

PROTÓTIPO DE UM REATOR SOLAR DE ALTO FLUXO PARA REFORMA A VAPOR DE METANO

Leandro Luis Cesar de Oliveira Júnior¹, Gerhard Ett^{1,2}, Lina Maria Cardona³, Rodrigo Condotta¹

¹ Departamento de Engenharia Química, Centro Universitário da FEI

² Departamento de Pesquisa e Desenvolvimento, SENAI CIMATEC Park

³ Departamento de Engenharia Mecânica, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
leandrocesar.0620@gmail.com, rcondotta@fei.edu.br

Resumo: A presente proposta tem como objetivo a avaliação térmica, hidráulica e química de um reator solar formado por uma cavidade negra, e sua integração com o simulador solar de alto fluxo (HFSS) para realização da reação de reforma a vapor de gás metano. Foi avaliado o equilíbrio térmico na cavidade reatora, obtendo conversão de 77% de Hidrogênio, assim como fluxo máximo de calor de 1028 (kWm⁻²), com eficiência de conversão de energia igual a 10,1%.

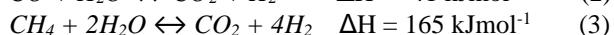
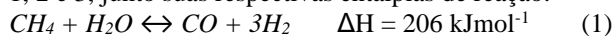
1. Introdução

A demanda energética mundial está em constante crescimento, assim como a procura por novas fontes que sejam eficientes e sustentáveis. A energia solar se destaca mundialmente como uma fonte energética alternativa com potencial para substituir total ou parcialmente as fontes fósseis. As diferentes possibilidades de uso desta forma de energia renovável, incluem desde pequenos sistemas independentes até grandes usinas de energia que usam energia solar concentrada.

Uma forma de utilizar a energia solar concentrada é a sua conversão em energia química por meio de rotas termoquímicas, gerando combustíveis solares (*solar fuels*), tal como o hidrogênio e o monóxido de carbono. Não há uma previsão exata da demanda global de hidrogênio verde para 2023. De acordo com um relatório da Agência Internacional de Energia (AIE), a demanda global de hidrogênio verde pode chegar a 140 milhões de toneladas por ano até 2050, com a maior demanda vindo da indústria, seguida pela mobilidade e uso residencial.

Um dos grandes objetivos para a produção de hidrogênio verde é estar alinhado aos ODS (Objetivos de Desenvolvimento Sustentável), o qual prospecta como tema central dentro de energias sustentáveis conversões superiores a 26% para processos não convencionais, com meta para o ano de 2030.

A reação de reforma a vapor do metano, principalmente endotérmica, é favorável se comparada a reforma seca, uma vez que a mesma pode ocorrer sem a necessidade de catalisadores, porém com maior adição de energia, em três etapas paralelas descritas pelas equações 1, 2 e 3, junto suas respectivas entalpias de reação.



2. Metodologia

A sequência experimental adotada é dada pela Figura 1, onde foi disponibilizado o aparato desenvolvido no laboratório do SISEA, na Escola Politécnica de São Paulo, por Varon [1].

O aparato, Figura 2, conta com 8 espelhos colimados em formato paraboloide com centro focal no simulador de alto fluxo. Junto são dispostas 8 lâmpadas de xênon de 4 kW (120A, 34V e temperatura de cor de 6200K), para simulação da energia solar.

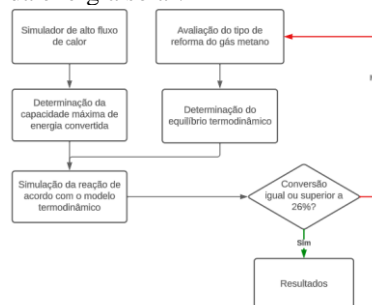


Figura 1 – Algoritmo seguido.



Figura 2 – Disposição dos espelhos colimados (esquerda) e lâmpadas de xênon (direita).

O fluxo de calor foi medido com uma placa trocadora de calor do tipo *Gardon Gauge* GG01-250, posicionado no foco do paraboloide dos espelhos. A avaliação da quantidade de calor foi medida via uma câmera industrial monocromática 8-bit DMK 33GP1300 instalada a 1500 mm do foco de concentração de calor, utilizando o *software Capture 2.4*®.

A determinação equilíbrio químico leva em consideração que há somente metano e água na entrada do reator, com uma razão $R = 3$ entre moles de água e metano, sendo possível determinar a composição de cada espécie de acordo com a equação 4.

$$y_i = \frac{n_{i0} + \sum_j v_{i,j} \varepsilon_j}{n_o + \sum_j v_j \varepsilon_j} \quad (4)$$

Onde, $v_{(i,j)}$ representa o número estequiométrico da espécie i na reação j , n_{i0} o número de moles iniciais da espécie i , n_o é o número total de moles inicialmente presente, e ε_j a coordenada de reação que representa o grau até o qual a reação j ocorreu.

Utilizando o desenvolvimento matemático de Smith *et al.* [2] para determinação das equações que regem o sistema em equilíbrio. A constante de equilíbrio K_j , dependente da variação da energia livre de Gibbs padrão

da reação (equação 5), sendo é possível descrever a energia livre de Gibbs pela equação 6.

$$-\ln(K) = \frac{\Delta G^0}{RT} \quad (5)$$

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{\Delta G_0^0 - \Delta H_0^0}{RT_0} + \frac{\Delta H_0^0}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} dT - \frac{1}{T} \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{RT} dT \quad (6)$$

Para o caso de um gás ideal a dependência com a temperatura dos calores específicos de cada espécie é representada analiticamente pelas equações (7) e (8), que por sua vez representam a integral do terceiro e quarto termo do lado direito da equação (6).

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R} dT = \Delta AT_0(\tau - 1) + \frac{\Delta BT_0^2(\tau^2 - 1)}{2} + \frac{\Delta CT_0^3(\tau^3 - 1)}{3} + \frac{\Delta D}{T_0} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (7)$$

$$\int_{T_0}^T \frac{\Delta C_P^0}{R T^2} dT = \frac{\Delta A \ln \tau}{T} + \frac{\left[\Delta BT_0 + \left(\Delta CT_0^2 + \frac{\Delta D}{\tau^2 T_0^2} \right) \left(\frac{\tau + 1}{\tau} \right) \right] (\tau - 1)}{T} \quad (8)$$

Onde, $\Delta A = \sum_i (v_i A_i)$, analogamente para ΔB , ΔC , ΔD , e $\tau = T/T_0$. A_i são as constantes fornecidas por Smith et al. [2], analogamente para B_i , C_i , D_i . A relação entre as constantes de equilíbrio e a composição dos gases é dada pela equação 9.

$$\prod_i (y_i)^{v_i} = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{-v} K \quad (9)$$

Foi considerado ainda que todo o calor cedido para o meio é convertido integralmente para a reação, devido sua característica endotérmica.

3. Resultados

Através dos medidores de calor máximo do reator, assim como o de máximo fluxo de calor disponível na área receptora, foi determinada a dispersão de calor da combinação das lâmpadas e o fluxo de calor ao longo dos eixos x, y e z nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

Obtendo-se fluxo máximo de calor de 1028 (kWm⁻²), a uma potência máxima de 2,95 (kW). A eficiência entre o simulador para com o observado foi de 10,1% e deve-se majoritariamente a perdas por convecção e condução do aparato, além de picos de potência que a rede pode apresentar no processo.

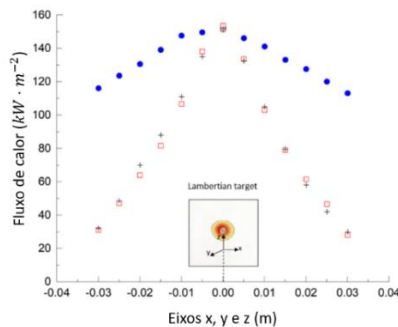


Figura 3 – Fluxo de calor ao longo dos eixos (+)x, (□) y e (●) z.

Utilizando os dados para os componentes químicos de Smith et al [2], foram obtidos dados para polinômio de equilíbrio, entalpia de formação e reação das espécies, como visto nas Tabelas I-III, respectivamente.

Tabela I - . Parâmetros do polinômio de Smith et al [2].

<i>i</i>	<i>v_i</i>	A	B (x10 ³)	C (x10 ⁶)	D (x10 ⁻⁵)
CH ₄	-1	1,702	9,081	2,164	0
CO	1	3,376	0,557	0	-0,031
H ₂ O	-1	3,47	1,45	0	0,121
H ₂	3	3,249	0,422	0	0,083
CO ₂	1	5,457	1,045	0	-1,157

Tabela II - . Entalpias de formação das espécies [2]:

<i>i</i>	ΔH_{298}^0 , kJ mol ⁻¹	ΔG^0 , kJ mol ⁻¹
CH ₄	-74.520	-50.460
CO ₂	-393.509	-394.359
CO	-110.525	-137.169
H ₂ O	-241.818	-228.572

Tabela III - . Entalpias de formação das reações [2]:

Equação [j]	1	3
ΔH_r^0 , kJ mol ⁻¹	205813	164647
ΔG_r^0 , kJ mol ⁻¹	141863	113245

Com os valores das constantes de equilíbrio obtidas, foi possível obter as frações de reação de cada espécie como função da temperatura, ilustrados na Figura 4.

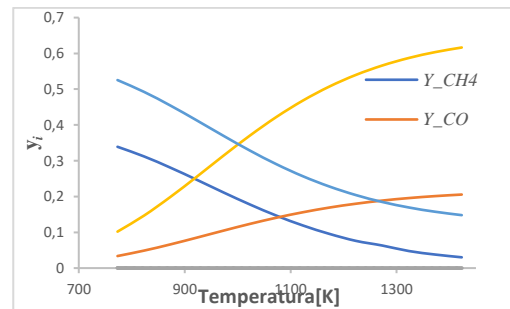


Figura 4 – Composições de equilíbrio em função da temperatura [K].

4. Conclusões

Após avaliação da quantidade de calor cedida, além da capacidade do reator em 77% de conversão, será dada continuidade ao estudo avaliando experimentalmente a conversão obtida com um modelo em escala, em situações com e sem catalisador de óxido de Ferro. De modo que atualmente o projeto apresenta grande potencial de escalonamento em futuro reator piloto.

5. Referências

- [1] Canto, L., Varon, L., Barreto, G. A. e Simões-Moreira, J. R. Comparison of Concentrators for an Off the Shelf High Flux Solar Simulator. International Conference on Innovative Applied Energy, Oxford, 2019. V. 16 (2) pp. 79-92, 2017.
 [2] Smith, J. M.; Van-Ness, H.C.; Abbot, M. M. Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química. 5ª ed. LTC, 2000.

v

Agradecimentos

A Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, laboratórios do SISEA, por realização das medidas, concessão do aparato experimental e apoio bibliográfico.
¹ Aluno de IC do Centro Universitário FEI (CNPq). Projeto com vigência de 12/2022 a 09/2023.