEM através de um simulador de processos químicos, o AVEVA Process Simulation 2024[®].

Ao final, a análise revelou que parâmetros como temperatura, pressão, comprimento do reator e a presença da membrana influenciam na conversão do metano e, conseqüentemente, na produção de hidrogênio. A análise realizada neste trabalho também apresentou resultados extremamente satisfatórios. Esses resultados foram comparados com a literatura disponível, permitindo certa validação. Os resultados obtidos neste estudo indicam que o reator de membrana apresentou um desempenho promissor em condições específicas de temperatura e pressão. Conforme destacado por Roux (2011), o modelo isotérmico utilizado apresenta limitações, principalmente pela ausência de balanços de energia, o que pode afetar a precisão dos resultados. Ainda assim, as tendências observadas no modelo isotérmico estão em concordância com as da literatura, especialmente no que se refere ao aumento da conversão de CH₄ com a elevação da temperatura.

A análise detalhada revelou que, a 350°C, a conversão de CH₄ aumenta com a pressão, mas permanece em níveis relativamente baixos, não ultrapassando 3,5%. Já a 500°C, a conversão melhora significativamente, alcançando até 60% a 30 bar. No entanto, a 750°C, apesar de a conversão atingir quase 100% em altas pressões, observou-se um comportamento diferente, com a pressão exercendo um impacto menos pronunciado, especialmente com membranas de maior espessura. Comparando com os resultados de Roux (2011), a principal divergência está na conversão a 750°C, onde os modelos da literatura reportam conversões ligeiramente superiores a 1,0, enquanto no presente estudo a conversão máxima foi limitada a

1,0. No entanto, o comportamento geral do reator foi consistente com os dados da literatura, validando a robustez do modelo proposto. As diferenças observadas podem ser atribuídas a variáveis como a espessura da membrana, que desempenhou um papel crucial na eficiência de conversão. Em conclusão, a temperatura ideal para maximizar a conversão de metano parece ser em torno de 500°C, com altas pressões favorecendo o processo. No entanto, em temperaturas elevadas como 750°C, o efeito da pressão se torna menos significativo, e é preferível operar em pressões mais baixas para otimizar a eficiência do processo. Essas observações oferecem uma visão detalhada sobre as condições operacionais ótimas para o reator de membrana, destacando a necessidade de ajustes na pressão e na espessura da membrana para alcançar a máxima eficiência em diferentes condições.

No terceiro estudo de caso, as simulações demonstram que a produção de hidrogênio verde através de eletrolisadores solares PEM é viável. A análise das especificações e tabelas de resultados confirma que o sistema funciona de forma estável, contribuindo para a produção sustentável de hidrogênio. A modelagem da produção de hidrogênio via eletrólise PEM usando o AVEVA Process Simulation 2024[®] permite uma análise detalhada e uma compreensão aprofundada do processo, visto que revela diversos aspectos importantes sobre o desempenho e a eficiência do sistema integrado de produção de hidrogênio utilizando energia solar e um eletrolisador PEM. As frações molares de hidrogênio ($z[\text{H}_2]$, $y[\text{H}_2]$, $x[\text{H}_2]$) são todas 1, indicando que o hidrogênio gerado é de alta pureza, sem a presença de oxigênio ou vapor d'água. Isso é crucial para aplicações que requerem hidrogênio de alta qualidade. A simulação pode ser utilizada para explorar diferentes cenários operacionais, identificar gargalos de processos e desenvolver estratégias para melhorar a eficiência e reduzir custos operacionais. No entanto, este estudo de caso é mais uma introdução e mais pesquisas são necessárias para garantir melhores resultados e análises mais robustas.

Em resumo, cada método analisado tem as suas vantagens específicas, devendo a escolha da tecnologia mais adequada ter em conta as especificidades de cada aplicação bem como os objetivos de sustentabilidade e eficiência energética. Contudo, seria valioso realizar uma análise abrangente de custo-benefício que considerasse não apenas os custos de investimento e operacionais, mas também os benefícios econômicos associados à sustentabilidade e à redução de emissões. Isto ajudará a avaliar a viabilidade econômica da tecnologia em diferentes cenários e condições de mercado, ajudando a identificar as soluções mais eficientes e economicamente benéficas para a produção de hidrogênio. A incorporação

desta perspectiva econômica proporciona uma compreensão mais completa dos reais impactos de cada tecnologia e orienta decisões mais informadas no desenvolvimento de soluções sustentáveis de produção de hidrogênio.

Referências

AVEVA. AVEVA Process Simulation 2024®. Versão 2024. Aveva Group plc, 2024.

AYTURK, S. (2007). Process Development for Hydrogen Production via Water-Gas Shift Reaction Using Aspen HYSYS. *International Journal of Engineering Research in Africa*, 30, 144-153.

BESSARABOV, Dmitri; MILLET, Pierre. Fundamentals of water electrolysis. In: PEM water electrolysis. [S.l.]: Elsevier, 2018

BEZERRA, F. (2021). Hidrogênio verde: nasce um gigante no setor de energia. *Caderno Setorial ETENE*, Fortaleza, ano 6, n. 212, p. 1-13. Disponível em: https://www.bnb.gov.br/s482-dspace/bitstream/123456789/1109/1/2021_CDS_212.pdf. Acesso em: jun. 2024.

CAVALIERE, P. (2023). *Water Electrolysis for Hydrogen Production*. 1. ed. Berlin: Springer-Verlag GmbH.

CORONAS, J.; SANTAMARIA, J. (1999). Catalytic reactors based on porous ceramic membranes. *Catalysis Today*, 51, 377-389.

CSIRO. (2024). Disponível em: <https://www.csiro.au/>.

DIXON, A. *Chemical Engineering and Processing*, v. 35, p. 323-331, 1996.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. (2022). Nota Técnica Produção e Consumo de Hidrogênio em Refinarias no Brasil. Disponível em: <https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-667/NT-EPE-DPG-SDB-2022-01%20-%20Hidrog%C3%AAnio%20em%20Refinarias.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2024.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. Nota Técnica: Bases para a Consolidação da Estratégia Brasileira do Hidrogênio. Nota Técnica EPE-DEA-NT-003/2021, 23 de fevereiro de 2021. Disponível em: [https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20\(2\).pdf](https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-569/Hidroge%CC%82nio_23Fev2021NT%20(2).pdf). Acesso em: 10 jul. 2024.

ESTÊVÃO, T. E. R. O hidrogênio como combustível. 2008. Tese (Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Porto, Porto, 2008. Disponível em: <http://hdl.handle.net/10216/58102>. Acesso em: jun. 2024.

FURLAN, A.L. (2012). Análise técnica e econômica do uso do hidrogênio como meio armazenador de energia elétrica proveniente de fontes eólicas. Campinas, SP.

GRIGORIEV, S., et al. (2011). Hydrogen Production: Overview of Technology and Challenges. *Energy*, 36(12), 7134-7145.

KALAMARAS, C. M.; EFSTATHIOU, A. M. (2013). Hydrogen Production Technologies: Current State and Future Developments. *Conference Papers in Energy Science*, 2013, 690627.

LABAKI, J. Introdução a python – Módulo A. Ilha Solteira – SP: Universidade Estadual Paulista (UNESP), 2011. (Apostila).

LAMEIRAS, F. L. (2019). O hidrogênio como vetor de energia. Orientador: Prof Dr Fernanda das Graças Corrêa. Monografia (Diploma em Altos Estudos de Política e Estratégia). Escola Superior de Guerra, Rio de Janeiro, Brasil.

LELUDAK, F. T.; HAUS, T. L. (2013). Célula de hidrogênio: estudo e construção de uma célula eletrolítica para produção de hidrogênio gasoso. *Caderno PAIC*, 14(1), 383-397.

LOPES, D. G. (2009). Análise técnica e econômica da inserção da tecnologia de produção de hidrogênio a partir da reforma de etanol para geração de energia elétrica com células a combustível. Campinas.

MADIA, G.; BARBIERI, G.; DRIOLI, E. Canadian Journal of Chemical Engineering, v. 77, 1999.

NAZIR, H., et al. (2020). Is the H2 economy realizable in the foreseeable future? Part I: H2 production methods? International Journal of Hydrogen Energy, 45(27), 13777-13788.

NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. (2017). A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 67, 597-611.

OLATEJU, I. I.; GIBSON-DICK, C.; EGEDE, S. C. O.; GIWA, A. (2017). Process Development for Hydrogen Production via Water-Gas Shift Reaction Using Aspen HYSYS. International Journal of Engineering Research in Africa, 30, 144-153.

OLIVEIRA, R. C. (2022). TD 2787 - Panorama do hidrogênio no Brasil. Texto Para Discussão, Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada - IPEA. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.38116/td2787>. Acesso em: jun. 2024.

ROUX, J. F. (2011). Membrane Reactor Modeling for Hydrogen Production through Methane Steam Reforming. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Worcester Polytechnic Institute.

SANTOS, A. C. F. Análise da Viabilidade Econômica da Produção de Hidrogênio em Usinas Hidrelétricas: estudo de caso em Itaipu. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2004. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/87403>. Acesso em: 01 jul. 2024.

SOUZA, M. (2018). Hidrogênio e células a combustível. 1. ed. Rio de Janeiro: Synergia.

TSOTSAS, E.; SCHLÜNDER, E. U. Heat transfer in packed beds with fluid flow: remarks on the meaning and the calculation of a heat transfer coefficient at the wall. *Chemical Engineering Science*, 1990.

WANNIARACHNICHI, S., et al. (2022). Transforming Road freight transportation from fossils to hydrogen: Opportunities and challenges. *International Journal of Sustainable Transportation*.

WASSILJEWA. *Physik. Zeitschrift*. [S.l.: s.n.], v. 5, 1904.

Xu, J., & Froment, G. F. (1989). *Chemical Reaction Engineering*. Marcel Dekker.

Apêndices

Apêndice A

Código desenvolvido em Python - Conversão de metano (CH₄) em um reator de membrana (MR) isotérmico

```
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.integrate import solve_ivp

# Definição das constantes e parâmetros globais
theta = np.zeros(5)
Eta = np.array([0.01, 0.3, 0.01])
Pp = 1 # Pressão no permeado [bar]
R = 8.314 # Constante dos gases [J/(K.mol)]
krr = np.array([1.8e-4, 7.6, 2.2e-5]) # Constantes cinéticas [kmol.bar^0.5 / kgcat.h]
E = np.array([240100, 67100, 243900]) # Energias de ativação [J/mol]
Kar = np.array([0.18, 0.4, 40.9, 0, 0.029]) # Constantes de equilíbrio [1/bar]
DH = np.array([-38300, 88700, -70700, 0, -82900]) # Entalpias de reação [J/mol]
Gc = np.array([
    [-75.3, 7.6e-2, 1.9e-5], # CH4
    [-241.7, 4.2e-2, 7.4e-6], # H2O
    [-109.9, -9.2e-2, 1.5e-6], # CO
    [-393.4, 3.8e-3, 1.3e-6] # CO2
])
sweep = 10 # Fator de varredura
Ptot = np.array([2, 5, 10, 20, 30]) # Pressões totais no reator [bar]
L = 7 # Comprimento do reator [m]
espessuras = np.array([6e-6, 10e-6, 30e-6]) # Espessuras da membrana [m]
r0 = 1 * 2.54e-2 # Raio do tubo sem membrana [m]
Ri = 2.5 * 2.54e-2 # Raio interno do reator [m]
PhiB = 0.5 # Porosidade do leito
rhocat = 2100 # Densidade do catalisador [kg/m3]
```

```

Fa0 = 1 # Alimentação inicial de CH4 [kmol/h]
theta[1] = 3 # F0(H2O)/F0(CH4)
theta[4] = 0.01 # F0(H2)/F0(CH4)

# Coeficientes estequiométricos
mu = np.array([
    [-1, 0, -1], # CH4
    [-1, -1, -2], # H2O
    [1, -1, 0], # CO
    [0, 1, 1], # CO2
    [3, 1, 4] # H2
])

# Temperaturas de interesse (350°C, 500°C, 750°C)
temperaturas = np.array([350 + 273.15, 500 + 273.15, 750 + 273.15])

# Função para calcular a energia livre de Gibbs
def gibbs_energy(T, Gc):
    return Gc[0] + Gc[1] * T + Gc[2] * T**2

# Função f3 para o reator de membrana (MR)
def f3(ksi, u, Pt, Kar, Ke, kr, C1, C2, Pp, sweep, Eta, theta, delta):
    S = Pt / (1 + np.sum(theta[1:]) + 2 * u[0] - u[2])
    P = np.zeros(5)
    P[0] = max((1 - u[0]) * S, 1e-6) # Pressão parcial de CH4
    P[1] = max((theta[1] - u[0] - u[1]) * S, 1e-6) # Pressão parcial de
H2O
    P[2] = max((theta[2] + u[0] - u[1]) * S, 1e-6) # Pressão parcial de CO
    P[3] = max((theta[3] + u[1]) * S, 1e-6) # Pressão parcial de CO2
    P[4] = max((theta[4] + 3 * u[0] + u[1] - u[2]) * S, 1e-6) # Pressão
parcial de H2

    # Expressão das taxas de reação
    DEN2 = (1 + Kar[0] * P[0] + Kar[2] * P[2] + Kar[4] * P[4] + Kar[1] *
P[1] / P[4])**2
    r = np.zeros(3)
    r[0] = Eta[0] * (kr[0] / (P[4]**2.5)) * (P[0] * P[1] - P[4]**3 * P[2] /
Ke[0]) / DEN2

```

```

    r[1] = Eta[1] * (kr[1] / P[4]) * (P[2] * P[1] - P[4] * P[3] / Ke[1]) /
DEN2
    r[2] = Eta[2] * (kr[2] / (P[4]**3.5)) * (P[0] * P[1]**2 - P[4]**4 *
P[3] / Ke[2]) / DEN2

# Pressão de hidrogênio no lado permeado
Pmem = max(Pp * u[2] / (u[2] + sweep), 1e-6)

# Sistema de equações diferenciais
dudksi = np.zeros(3)
dudksi[0] = C1 * (r[0] + r[2]) # Taxa de variação de u1
dudksi[1] = C1 * (r[1] + r[2]) # Taxa de variação de u2
dudksi[2] = C2 * (P[4]**0.5 - Pmem**0.5) # Taxa de variação de u3

return dudksi

# Integração e plotagem
ksi_values = np.linspace(0, 1, 1001)

for delta in espessuras:
    for T in temperaturas:
        plt.figure()
        for Pt in Ptot:
            kr = np.zeros(3)
            Ka = np.zeros(5)
            G0 = np.zeros(4)
            Ke = np.zeros(3)

            for i in range(3):
                kr[i] = krr[i] * np.exp(E[i] * (1 / 648 - 1 / T) / R)
            for i in range(5):
                Ka[i] = Kar[i] * np.exp(DH[i] * (1 / T - 1 / T) / R)
            for i in range(4):
                G0[i] = gibbs_energy(T, Gc[i, :])

            DGrxn = np.zeros(3)
            for i in range(3):
                DGrxn[i] = np.sum(mu[:4, i] * G0)
                Ke[i] = np.exp(-DGrxn[i] / (R * T))

```

```

# Outros parâmetros
rit = r0 + delta # Atualiza o raio interno com a nova
espessura

Ac = np.pi * (Ri**2 - rit**2)
Qpd = 6.3227e-3 * np.exp(-15630 / (R * T))
rhoB = rhocat * (1 - PhiB)
C1 = rhoB * Ac * L / Fa0
C2 = Qpd * 2 * np.pi * rit * L / (Fa0 * delta * 22.4)

u0 = [0, 0, 0]
sol = solve_ivp(lambda ksi, u: f3(ksi, u, Pt, Kar, Ke, kr, C1,
C2, Pp, sweep, Eta, theta, delta),
                [ksi_values[0], ksi_values[-1]], u0,
t_eval=ksi_values)
conversion_metano = sol.y[0] # Conversão de metano ao longo do
reator

# Plotagem da conversão de metano ao longo do comprimento
adimensional do reator
plt.plot(ksi_values, conversion_metano, label=f'P = {Pt} bar')

plt.xlabel('Comprimento do Reator (ksi)')
plt.ylabel('Conversão de CH4')
plt.title(f'(T = {T - 273.15:.1f} °C, Espessura = {delta * 1e6:.0f}
µm)')

plt.legend()
plt.grid(True, axis='y') # Mostra apenas as linhas horizontais da
grade

plt.show()

```

Dados e parâmetros utilizados nessa simulação:

Parâmetro	Símbolo	Valor	Unidades	Descrição
Theta	θ	[0, 3, 0, 0, 0.01]	-	Parâmetro theta
Eta	η	[0.01, 0.3, 0.01]	-	Parâmetro Eta
Pressão no permeado	Pp	1	bar	Pressão no lado permeado da membrana

Constante dos gases	R	8.314	J/(K·mol)	Constante dos gases
Constantes cinéticas	krr	[1.8e-4, 7.6, 2.2e-5]	kmol·bar ^{0.5} / kgcat·h	Constantes cinéticas para as reações
Energias de ativação	E	[240100, 67100, 243900]	J/mol	Energias de ativação para as reações
Constantes de equilíbrio	Kar	[0.18, 0.4, 40.9, 0, 0.029]	1/bar	Constantes de equilíbrio
Entalpias de reação	DH	[-38300, 88700, -70700, 0, -82900]	J/mol	Entalpias de reação
Gibbs (CH ₄)	Gc[0]	[-75.3, 7.6e-2, 1.9e-5]	-	Energia livre de Gibbs do CH ₄
Gibbs (H ₂ O)	Gc[1]	[-241.7, 4.2e-2, 7.4e-6]	-	Energia livre de Gibbs da H ₂ O
Gibbs (CO)	Gc[2]	[-109.9, -9.2e-2, 1.5e-6]	-	Energia livre de Gibbs do CO
Gibbs (CO ₂)	Gc[3]	[-393.4, 3.8e-3, 1.3e-6]	-	Energia livre de Gibbs do CO ₂
Fator de varredura		10	-	Fator de varredura
Pressões totais no reator	Ptot	[2, 5, 10, 20, 30]	bar	Pressões totais no reator
Temperaturas	T_values	[350, 500, 750]	°C	Temperaturas utilizadas nas simulações
Comprimento do reator	ksi_values	np.linspace(0, 1, 1001)	-	Valores de ksi para integração
Condições iniciais	u0	[0, 0, 0]	-	Condições iniciais para as variáveis u
Constante 1	C1	1	-	Constante C1
Constante 2	C2	1	-	Constante C2