



FRANCISCO MIGUEL DE BRITO RAPOSO

Licenciado em Ciências da Engenharia Mecânica

DESEMPENHO TERMOQUÍMICO TRANSIENTE DE UM REATOR SOLAR VOLUMÉTRICO APLICADO À REFORMAÇÃO DE METANO COM VAPOR DE ÁGUA.

MESTRADO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Universidade NOVA de Lisboa

Junho, 2025

DESEMPENHO TERMOQUÍMICO TRANSIENTE DE UM REATOR SOLAR VOLUMÉTRICO APLICADO À REFORMAÇÃO DE METANO COM VAPOR DE ÁGUA.

FRANCISCO MIGUEL DE BRITO RAPOSO

Licenciado em Ciências da Engenharia Mecânica

Orientador: Jorge Emanuel Pereira Navalho,
Professor Auxiliar Convidado na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
NOVA de Lisboa;

Júri:

Presidente: Doutor Luís Miguel Chagas da Costa Gil,
Professor Auxiliar na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
NOVA de Lisboa;

Arguente: Doutor Daniel Cardoso Vaz,
Professor Auxiliar na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade
NOVA de Lisboa;

Orientador: Doutor Jorge Emanuel Pereira Navalho,
Professor Auxiliar Convidado na Faculdade de Ciências e Tecnologia da
Universidade NOVA de Lisboa;

DESEMPENHO TERMOQUÍMICO TRANSIENTE DE UM REATOR SOLAR VOLUMÉTRICO APLICADO À REFORMAÇÃO DE METANO COM VAPOR DE ÁGUA.

Copyright © Francisco Miguel de Brito Raposo, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade NOVA de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade NOVA de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Este documento foi criado com o processador de texto Microsoft Word e o template NOVAThesis Word [1].

Dedicatory lorem ipsum.

AGRADECIMENTOS

A jornada de uma tese de mestrado é muito mais do que a escrita de um documento de cariz científico. Envolve o término de uma etapa na vida de um estudante, após a qual desaparece a bolha que é o ensino e após a qual o próprio é apto a forjar o caminho para atingir os seus maiores objetivos.

Academicamente, pretendo agradecer ao Professor Jorge Navalho pelo tempo disponibilizado, garantindo a realização de um documento digno e interessante, que representa um contributo para a comunidade científica. Agradeço também ao Professor Rui Martins pelos conselhos partilhados sempre que os solicitei ao longo dos 7 anos do meu percurso académico, direcionando-me para a minha melhor tomada de decisão em todas as situações.

Institucionalmente, pretendo agradecer à Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, por me ter proporcionado uma boa qualidade de ensino durante o meu percurso, apresentando sempre diversas possibilidades e experiências para a personalização académica do mesmo, correspondendo aos meus objetivos como estudante. Agradeço ainda pelo financiamento disponibilizado para a utilização de ferramentas tecnológicas e softwares ao longo do curso de mestrado integrado em engenharia mecânica.

Pessoalmente, pretendo agradecer à minha mãe Carla Raposo, ao meu pai Francisco Raposo e ao meu irmão Pedro Raposo, pelo apoio e conforto durante todo o meu percurso, não só no ensino superior, mas desde o meu primeiro ano de ensino. O meu crescimento e aprendizagens devem-se muito às pessoas enunciadas, bem como a todo o restante da minha família. Pretendo, também, agradecer à minha namorada Margarida Ratinho e aos meus amigos Gonçalo Lopes e Rodrigo Laranjo, pelo apoio incondicional mostrado sobre o tópico da tese de mestrado, mesmo quando não agia da forma mais correta, relembrando-me sempre do meu valor como pessoa.

Profissionalmente, pretendo agradecer aos colegas Larissa Domingues e Tiago Monteiro e a todos os outros que possibilitaram a coexistência de um estágio profissional com as responsabilidades académicas de uma tese de mestrado, providenciando-me todos os meios necessários para o melhor aproveitamento de ambas.

“No great discovery was ever made without a bold guess.”

[Isaac Newton]

RESUMO

Aos dias de hoje, a dependência de fontes de energia como os combustíveis está fortemente refletida em todo o planeta. Estas não só são muito poluentes, mas também altamente influenciáveis por relações geopolíticas. Está-se perante um ponto de viragem na indústria energética, estando previsto atingir-se, num futuro próximo, o ponto de saturação do excedente energético de energias fósseis. Com isto, torna-se fundamental o aumento da produção de energias alternativas. Apesar da facilidade de comercialização de soluções de fotovoltaicas, as tecnologias de concentração de radiação solar apresentam potencial para serem vistas como uma solução alternativa. Dentro destas tecnologias, o coletor de disco parabólico é o que consegue garantir uma melhor eficiência de conversão de radiação em eletricidade. Também a reformação de metano com vapor de água oferece uma boa estabilidade química para janelas de temperatura de funcionamento mais baixas. Assim, para esta dissertação, é considerado o estudo da influência de regimes transientes abruptos das condições de operação (fornecimento de radiação e velocidade do escoamento) na estabilidade e eficiência do processo químico. Considera-se um reator volumétrico com uma espuma cerâmica de SiC revestida a Rh/Al₂O₃ e um rácio de 3:1 para a admissão de moléculas de H₂O e CH₄. O desempenho do reator é previsto através da aplicação de um modelo 1D ao longo da coordenada principal do escoamento, considerando a condição de não-equilíbrio térmico local entre o fluido e a fase sólida. Observa-se que, para qualquer falha total das condições de operação do reator, a perda de desempenho pela parte do mesmo é quase instantânea $\left((S_{H_2})_{\tau=5\text{ s}} = 23,0\%\right)$. Por outro lado, para aumentos totais, o sistema apresenta uma maior inércia para a zona de saída do meio poroso. Quando a alteração das condições de operação não é feita de forma total, o sistema apresenta uma resposta rápida e mantém a estabilidade do processo químico ($\eta_{chem} = 28,4\%$). Para alterações da velocidade, o novo estado de equilíbrio atinge-se rapidamente, mas mais longe da secção de entrada, enquanto para alterações do fornecimento de radiação, observa-se o contrário.

Palavras-chave: energia solar concentrada, reformação de metano a vapor, simulação numérica, meio poroso, modelo transiente.

ABSTRACT

Nowadays, the dependence on energy sources such as fossil fuels is strongly present all around the world. These are not only highly polluting, but also highly influenced by geopolitical relations. We are at a turning point in the energy industry, as it is predicted that we will reach the saturation point of the fossil energy surplus in the near future. Because of this, it becomes essential to increase the electricity production from alternative sources. Despite the ease of commercialization of photovoltaic solutions, concentrated solar radiation technologies have the potential to be seen as an alternative solution. Among these technologies, the parabolic dish collector ensures the best efficiency of conversion of radiation into electricity. Steam methane reforming also offers good chemical stability for lower operating temperature ranges. Thus, for this thesis, it is considered the study of the influence of abrupt transients in operating conditions (radiation supply and velocity) on the stability and efficiency of the chemical process. A parabolic dish reactor, with a SiC ceramic foam coated with Rh/Al₂O₃ and a 3:1 ratio for the feeding of H₂O and CH₄ molecules is considered. The reactor's performance is predicted using a 1D model through the flow's main coordinate, considering the local non-thermal equilibrium condition between fluid and solid phases. It is observed that for any total failure of the operating conditions, the reactor experiences an almost instantaneous loss of performance ($(S_{H_2})_{\tau=5\text{ s}} = 23,0\%$). On the other hand, for total increases of the operating conditions, the system shows inertia in reaching a stable solution. When the change in operating conditions is not total, the system responds quickly and maintains the stability of the chemical process ($\eta_{chem} = 28,4\%$). For changes in flow velocity, the new equilibrium state is reached rapidly, but further from the entry section, whereas for changes in radiation supply, the opposite is observed.

Keywords: concentrated solar energy, steam methane reforming, numeric simulation, porous media, transient model.

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Enquadramento do tema.....	1
1.1.1	O setor energético e o seu impacto na sociedade	1
1.1.2	O potencial de energia solar do planeta.....	3
1.2	Motivação.....	5
1.3	Objetivos	6
1.4	Estrutura do documento	7
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1	Reformação de metano.....	9
2.1.1	Reformação com uso de vapor	9
2.1.2	Reformação em seco.....	10
2.1.3	Reformação por reações de oxidação-redução.....	11
2.2	Reatores de energia solar.....	12
2.2.1	Reatores.....	13
2.2.2	Tipos de absorsores utilizados nos reatores solares	15
2.3	Energia térmica por radiação solar concentrada, tecnologias de concentração de radiação	17
2.3.1	Torre solar.....	17
2.3.2	Linear <i>Fresnel</i>	18
2.3.3	Tubo parabólico	19

2.3.4	Disco parabólico.....	20
3	MODELAÇÃO DO CASO DE ESTUDO.....	23
3.1	Modelo físico.....	23
3.2	Modelo matemático	24
3.2.1	Conservação da massa	24
3.2.2	Conservação de quantidade de momentos.....	24
3.2.3	Conservação das espécies.....	24
3.2.4	Conservação de energia	25
3.2.5	Termo de transferência convectiva de calor.....	27
3.2.6	Termo fonte de radiação	28
3.2.7	Termo fonte de energia das reações químicas	29
3.2.8	Propriedades termofísicas do modelo físico	31
3.2.9	Condições fronteira	33
3.2.10	Parâmetros de desempenho	34
3.3	Modelo numérico	36
3.4	Verificação do modelo em regime transiente.....	37
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	Apresentação das características do modelo físico	42
4.2	Independência de malha e de passo temporal	43
4.3	Desempenho do reator em regime estacionário	52
4.4	Desempenho do reator quando exposto à variação do fornecimento de radiação	56
4.4.1	Falha súbita e total do fornecimento de radiação.....	56
4.4.2	Falha súbita e parcial do fornecimento de radiação com período estacionário intermédio 60	
4.4.3	Aumento súbito e total do fornecimento de radiação.....	64
4.4.4	Aumento súbito e parcial do fornecimento de radiação com período estacionário intermédio	68
4.5	Desempenho do reator quando exposto à variação da velocidade de entrada.....	72

4.5.1	Aumento súbito da velocidade de entrada	72
4.5.2	Diminuição súbita da velocidade de entrada	75
4.6	Desempenho do reator quando exposto à variação simultânea do fornecimento de radiação e da velocidade de entrada.....	80
4.6.1	Aumento súbito da radiação fornecida com velocidade variável.....	80
4.6.2	Falha súbita da radiação fornecida com velocidade variável.....	85
5	CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS.....	89
5.1	Conclusões	89
5.2	Propostas de trabalho futuro.....	92
REFERÊNCIAS		ERROR! BOOKMARK NOT DEFINED.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Comparação gráfica do <i>EROEI</i> das fontes energéticas: (a) carvão, (b) combustíveis fósseis, (c) petróleo, (d) gás natural, no último século [4].	3
Figura 2 - Representação global da distribuição de <i>GHI</i> , em kWh/ano [6].	4
Figura 3 - Geometria de um absorsor em formato de espuma com cavidades expostas (<i>OCF</i>) [38].	16
Figura 4 - Central <i>Gemasolar</i> , propriedade de <i>Torresol Energy</i> , © <i>Torresol Energy</i> [45].	18
Figura 5 - Central <i>Kimberlina LFR</i> , <i>Bakersfield California</i> , cortesia de <i>AREVA Solar</i> [45].	19
Figura 6 - Central <i>Nevada Solar 1</i> , <i>R. Dunn</i> [45].	20
Figura 7 - Coletor em Disco Parabólico da <i>Australian National University</i> , 500 m ² [45].	21
Figura 8 - Comparação dos resultados do presente estudo com o trabalho de <i>X.Chen et al.</i> [91].	39
Figura 9 - Representação gráfica dos perfis de temperatura para as diferentes malhas em estudo, com foco na zona de contacto das fases fluida e sólida.	44
Figura 10 - Representação gráfica dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ para as diferentes malhas em estudo.	45
Figura 11 - Representação gráfica dos perfis de temperatura para os diferentes passos temporais em estudo. Os perfis para os instantes $\tau=40$ s e $\tau=50$ s do passo temporal 0,05 s, não estão representados no gráfico.	48
Figura 12 - Representação gráfica dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ para os diferentes passos temporais em estudo. Os perfis para os instantes $\tau=40$ s e $\tau=50$ s do passo temporal 0,05 s, não estão representados no gráfico.	49
Figura 13 - Representação gráfica dos perfis de temperatura para os diferentes casos de referência.	53
Figura 14 - Representação gráfica dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ para os diferentes casos de referência. Os perfis para CR-1, CR-3 e CR-5, são constantes e estão sobrepostos.	54
Figura 15 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ ao longo de x , para uma situação de falha súbita e total de radiação, desde q_0 , $3'' = 938739,0 \text{ Wm}^{-2}$ a q_0 , $1'' = 0 \text{ Wm}^{-2}$.	57

Figura 16 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H ₂ O e CH ₄ e seletividade de H ₂ e CO ao longo de τ , para uma situação de falha súbita e total de radiação, desde $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$. A seletividade de CO ₂ não se encontra representada.....	57
Figura 17 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para uma situação de falha súbita e total de radiação, desde $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$	58
Figura 18 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico, ao longo de τ , para uma situação de falha súbita e total de radiação, desde $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$	59
Figura 19 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ ao longo de x , para as duas situações de falha súbita e parcial de radiação, desde $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q_0, 2'' = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$	61
Figura 20 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H ₂ O e CH ₄ e seletividade de H ₂ e CO ao longo de τ , para as duas situações de falha súbita e parcial de radiação. A seletividade de CO ₂ não se encontra representada, desde $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q_0, 2'' = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$	61
Figura 21 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para as duas situações de falha súbita e parcial de radiação, desde $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q_0, 2'' = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$	62
Figura 22 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico, ao longo de τ , para as duas situações de falha súbita e parcial de radiação, desde $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q_0, 2'' = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$	63
Figura 23 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ ao longo de x , para um aumento súbito e total da radiação, desde $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$	65
Figura 24 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H ₂ O e CH ₄ e seletividade de H ₂ e CO ao longo de τ , para um aumento súbito e total da radiação, desde $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$. A seletividade de CO ₂ não se encontra representada.	65
Figura 25 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para um aumento súbito e total da radiação, desde $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$	66
Figura 26 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico, ao longo de τ , para um aumento súbito e total da radiação, desde $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$	67

Figura 27 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ ao longo de x , para as duas situações de aumento súbito e parcial de radiação, desde $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q_0, 2'' = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$	69
Figura 28 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H ₂ O e CH ₄ e seletividade de H ₂ e CO ao longo de τ , para as duas situações de aumento súbito e parcial de radiação, desde $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q_0, 2'' = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$. A seletividade de CO ₂ não se encontra representada.	69
Figura 29 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para as duas situações de aumento súbito e parcial de radiação, desde $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q_0, 2'' = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$	70
Figura 30 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímicos, ao longo de τ , para as duas situações de aumento súbito e parcial de radiação, desde $q_0, 1'' = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_0, 3'' = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q_0, 2'' = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$	71
Figura 31 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ ao longo de x , para a situação de aumento súbito da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$	73
Figura 32 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H ₂ O e CH ₄ e seletividade de H ₂ e CO ao longo de τ , para a situação de aumento súbito da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$. A seletividade de CO ₂ não se encontra representada.	73
Figura 33 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para a situação de aumento súbito da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$	74
Figura 34 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico do reator, ao longo de τ , para a situação de aumento súbito da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$	75
Figura 35 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H ₂ O, H ₂ , CO, CO ₂ e CH ₄ ao longo de x , para a situação de diminuição súbita da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	77
Figura 36 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H ₂ O e CH ₄ e seletividade de H ₂ e CO ao longo de τ , para a situação de diminuição súbita da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$. A seletividade de CO ₂ não se encontra representada.	77
Figura 37 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para a situação de diminuição súbita da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	78

Figura 38 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico do reator, ao longo de τ , para a situação de diminuição súbita da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	79
Figura 39 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para as situações de aumento súbito da radiação, de $q_{0,1''} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_{0,3''} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	81
Figura 40 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para as situações de aumento súbito da radiação, de $q_{0,1''} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_{0,3''} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.....	82
Figura 41 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para as situações de aumento súbito da radiação, de $q_{0,1''} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_{0,3''} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	83
Figura 42 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico do reator, ao longo de τ , para as situações de aumento súbito da radiação, de $q_{0,1''} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_{0,3''} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	84
Figura 43 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para as situações de diminuição súbita da radiação, de $q_{0,1''} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_{0,3''} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	86
Figura 44 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para as situações de diminuição súbita da radiação, de $q_{0,1''} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_{0,3''} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.....	87
Figura 45 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para as situações de diminuição súbita da radiação, de $q_{0,1''} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_{0,3''} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	87
Figura 46 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico do reator, ao longo de τ , para as situações de diminuição súbita da radiação, de $q_{0,1''} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q_{0,3''} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$	88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Dimensões e parâmetros termofísicos referentes ao modelo apresentado por X. Chen et al. [91].	37
Tabela 2 - Condições de Operação iniciais utilizadas pelos diversos casos de estudo.	43
Tabela 3 - Identificação das diferentes malhas utilizadas para o estudo da independência.	43
Tabela 4 - Parâmetros de desempenho obtidos para a malha em estudo.	46
Tabela 5 - Erro absoluto dos parâmetros de desempenho dos diferentes elementos de malha em relação ao elemento mais refinado.	46
Tabela 6 - Identificação dos diferentes passos temporais (PT) utilizados para o estudo.	47
Tabela 7 - Parâmetros de desempenho dos diferentes passos temporais para o instante $\tau=30$ s.....	50
Tabela 8 - Erro absoluto dos parâmetros de desempenho, para o instante $\tau=30$ s, dos diferentes passos temporais em relação à solução mais refinada.	51
Tabela 9 - Condições de operação para todos os casos de referência, em regime estacionário.	52
Tabela 10 - Parâmetros de desempenho para os diferentes casos de referência.	55

SIGLAS

CFD	Computational Fluid Dynamics (Dinâmica de Fluidos Computacional)
DNI	<i>Direct Normal Radiation</i> (Irradiação Normal Direta)
DRM	<i>Dry Methane Reforming</i> (Reformação de Metano através dióxido de carbono)
EROEI	<i>Energy Return On Energy Invested</i> (Retorno Energético sobre Energia Investida)
EUA	Estados Unidos da América
GHI	<i>Global Horizontal Radiation</i> (Irradiação Horizontal Global)
HTF	<i>Heat-Transfer Fluid</i> (Fluido de Transporte Térmico)
MC	<i>Methane Cracking</i> (decomposição de metano)
MH	<i>Monolithic Honeycombs</i> (canais em favos de mel monolíticos)
OCF	<i>Open-Cell Foam</i> (espuma com cavidades expostas)
OPEC	<i>Organization of the Petroleum Exporting Countries</i> (Organização de Países Exportadores de Petróleo)
PIB	Produto Interno Bruto
POM	<i>Partial Oxidation of Methane</i> (Oxidação Parcial de Metano)
RTE	<i>Radiation Transfer Equation</i> (Equação de Transferência de Radiação)
RWGSR	<i>Reverse Water-Gas Shift Reaction</i> (Reação de conversão de dióxido de carbono em água)
SMR	<i>Steam Methane Reforming</i> (Reformação de Metano através de vapor)
STC	<i>Standard Test Conditions</i> (Condições Padrão de Teste)
WGSR	<i>Water-Gas Shift Reaction</i> (Reação de conversão de água em dióxido de carbono)
WM	<i>Wired Mesh</i> (malha em rede)

SÍMBOLOS

Símbolos latinos

a_v	Área específica de superfície por unidade de volume [m^{-1}]
C_p	Calor específico [$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$]
D_{km}	Coeficientes de difusão médios da mistura m para a espécie k [$\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
D_k^T	Coeficiente térmico de difusão da espécie k [$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$]
h	Coeficiente de transferência convectiva de calor [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$]
h_v	Coeficiente volumétrico de transferência de calor [$\text{W m}^{-3} \text{K}^{-1}$]
R	Constante dos gases perfeitos [$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$]
d_p	Diâmetro médio dos poros da espuma cerâmica [m]
h_k	Entalpia específica da espécie k [J kg^{-1}]
q_0''	Fluxo de radiação solar concentrada à entrada do reator [W m^{-2}]
J_k	Fluxo mássico difusivo da espécie k [$\text{kg m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
q_r	Fluxo radiativo de calor [W m^{-2}]
Y_k	Fração mássica da espécie k [-]
X_k	Fração molar da espécie k [-]
G_c	Irradiação solar colimada [W m^{-2}]
G_d	Irradiação solar difusa [W m^{-2}]
Re	Número de <i>Reynolds</i> [-]
K	Número total de espécies químicas [-]
W_k	Peso molar da espécie k [kg kmol^{-1}]
p	Pressão [Pa]
$F_{cat/geo}$	Rácio de área de superfície catalítica por área geométrica de superfície [-]
$\dot{s}_k$	Taxa de produção da espécie k [$\text{kmol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]

T	Temperatura [K]
$\vec{u}$	Velocidade superficial [m s^{-1}]

Símbolos gregos

k	Coeficiente de absorção de radiação [m^{-1}]
σ_s	Coeficiente de dispersão de radiação [m^{-1}]
β	Coeficiente de extinção de radiação [m^{-1}]
λ	Condutibilidade térmica [$\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$]
σ	Constante de <i>Stefan-Boltzmann</i> [$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-4}$]
ρ	Densidade [kg m^{-3}]
Γ	Densidade da superfície localizada [mol cm^{-2}]
ε	Emissividade [-]
ϕ	Porosidade [-]
$\dot{\omega}_k$	Taxa de produção volumétrica da espécie k [$\text{kmol m}^{-3} \text{s}^{-1}$]
μ	Viscosidade dinâmica [Pa s^{-1}]

Subscritos:

k	espécies
f	fluido
s	sólido
e	efetivo
m	mistura
max	máximo
min	mínimo
th	<i>thermochemical</i> (termoquímico)
$chem$	<i>chemical</i> (químico)
in	<i>inlet</i> (entrada)
out	<i>outlet</i> (saída)

INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento do tema

1.1.1 O setor energético e o seu impacto na sociedade

Com o fim da segunda guerra mundial, diversos países com políticas capitalistas beneficiaram de um crescimento económico acentuado. Com o fácil acesso a combustíveis fósseis e a emergente energia nuclear, na década de 1950, muitos líderes mundiais previram que ambas seriam as fontes energéticas mais influentes do século XX [2]. Assim, os consumos de combustíveis fósseis apresentaram máximos históricos nas décadas seguintes, sendo o gasóleo a forma de energia preferida, pois a sua extração representava uma menor carga de trabalho físico. Nos anos setenta, os principais produtores petrolíferos localizavam-se no Médio Oriente, formando uma sociedade de exportadores petrolíferos ou *OPEC* "*Organization of the Petroleum Exporting Countries*", que monopolizou a produção de derivados de petróleo fora dos Estados Unidos da América, EUA. Durante esta década, instalou-se a instabilidade política e reportaram-se vários desaccatos entre nações do Médio Oriente, registando-se em 1973 o início da guerra entre Israel e a coligação Egito, Síria e outras nações Árabes mais pequenas. No período da guerra, os Aliados mostraram o seu apoio a Israel e, como resposta, a *OPEC* colocou um embargo sobre as exportações para os mesmos. Esta decisão comprometeu as atividades básicas da vida diária (p.e. cozinhar, limpeza e cuidados de higiene) dos países afetados, uma vez que o aquecimento de águas e habitações e grande parte da geração de eletricidade dependiam fortemente dos combustíveis fósseis. A situação só perdeu intensidade na década de 1980, com conflitos entre algumas empresas petrolíferas nacionalizadas pela *OPEC* e os seus trabalhadores, que participaram em greves, levando ao aumento dos volumes dos mesmos produtos noutros mercados não controlados por esta entidade e consequente diminuição dos preços dos produtos petrolíferos [3].

O desenvolvimento de vários países a nível socioeconómico nos últimos séculos deve-se em parte à capacidade de armazenar e ter disponível elevadas quantidades de energia. Para melhor percepção do porquê é importante conhecer o conceito de *EROEI* "*Energy Return On Energy Invested*" ou "Retorno Energético sobre Energia Investida", que diz que a energia utilizada num ato deve ser menor do que a energia que provém desse mesmo ato. O *EROEI* é então um rácio entre a energia total obtida e a energia despendida, sendo o remanescente da energia total obtida (quando subtraída os investimentos energéticos) a porção que permite o energizar de outras atividades. Um baixo *EROEI* reflete uma economia que possui pouco remanescente, onde cada pessoa necessita de reaver a sua parte de energia despendida, enquanto um elevado *EROEI* reflete uma economia com capacidade de comercialização do excedente, onde um pequeno grupo de pessoas consegue assegurar os gastos energéticos de um grupo maior. A inovação no setor da extração petrolífera e do carvão permitiu exatamente a utilização de recursos com *EROEI* elevado, pelo que rapidamente se tornaram pilares no desenvolvimento de vários países, Figura 1 [4]. Nos dias de hoje, é utilizado o PIB, Produto Interno Bruto, para medida do crescimento económico. No entanto, existem dois problemas com este conceito: (1) o dinheiro em papel pode ser impresso infinitamente, (2) o ênfase dado ao valor de mercado dos produtos energéticos despreza o seu papel fundamental no crescimento do PIB. Estudos sobre economias mundiais contabilizando o *EROEI* ao invés do PIB mostram que ultrapassamos o ponto máximo de *EROEI* possível, ou seja, podemos continuar a aumentar a extração de combustíveis fósseis, mas a criação de excedente energético tornou-se mais lenta do que o aumento dos consumos a nível mundial. À parte disso, a extração de combustíveis fósseis está cada vez mais dependente de novas tecnologias necessárias para atingir recursos mais delicados [5].

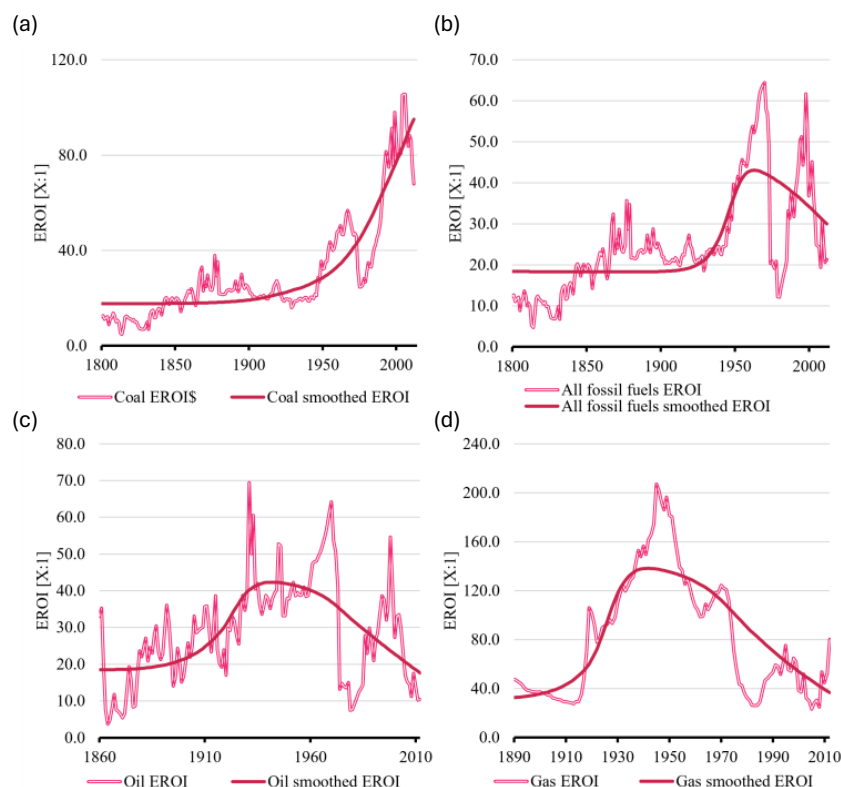


Figura 1 - Comparação gráfica do *EROEI* das fontes energéticas: (a) carvão, (b) combustíveis fósseis, (c) petróleo, (d) gás natural, no último século [4].

1.1.2 O potencial de energia solar do planeta

Como é de conhecimento geral, a insolação não é idêntica em todo o planeta. A insolação é então a medida da energia solar acumulativa recebida por unidade de área e de tempo. Este conceito é função de duas métricas: a irradiação horizontal global (*GHI*) e a irradiação normal direta (*DNI*). A primeira reflete a totalidade da irradiação recebida numa superfície horizontal de forma direta e difusa, enquanto a segunda despreza a contribuição dos efeitos de dispersão. A Figura 2 apresenta a distribuição da irradiação solar incidente direta e difusa. De acordo com os fabricantes de soluções fotovoltaicas, o desempenho dos seus produtos é definido utilizando um teste de condições padrão, ou *Standard Test Conditions (STC)*. No entanto, estes testes apenas demonstram o desempenho de fotovoltaicos para as suas condições de funcionamento ideais, pelo que a alteração deste parâmetro devido a fatores ambientais (ex: dias de chuva, passagem de nuvens, sombras, entre outros) não é considerada. Também o ângulo de incidência da radiação com a direção normal da superfície é um parâmetro que altera a quantidade de potência solar fornecida, pois quanto maior esse ângulo, maior a distância no meio atmosférico que a radiação precisa de atravessar, contribuindo para uma maior dispersão da radiação solar [6].

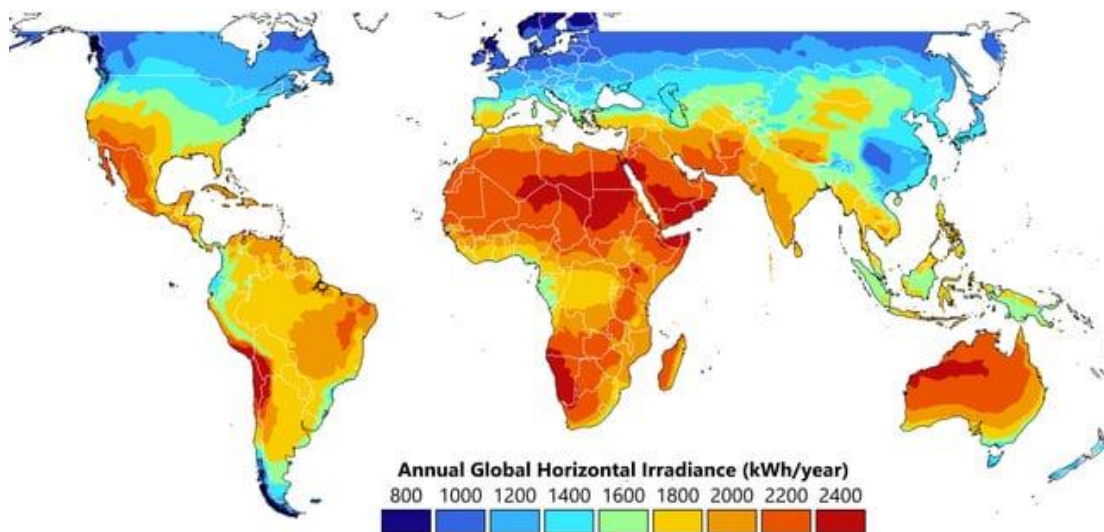


Figura 2 - Representação global da distribuição de *GHI*, em kWh/ano [6].

Não são só as soluções fotovoltaicas que sofrem com a alteração das condições de funcionamento devido à alteração das condições atmosféricas. Existem outras tecnologias solares, como os sistemas de radiação solar concentrada, que são afetadas, existindo variações no modo de reação destes diversos sistemas. *Volker Quasching* [7], apresenta um estudo comparativo de três possibilidades sobre o custo de produção elétrica: painéis fotovoltaicos com rastreamento solar, painéis fotovoltaicos sem rastreamento solar e potência térmica obtida por radiação solar concentrada (sistema de tubo parabólico, Subcapítulo 2.3.1.4). Utilizando uma amostra de sessenta e uma cidades espalhadas pela Europa e Norte de África, recorreu-se a uma janela de irradiação horizontal global entre $900 \text{ kWh m}^{-2} \text{ A}^{-1}$ e $2500 \text{ kWh m}^{-2} \text{ A}^{-1}$ e a uma previsão feita em 2004 do custo total de centrais solares considerando os três sistemas distintos, onde o sistema de radiação solar concentrada apresenta o menor custo, de 630 € m^{-2} , comparado com 780 € m^{-2} para a solução fotovoltaica sem rastreador solar e 1030 € m^{-2} para a solução fotovoltaica com rastreador solar. Relativamente às conclusões, o autor apresenta que, para irradiações horizontais acima de $1700 \text{ kWh m}^{-2} \text{ A}^{-1}$, o sistema de radiação solar concentrada supera o sistema de painéis fotovoltaicos sem rastreamento solar em potência elétrica específica produzida e supera ambos os sistemas fotovoltaicos em custo de produção da mesma, conseguindo produzir 350 kWh m^{-2} a $0,15 \text{ € kW}$ para $2500 \text{ kWh m}^{-2} \text{ A}^{-1}$, à data de 2004.

1.2 Motivação

As organizações mundiais continuam a estabelecer objetivos para a evolução da transição energética no sentido das energias renováveis. Espera-se que, até 2030, a potência renovável triplique para 11000 GW, pelo que serão implementadas medidas para suportar esta transição. A energia solar será uma das energias renováveis que contribuirá para atingir este objetivo. No entanto, as entidades que detêm maior capital para a exploração desta renovável canalizam-no para investimento em soluções fotovoltaicas. Isto provoca que também a comunidade científica se foque mais na investigação para a otimização destas mesmas soluções. Por outro lado, sistemas energéticos alternativos que se têm provado eficientes, como as tecnologias de radiação solar concentrada, perdem impacto [8].

No ano de 2023, a potência instalada a nível mundial relativamente a tecnologias de radiação solar concentrada era cerca de 7,3 GW, sendo que Espanha, Estados Unidos e China eram os países com maior concentração de projectos deste tipo. De entre todos os tipos de tecnologias de radiação solar concentrada, os projetos de tubo parabólico são os mais comuns, por serem considerados a opção mais segura a nível de custo-benefício. *A. H. Alami et al.* [9] apresentam uma tabela com 143 projetos importantes para a evolução deste tipo de tecnologias, sendo que 91 dos mesmo utilizam o sistema de tubo parabólico e apenas 2 utilizam a tecnologia de disco parabólico. Apesar disso, a tecnologia de disco parabólico apresenta os melhores valores a nível de eficiência na conversão de energia solar em energia elétrica, podendo atingir os 25%, e é o único tipo de tecnologia na qual o valor da rentabilidade não é dependente da dimensão da área ocupada por equipamentos em série.

Em suma, a tecnologia de concentração de radiação solar via disco parabólico é uma tecnologia que não necessita de grandes áreas de instalação para atingir bons valores de conversão de energia solar em eletricidade, sendo possível obter valores de eficiência maiores do que em soluções fotovoltaicas. Por outro lado, é uma tecnologia que possui um custo associado bastante elevado, pelo que não existem muitos autores na comunidade científica que se dediquem ao estudo deste tipo de tecnologia, existindo apenas um nicho na comunidade que publica artigos sobre a mesma. Mesmo dos artigos publicados no tópico de disco parabólico, muitos focam-se na redução do custo associado à instalação do mesmo, seja por materiais utilizados, por combinação com outras tecnologias, ou por melhoria da eficiência do sistema em condições ideais. Existe apenas um número reduzido de estudos sobre este tipo de tecnologia acerca da sua otimização e/ou adaptação a condições reais atmosféricas, bem como de alterações das condições de operação e da forma que estas afetam o funcionamento do coletor solar por disco parabólico [10].

1.3 Objetivos

A presente dissertação considera um reator volumétrico com meio poroso constituído por uma espuma cerâmica revestida por uma camada catalítica, com consideração de escoamento reativo para o caso de reformação de metano a vapor. O coletor solar é admitido como do estilo disco parabólico, pois, segundo a literatura, é o que permite melhores eficiências. É considerada uma evolução do modelo físico para a distância axial, utilizando um modelo unidimensional, bem como uma evolução temporal do mesmo. Para tal definem-se de forma clara os seguintes objetivos:

- Análise do desempenho do reator na produção de gás de síntese como resultante da reformação de metano a vapor, considerando um estado transiente do mesmo.
- Análise da influência de alterações súbitas do fornecimento de radiação solar concentrada na produção de gás de síntese como resultante da reformação de metano a vapor, considerando um estado transiente.
- Análise da influência de alterações súbitas da velocidade de entrada do escoamento na produção de gás de síntese como resultante da reformação de metano a vapor, considerando um estado transiente.
- Análise da influência combinada das situações apresentadas para o estudo da alteração de velocidade de entrada e do fornecimento de radiação, considerando um estado transiente.

Neste momento, a literatura apresenta um volume reduzido de contribuições que analisem casos de estudo semelhantes ao que se pretende considerar neste trabalho. Desta forma, o trabalho que se irá desenvolver ao longo da dissertação servirá de suporte a outros trabalhos de outros autores que tenham a intenção de aprofundar este tema.

1.4 Estrutura do documento

Com suporte de uma motivação forte e de objetivos claros, definidos nos subcapítulos anteriores, esta dissertação pode ser desenvolvida corretamente. A estrutura da mesma será um agregado de cinco capítulos. O primeiro capítulo, que finaliza com a estrutura do documento, será de introdução ao tema, com o objetivo de sensibilizar para o tópico em estudo. O segundo capítulo remete para uma revisão da bibliografia consultada, sendo o propósito do mesmo a partilha de informação para que o leitor desenvolva algumas bases e consiga uma melhor compreensão do restante do documento, bem como o conhecimento dos projetos alternativos aos estudados nesta dissertação. O terceiro capítulo visa o desenvolvimento e apresentação do modelo matemático, mostrando as equações governamentais e modelos limite essenciais à dissertação. É referido também o *software* utilizado para a construção do modelo numérico. O quarto capítulo possui uma análise dos resultados obtidos, de acordo com os modelos definidos no capítulo anterior, alcançando os objetivos da dissertação. Por último, o quinto capítulo permite ao autor expressar-se sobre os resultados obtidos, apresentando uma lista de pontos sobre as principais conclusões da dissertação. Também são mencionadas propostas de trabalho futuro em seguimento dos estudos efetuados.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Reformação de metano

2.1.1 Reformação com uso de vapor

Apresentada à comunidade científica em 1924, por *Neumann e Jacob*, a reformação de metano com recurso a vapor de água, ou *steam methane reforming (SMR)*, tornou-se um dos principais alvos de estudo sobre a criação de hidrogénio [11]. Quimicamente, podemos representar a *SMR* como:



É um processo que necessita de elevadas temperaturas para atingir as condições que permitem reorganizar as moléculas reagentes, ou seja, um processo endotérmico. Posto isto, a probabilidade de serem atingidas as condições para existirem reações secundárias é elevada e, normalmente, associa-se a *SMR* à reação de conversão de água em dióxido de carbono, ou *Water-Gas Shift Reaction (WGSR)*:



Logo, nas condições ótimas para a *SMR*, a probabilidade de ocorrência da *WGSR* aumenta significativamente a criação de hidrogénio [12]. Por outro lado, as reações secundárias podem criar desvantagens para o rendimento da reação principal, sendo o caso mais comum na literatura as formações de resíduos de baixo teor de cinzas e enxofre, mais conhecidos como *coke*. O processo de *coking* é analisado por alguns autores utilizando a seguinte expressão:



Estes resíduos depositam-se nas paredes do reator, reduzindo ou inibindo as propriedades do agente catalítico [13]. Os reatores mais utilizados são, por isso, de janelas muito restritas, para obter

uma boa taxa de reação, o que serviu de motivação a diversos autores para investirem em melhorá-los. Em reatores com base de Ni, a adição de catalisadores mostra um aumento de rendimento comparando com a estrutura base. O uso de metais nobres e metais raros como base também traz uma maior resistência à formação de coke. No entanto, os custos elevados dos mesmos impedem possíveis desenvolvimentos na prática [14].

Wei-Wei Yang é um exemplo de um autor que continua a desenvolver metodologias para aumentar a eficiência da SMR. *P.-Y. Dou, X.-Y. Tang, W.-W. Yang et al.* analisaram a forma como a entrada do fluxo influencia a taxa de conversão de metano de um modelo em equilíbrio, propondo que o fluxo de metano fosse pré-aquecido por umas cavidades laterais, através do reaproveitamento da energia térmica da cavidade reativa, resultando numa entrada de fluxo interna [15]. *W.-W. Yang, Y.-Y. Yang, X.-Y. Tang et al.* utilizaram outra abordagem, com o estudo de um modelo transiente com condições de exposição a radiação mutáveis, propondo a integração de um autómato para controlo do processo, com base numa taxa de radiação média [16].

2.1.2 Reformação em seco

A reformação de metano em seco, ou *dry reforming of methane (DRM)*, é um processo de conversão de metano e dióxido de carbono em hidrogénio. A *DRM* ganhou popularidade devido ao agravamento das alterações climáticas, nomeadamente o aquecimento global. É possível diminuir significativamente a abundância de dióxido de carbono, um gás com efeito estufa. A reação é a seguinte [17]:



Para a reação descrita atingir a sua janela ótima, a temperatura necessária é bastante elevada. Isto acontece porque as moléculas reagentes são ambas muito estáveis, logo a energia fornecida para provocar a sua dissociação aumenta significativamente. Como consequência, são garantidas as condições para a ocorrência da decomposição de metano ou *Methane Cracking (MC)*:



Desta forma, a molécula de metano irá apresentar uma maior taxa de consumo e a reação secundária *Reverse Water-Gas shift Reaction (RWGSR)* atua contra a produção de hidrogénio, consequência da abundância de dióxido de carbono (*RWGSR*: $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) [18]. Mais uma vez, os catalisadores revestidos com base de Ni são uma opção atraente na literatura por representarem uma solução prática a nível de custo. Também o formato de espuma, perovskitas e canais monolíticos permitem atingir propriedades semelhantes às da primeira solução. Salientam-se os revestimentos

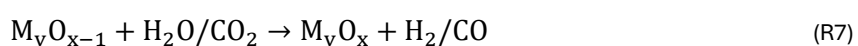
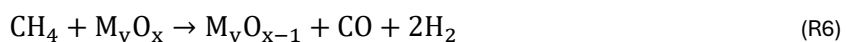
feitos com óxidos metálicos, devido à sua condutibilidade para o oxigénio, facilitando a dissociação do dióxido de carbono [19].

Comparando a *DRM* com a *SMR*, é possível observar que a primeira necessita de temperaturas mais elevadas, 950 °C, para atingir bons rendimentos, ao contrário da segunda que consegue operar com rendimento ótimo a 750 °C [20]. Este é um dos desafios que este processo enfrenta para juntar uma ótima solução verde a uma solução rentável para produção em massa, os quais têm motivado contribuições de vários autores.

Zhou-Qiao Dai utiliza em publicações recentes a *DMR* como base no seu estudo e pretende reduzir perdas térmicas nos processos de produção de hidrogénio, tendo o objetivo de obter o melhor desempenho possível. *Dai, Z.-Q.; Ma, X.; Tang, X.-Y.; Zhang, R.-Z.; Yang, W.-W* construíram um modelo numérico para o caso de um reator solar volumétrico pré-aquecido, que apresenta apenas 0,6% de perdas energéticas durante o período de condições ótimas (regime transiente) [21].

2.1.3 Reformação por reações de oxidação-redução

A oxidação parcial do metano, ou *partial oxidation of methane (POM)* tem vindo a ganhar destaque na comunidade científica como alternativa de custo reduzido quando comparada com a *SMR* ou *DMR*. Este tipo de reformação de metano consiste num ciclo de oxidação-redução, que não só tem a particularidade de um dos processos químicos ser exotérmico, mas também de atingir valores de conversão de H₂ e CO significativos [22]:



Na Reação (R6), a molécula de metano atua como agente redutor, enquanto na Reação (R7) é utilizado vapor de água ou dióxido de carbono como agente oxidante. Utiliza-se um óxido metálico que seja eficiente a entregar moléculas de oxigénio à molécula de metano e que seja energeticamente suficiente para quebrar as ligações químicas das moléculas de água ou dióxido de carbono, recebendo as moléculas de oxigénio [23]. Como a redução de metano é altamente endotérmica, é provável que esta seja acompanhada pela reação secundária de decomposição do metano, Reação (R5). Por outro lado, durante a reação de separação das moléculas de água/dióxido de carbono, caso existam valores molares residuais de radicais livres de carbono, reúnem-se as condições para ocorrência das reações de decomposição dos agentes oxidantes:



Caso os resíduos que não reagiram sejam moléculas de metano, então as reações secundárias possíveis de ocorrer passam a ser as próprias *SRM* ou *DRM* [24].

A *POM* é dos processos de produção de hidrogénio que mais depende do catalisador que lhe é aplicado, pois este permite seletividade das espécies produzidas quimicamente, bem como uma importante redução na temperatura necessária à ativação do processo. Apesar da *POM* ser um processo que não depende de uma fonte externa de energia devido à característica exotérmica da Reação (R7), depende de elevadas temperaturas para atingir as condições ótimas de reação. Catalisadores bimetalicos em base de níquel, perovskitas (ou *perovskites*) e fosfato de molibdênio foram intensamente estudados, concluindo-se que os primeiros são mais indicados para baixas temperaturas de calcinação, enquanto os segundos são indicados para temperaturas de calcinação elevadas. Também as perovskitas se revelaram não aconselhadas para a *POM*, contrariamente ao fosfato de molibdênio, que permitiu elevadas conversões de metano com estabilidade considerável [25].

Yanxin Liu serve como exemplo de autores que continuam à procura de melhorar o desempenho da *POM*. Este autor em particular utiliza catalisadores bimetalicos de cério (Ce) e zircónio (Zr), testando as suas propriedades e influência nas taxas de redução e/ou oxidação dos reagentes [26]. *Yanxin Liu*, *Shuting Cen*, *Xi Cao* e *Changsheng Bu* estudaram a influência de um novo catalisador para a *POM*, o $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$, concluindo que a taxa da reação de oxidação pode ser aumentada com o uso simultâneo de água e dióxido de carbono para a captação de oxigénio. Também ambos os metais, cério e zircónio, sofreram desgaste reduzido e mantiveram a sua estabilidade durante todo o processo químico [27].

2.2 Reatores de energia solar

A Industrialização de centrais solares tem sido um desafio, pois para garantir a eficiência ótima das reações químicas é necessário atingir uma janela ótima de temperatura. Por norma, estas janelas estão em zonas de temperatura elevada. A comunidade científica procurou desenvolver e estudar reatores que permitam garantir o bom desempenho, para temperaturas não ótimas, das reações apresentadas no Subcapítulo 2.1, evitando o processamento sob temperaturas muito elevadas.

2.2.1 Reatores

2.2.1.1 Reator de membrana

O desenvolvimento do reator de membrana, figura 3, veio permitir altas taxas de conversão de metano em hidrogénio, através do desequilíbrio químico, estimulando o sistema de reformação no sentido da produção de moléculas de hidrogénio. Desta forma, é possível obter uma reação eficiente para temperaturas perto dos 600 °C [28]. Para atingir a energia de ativação da reação de reformação de metano é utilizado um fluido de transporte térmico, que pode ser aquecido tanto por um coletor solar, como por uma caldeira. No reator de membrana existe uma membrana permeável a iões de oxigénio, com o objetivo de reduzir a pressão parcial de oxigénio no meio da reação redutora, provocando um aumento na contribuição da *Reverse Water-Gas Shift Reaction (RWGSR)* para a produção de hidrogénio [29].

A tecnologia de reatores de membrana apresenta benefícios na ótica de simplificação do processo de produção de hidrogénio. O mais significativo é a capacidade de garantir taxas de conversão de metano, porque, de acordo com o princípio de *Le Chatelier*, o desequilíbrio provocado pode resultar na redução da temperatura necessária para a operação, mantendo o caudal de hidrogénio. Outro benefício na ótica da qualidade é a natureza purificada do hidrogénio final, pois este é extraído em separado dos resíduos químicos, o que leva à não necessidade de existirem processos de pós-processamento para garantir essa pureza. Por fim, numa ótica de projeto, o modelo de um reator de membrana é compacto ao nível de incluir o reator e o separador combinados, o que geralmente não acontece, reduzindo os custos de produção. No entanto, existem algumas preocupações a ter em conta, tais como a necessidade do uso de paládio (Pd) para as membranas, o que representa um custo significativo, e as perdas de hidrogénio por selectividade da membrana, pois estas não garantem que todo o fluxo de hidrogénio produzido consiga trespassá-las [30].

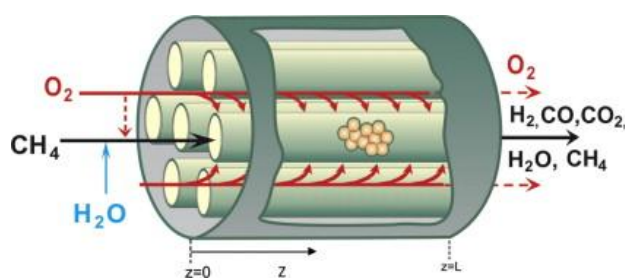


Figura 3 - Esquema de um reator de membrana [31].

B. Lee et al. apresentam uma análise feita em 2016 sobre o desempenho de um reator de membrana e de um reator volumétrico de partículas catalíticas. As conclusões mostram que existe um caudal mássico mínimo de hidrogénio para que o desempenho do reator de membrana seja maior que o volumétrico. Pelo material gráfico disponibilizado no artigo, pode observar-se que, perante uma

temperatura de 1173 K na fronteira com o tubo de aquecido, o facto de a temperatura do reator aumentar de 923 K para 948 K, resulta no encolher da janela de rendimento melhorado (face ao reator volumétrico), passando o fluxo mínimo necessário de 1,5 para 5,0 de gramas de H_2 [32].

2.2.1.2 Reator volumétrico

Os reatores volumétricos representam um conjunto sofisticado que normalmente engloba um subconjunto com uma lente de quartzo como recetor da radiação solar unido com um outro subconjunto com a integração de um absorsor cerâmico ou metálico, figura 4. O absorsor assume normalmente um formato cilíndrico ou esférico, revestido com uma camada catalítica. Este tipo de reatores é o mais indicado para a absorção de radiação solar direta, pois conseguem uma absorção de radiação mais eficiente e, por conseguinte, atingem maiores temperaturas, necessárias para a ativação química do sistema [33].

Quando comparados com outro tipo de reatores, percebe-se que os reatores estilo volumétrico têm as suas vantagens. A absorção de radiação é uma delas, pois sendo possível o controlo do ângulo de incidência no foco de quartzo, é possível a captação de maior quantidade de radiação direta (que é perpendicular à normal da superfície). Desta forma, o aquecimento da camada catalítica do absorsor é feita de forma direta através da radiação solar, o que beneficia a transferência térmica, permitindo menores períodos de aquecimento do reator. Por outro lado, a competitividade desta solução com as suas alternativas para o parâmetro de eficiência de conversão de metano e eficiência do processo químico para baixas gamas de irradiação solar, não é a melhor. Para além disso, a pureza do hidrogénio resultante não é garantida, sendo necessário um equipamento externo para fazer a separação do hidrogénio das outras espécies residuais. Tudo isto gera também um custo elevado de operação de centrais com este tipo de tecnologia [34].

Jin et al. [35] apresentam um estudo de melhoria sobre o projeto de um reator volumétrico. São introduzidos no conjunto um concentrador parabólico em quartzo e um absorsor cerâmico cilíndrico envolto numa coroa-circular catalítica de $Ni/CeO_2 - ZrO_2$. O principal objetivo do concentrado de radiação será diminuir o diâmetro de abertura da janela em contacto com o absorsor, reduzindo as perdas por radiação. Em adição, a coroa-circular catalítica permite a promoção da conversão de metano, contribuindo para a eficiência química do reator. As conclusões apresentadas pelos autores mostram uma eficiência de 39,98% na transformação de energia solar em energia química, pois este novo modelo de reator é capaz de reduzir as perdas de radiação para o ambiente em 80%. O ganho é também verificado no que toca à eficiência termoquímica e conversão de metano, com valores de 76,02% e 83,95%, respetivamente.

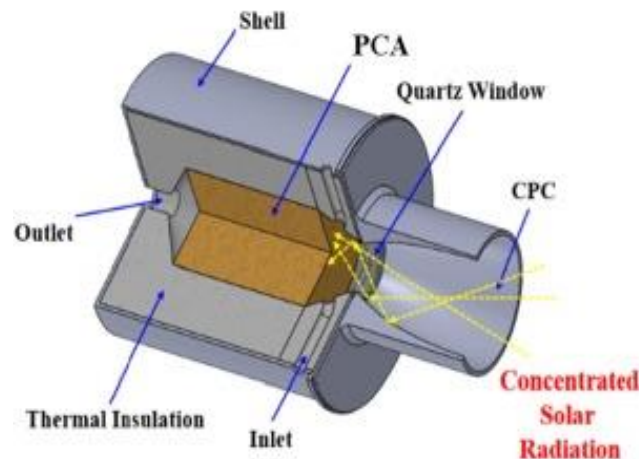


Figura 4 - esquema de um reator volumétrico [36].

2.2.2 Tipos de absorsores utilizados nos reatores solares

2.2.2.1 Espuma cerâmica

Existem diferentes tipos de espumas cerâmicas que podem ser utilizadas para promover a eficiência dos reatores. As geometrias mais comuns são espuma com cavidades expostas, ou *Open Cell Foam (OCF)*, canais em favos de mel monolíticos, ou *Monolithic Honeycombs (MH)* e malha em rede, ou *Wired Mesh (WM)*, que apresentam diferentes características durante o processo químico. O material recomendado para este tipo de absorsores é o cerâmico de SiC, com a exceção da geometria de *Wired Mesh* que é mais eficaz com ligas de Alumina [37].

F. Gomez-Garcia et al. apresentaram em 2016 [38] um estudo de comparação entre as geometrias *Open Cell Foam* e *Monolithic Honeycombs*. A sua observação mostra que para a geometria *MH*, um espaçamento de reduzidas dimensões, alta condutibilidade térmica e baixa espessura de parede traduzem-se num aumento do desempenho térmico. Para a geometria *OCF*, Figura 5, a melhoria do desempenho térmico dá-se através de uma elevada porosidade e um diâmetro reduzido do poro. Relativamente à propagação da radiação solar, tem-se que, para a *OCF*, um aumento do diâmetro do poro e da porosidade refletem um aumento na propagação de radiação. Enquanto para a *MH* um aumento do tamanho do espaçamento e uma baixa absorvância provocam um aumento da propagação de radiação.

G. Barreto et al. estudou em 2020 [39] quais os parâmetros que realmente afetam o desempenho de um reator com uma espuma cerâmica *OCF* de SiC. Relativamente à redução do gradiente de pressão, uma elevada porosidade e um diâmetro de poro significativo, mostram-se as condições ótimas. No entanto, é necessário definir as condições ótimas para uma boa eficiência térmica e temperatura média da fase fluida à saída, mantendo o gradiente de pressão sempre o menor possível. Desta forma, os autores referem duas configurações ótimas: (1) $\phi = 0,85$ e $d_p = 4,5$ mm; (2) $\phi = 0,90$ e $d_p = 3,0$ mm. Para ambas as configurações, observaram-se resultados semelhantes numa classe de velocidades entre os $0,75 \text{ m s}^{-1}$ e $1,5 \text{ m s}^{-1}$.



Figura 5 - Geometria de um absorsor em formato de espuma com cavidades expostas (OCF) [40].

2.2.2.2 Partículas catalíticas

A utilização de partículas como facilitadores do processo químico é bastante comum, tendo sido utilizada em diversas aplicações como meio reativo, ou em sistemas de armazenamento de energia. Nos primeiros modelos, as partículas poderiam ser oriundas de resíduos industriais, metálicos, cimentos, entre outros. Através do contributo de diversos autores, a importância do material e seus impactos nas reações químicas revelou-se um tópico de estudo interessante, tendo ainda crescido o uso de materiais catalíticos (metálicos ou cerâmicos) nos modelos de estudo [41], figura 6.

Apesar de ser uma tecnologia muito utilizada em ensaios experimentais, a sua simulação através de programas de dinâmica de fluidos computacional, ou *Computational Fluid Dynamics (CFD)*, é bastante complexa e por isso têm sido apresentados diferentes modelos numéricos ao longo dos tempos. O modelo pseudo-homogêneo ignora as restrições de difusão intra-partículas, não sendo recomendado para situações com restrições de difusão dentro de qualquer tipo de catalisador durante as reações químicas. O modelo pseudo-heterogêneo, utiliza um fator de eficácia que varia entre 0 e 1, sendo 1 um caso sem restrições de difusão intra-partículas. Desta forma, estas restrições são incorporadas no modelo químico, sem necessidade de aumentar significativamente o poder computacional, podendo, no entanto, existir imprecisões nos resultados. O modelo heterogêneo separa as equações de massa e energia das fases sólida e fluida, pelo que os problemas de difusão associados às partículas catalíticas estão diretamente relacionados e contabilizados na fase fluida [42].

Zhihong Wu *et al.* [43] estudaram um modelo de aplicação a partir de partículas catalíticas, utilizando um reator em forma de um único tubo. No presente estudo foram analisados dois métodos numéricos diferentes com o objetivo de obter uma maior credibilidade de resultados. O objetivo do trabalho dos investigadores era concluir sobre o uso da estrutura de partícula com diâmetro axial variável. No fim do estudo, ambos os modelos numéricos mostraram as mesmas tendências: com o aumento da velocidade à entrada, há um decréscimo da fração molar e da conversão do hidrogénio. Sobre a partícula de diâmetro variável, observou-se que a sua existência provoca um distúrbio no escoamento que resulta num estímulo para reações químicas mais sustentáveis. Esta tecnologia, quando comparada com o catalisador de partículas convencional, resulta num aumento de 5% na seletividade do hidrogénio, diminuindo significativamente os custos de produção.

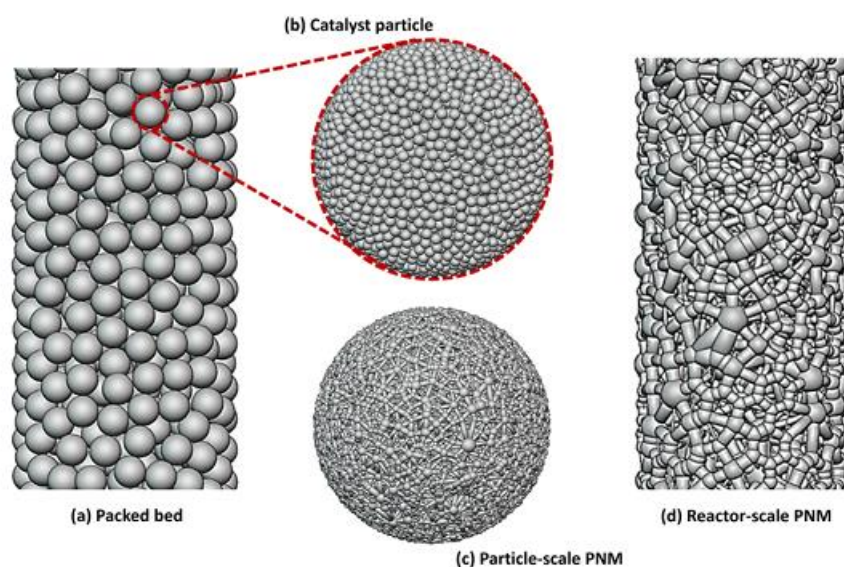


Figura 6 - Possíveis geometrias para partículas catalíticas [44].

2.3 Energia térmica por radiação solar concentrada, tecnologias de concentração de radiação

2.3.1 Torre solar

A configuração tecnológica em torre solar, Figura 7, permite a captação de uma grande quantidade de raios solares através de um campo de refletores, direcionando os mesmos para um recetor centralizado, que utiliza um fluido de transporte térmico, ou *heat-transfer fluid (HTF)* para transferência da energia térmica acumulada para um reator ou para armazenamento. Esta é a tecnologia que permite atingir uma maior intensidade térmica, pouco superior a 1000°C, possuindo, no entanto, uma elevada dependência no *HTF*. Por outro lado, caso se utilize uma opção de armazenamento, é possível alcançar estabilidade energética durante eventos atmosféricos [45].

Desta forma, a configuração de torre solar, ou recetor centralizado, apresenta uma ótima relação custo/eficiência [46], bem como uma pegada ambiental reduzida no caso de armazenamento energético, sendo a estrutura metálica e as fundações dos refletores necessárias para a construção deste tipo de centrais, o que revela o maior impacto em termos de $\text{gCO}_2_{\text{eq}}/\text{kWh}$ [47]. De acordo com A.H. Alami *et al.* [9], em 2023, os maiores projetos operacionais que aplicavam uma industrialização da configuração de torre solar eram: *Ivanpah*, localizado nos Estados Unidos da América com uma área de 2 600 000 m² e uma capacidade de 377 MW; *Crescent Dunes*, localizado nos Estados Unidos da América com uma área de 1 197 000 m² e uma capacidade de 110 MW; *Red Stone*, localizado na África do Sul com uma área de 850 000 m² e uma capacidade de 100 MW; entre muitos outros.

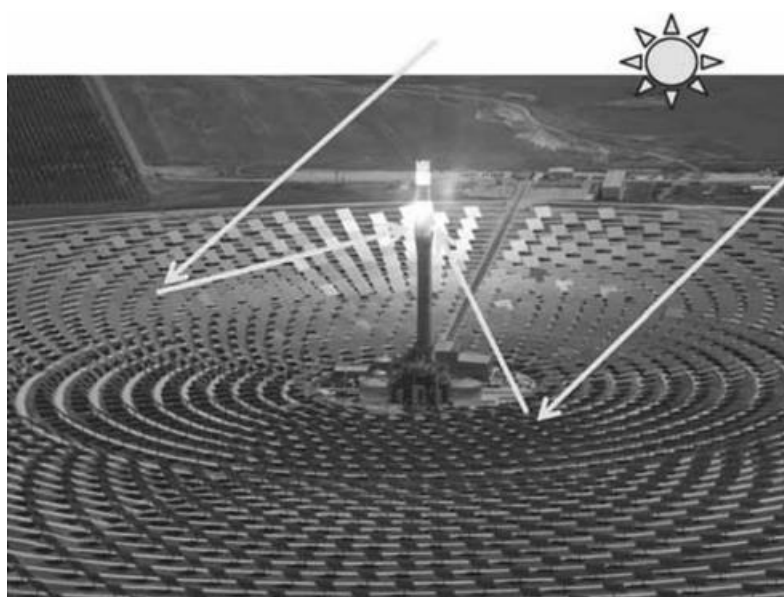


Figura 7 - Central Gemasolar, propriedade de Torresol Energy, © Torresol Energy [48].

2.3.2 Linear *Fresnel*

O refletor em *Fresnel* linear, Figura 8, é uma tecnologia de concentração de energia solar que utiliza um campo de refletores planos relativamente próximos do chão e um recetor numa posição acima dos refletores. Normalmente junto do recetor é colocado um segundo refletor em perfil parabólico para retenção dos raios solares enviados pelo campo de refletores abaixo. Neste tipo de estrutura o meio de transporte recomendado da energia solar acumulada são os sais fundentes, permitindo atingir os 600°C.

Esta tecnologia representa custos relativamente baixos, pois o campo de refletores está protegido contra o vento forte, permitindo uma estrutura metálica leve. No entanto, a principal poupança está

no facto de os refletores serem planos e não parabólicos, não implicando custos elevados [49]. Por outro lado, o refletor em Fresnel linear apenas consegue garantir uma eficiência de cerca de 12% devido à baixa eficiência ótica dos refletores planos [47]. A pegada ecológica deste tipo de centrais solares é representada principalmente pelo uso de sistemas de auxiliares de combustíveis fósseis para colmatar a fraca eficiência ótica [50].

Da mesma fonte que o Subcapítulo anterior [9], podemos fazer uma análise sobre as centrais solares operacionais que utilizam o refletor de Fresnel linear à data de 2023. Os três projetos com uma maior capacidade elétrica são: *Lanzhou Dacheng Dunhuang*, localizado na China com 1 270 000 m² e uma capacidade de 50 MW; *Puerto Errado 2*, localizado em Espanha com 302 000 m² e uma capacidade de 30 MW; *Huaqiang TeraSolar*, localizado na China com 170 000 m² e uma capacidade de 15 MW.



Figura 8 - Central Kimberlina LFR, Bakersfield California, cortesia de AREVA Solar [48].

2.3.3 Tubo parabólico

Com o objetivo de concentrar os raios solares num único eixo, aparece o coletor em tubo parabólico, Figura 9. Este representa uma das tecnologias de concentração de energia solar que permite a montagem em série de vários refletores parabólicos direcionados para um eixo central (tubo com diâmetro inferior a 2,50 m) [51]. O tubo central é constituído por uma cobertura de vidro, uma pequena caixa de vácuo e um revestimento de seletor do espectro radiativo [52]. Para revestimento de um coletor parabólico pretende-se que este favoreça a radiação com curto comprimento de onda, maximizando a

absorção de energia solar. Normalmente a instalação deste tipo de tecnologia faz-se com orientação sul-norte, de forma a maximizar a exposição ao sol, que se movimenta de este para oeste [51].

O sistema de tubo parabólico apresenta uma pequena melhoria na produção de hidrogénio relativamente ao sistema de *Fresnel* linear devido à melhor eficiência ótica. Desta forma, o primeiro sistema revela uma eficiência de 15% [47]. *N. Mahlangu* e *G.A. Thopil* analisaram o ciclo de vida de uma central solar com a tecnologia de tubo parabólico e concluíram que a pegada ecológica da mesma está compreendida entre 14 e 33,4 gCO_{2eq}/kWh [53].

Para *A. H. Alami et al.* [9], a produção de eletricidade de acordo com a tecnologia de tubo parabólico realiza-se com maior capacidade (à data de 2023) nas centrais solares dos seguintes projetos: *SOLANA*, localizado nos Estados Unidos da América, com 2 200 000 m² de área solar e uma capacidade de 250 MW; *GENESIS*, localizado nos Estados Unidos da América, com 1 928 320 m² de área solar e uma capacidade de 250 MW; *NOOR II*, localizado em Marrocos, com 1 779 900 m² de área solar e uma capacidade 200 MW.

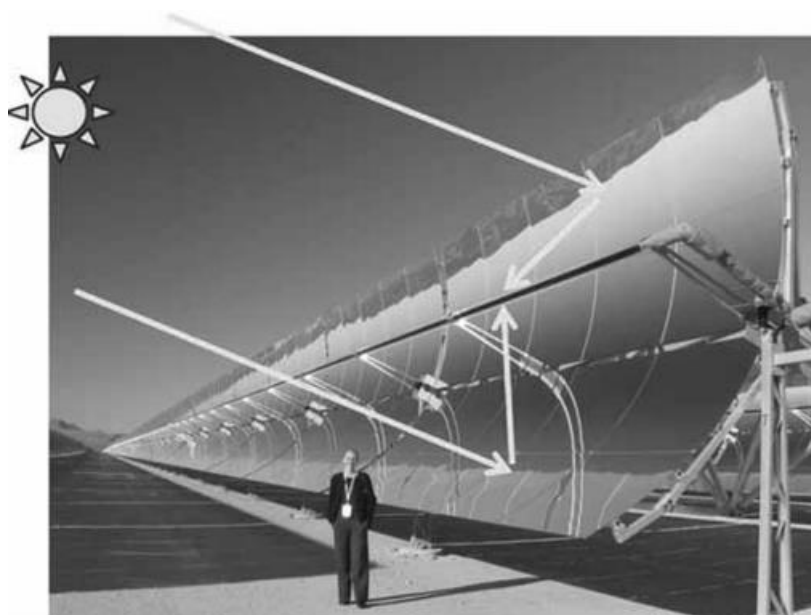


Figura 9 - Central Nevada Solar 1, *R. Dunn* [48].

2.3.4 Disco parabólico

A configuração típica de um recetor solar de disco parabólico, Figura 10, remete para um prato de refletores, o concentrador parabólico, com uma dimensão muito superior à da unidade de conversão de energia, que se posiciona no centro do prato a uma pequena distância do mesmo. A radiação solar

incidente é então captada pelos vários refletores em forma de disco. Esta será direcionada para uma lente focal, existente no recetor solar. A intensidade de radiação neste ponto focal é bastante elevada, permitindo atingir temperaturas muito superiores às atingidas por outras tecnologias de concentração solar [54].

Este sistema é compacto e complexo, logo o maior desafio que esta tecnologia enfrenta é o custo dos componentes, como por exemplo: os refletores curvos, o sistema de rotação do disco e o sistema de deteção solar (posição ótima a cada hora do dia) [55]. A gama tecnológica deste tipo de sistemas é de alta qualidade, pois a tecnologia de disco parabólico sacrifica custos e otimiza eficiência, podendo esta chegar aos 30% [47]. Por outro lado, *J.G. Backes et al.* estudaram o potencial de aquecimento global, ou *global warming potencial (GWP)*, de um sistema em disco parabólico, que equivale a 30,24 gCO_{2eq}/kWh, o maior de todas as tecnologias [56].

A tecnologia de disco parabólico também consta na análise de centrais solares mundiais realizada pelos autores *A. H. alami et al.* [9]. No entanto, não existe uma única central que apresente um estado operacional. Isto deve-se principalmente ao peso dos custos associados a esta tecnologia para a industrialização. São apresentados apenas dois projetos, atualmente não-operacionais, o *Maricopa Solar Project* e o *Toole Army Depot*, ambos localizados nos Estados Unidos da América.



Figura 10 - Coletor em Disco Parabólico da *Australian National University*, 500 m² [48].

MODELAÇÃO DO CASO DE ESTUDO

3.1 Modelo físico

O reator que se pretende estudar nesta dissertação é do tipo volumétrico, possuindo um formato cilíndrico a três dimensões e é preenchido com uma espuma cerâmica com uma base de carbono de silício (SiC) revestida por um catalisador ($\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$), na qual se força um escoamento de uma mistura química inicialmente constituída por H_2O e CH_4 . De forma a aumentar a estabilidade do reator, definiu-se uma casca e uma espuma cerâmica com comprimento menor centrada dentro da primeira, criando-se assim duas regiões, à entrada e à saída do reator, sem contacto com um meio poroso. Nomeiam-se então as regiões a montante do meio poroso ou *upstream*, e a jusante do meio poroso ou *downstream*. Este modelo apresenta algum grau de complexidade a nível de métodos de transferência de calor, devido ao qual se assumiu um compromisso de representação do reator, apresentando-o em apenas uma dimensão e analisando-se apenas os gradientes na zona central do reator e na direção axial de x [m], figura 11.

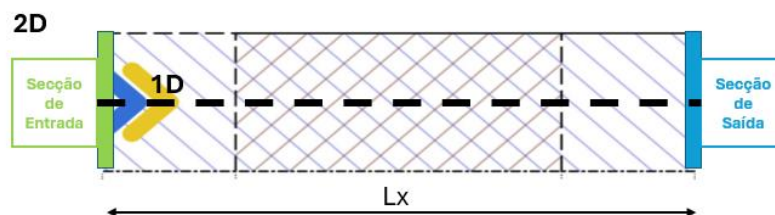


Figura 11 - Ilustração do modelo físico a duas dimensões, será considerada a linha central para o caso a uma dimensão.

3.2 Modelo matemático

3.2.1 Conservação da massa

A equação da conservação da massa [57] é definida por:

$$\frac{\partial(\phi\rho_f)}{\partial\tau} + \nabla \cdot (\rho_f \mathbf{u}) = 0 \quad (1)$$

Os termos ϕ , ρ_f , $\mathbf{u}$ e τ , simbolizam, respetivamente, a porosidade da fase sólida, a densidade da fase fluida, a velocidade superficial do escoamento e a variável de tempo.

3.2.2 Conservação de quantidade de momentos

O equilíbrio de momentos é resolvido pela equação de *Navier-Stokes* [58], para uma escala macroscópica.

$$\frac{1}{\phi} \frac{\partial(\rho_f \mathbf{u})}{\partial\tau} + \frac{1}{\phi} \nabla \cdot \left(\rho_f \frac{\mathbf{u} \cdot \mathbf{u}}{\phi} \right) = -\nabla p + \nabla \cdot \left(\frac{\mu_f}{\phi} \nabla \mathbf{u} \right) + \mathbf{F} \quad (2)$$

Os termos μ_f e p referem-se à viscosidade dinâmica da fase fluida, sendo esta uma propriedade termofísica do fluido em estudo, e à pressão do meio. O termo $\mathbf{F}$ simboliza o termo de fonte de quantidade de momentos no meio poroso, ou seja, é referente a uma análise macroscópica das perdas de pressão a que o fluido é sujeito ao atravessar um meio poroso numa matriz sólida. Para meios homogêneos, *Wu et al.* [59] desenvolveram uma expressão que tem por base o coeficiente de permeabilidade e o coeficiente de inércia do meio em questão.

$$\mathbf{F} = -\frac{1039-1002\phi}{d_p^2} \mu_f \mathbf{u} - \frac{0.5138\rho_f \phi^{-5.739}}{d_p} |\mathbf{u}| \mathbf{u} \quad (3)$$

O termo d_p é referente à espuma cerâmica, sendo o seu diâmetro médio de poro.

3.2.3 Conservação das espécies

O transporte das espécies, ou de massa, é resolvido pela Equação (4), que contabiliza simultaneamente os efeitos de advecção e difusão nos mecanismos de transporte [60]. O termo J_k , Equação (5), simboliza o fluxo mássico difusivo da espécie k e é definido da seguinte forma:

$$\frac{\partial(\rho_f Y_k)}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_f Y_k u) = -\nabla \cdot J_k + \dot{\omega}_k W_k \quad (4)$$

$$J_k = -\rho_f \phi D_{km} \nabla Y_k - \phi D_k^T \frac{\nabla T_f}{\nabla T} \quad (5)$$

Os termos Y_k , D_{km} , D_k^T e $\dot{\omega}_k$ traduzem-se, respetivamente, em fração mássica da espécie k , coeficientes de difusão da espécie k relativamente à média da mistura m , coeficiente térmico de difusão e taxa das reações químicas entre espécies. Os coeficientes binários para este caso de estudo serão assumidos como resultado do produto de constantes, segundo a seguinte fórmula de cálculo:

$$D_{km} = \sum_{j \neq k}^K \frac{X_j}{D_{kj}} + \frac{X_k}{1-Y_k} \sum_{j \neq k}^K \frac{Y_j}{D_{kj}} \quad (6)$$

Os termos X_j , Y_j , D_{kj} correspondem às frações molar e mássica da espécie j , respetivamente, enquanto o último termo corresponde aos coeficientes binários de difusão de espécies, segundo a lei de Fick, que são obtidos através da base de dados GRI-Mech 3.0 [61].

3.2.4 Conservação de energia

Para descrever o modelo de energia das fases sólida e fluida do reator existem, na literatura, dois modelos: o de equilíbrio térmico local, ou *local thermal equilibrium (LTE)* e o de não-equilíbrio térmico local, ou *local thermal non-equilibrium (LTNE)* [62]. O primeiro considera que ambas as fases se encontram à mesma temperatura, para cada posição do reator, utilizando apenas um balanço energético para a definição do modelo do reator. Para este modelo é considerado um termo fonte de energia comum às diferentes fases. Por outro lado, o *LTNE* considera uma diferença térmica entre as duas fases do domínio poroso, pelo que é necessária a existência de dois balanços energéticos, um por cada fase, bem como a existência de termos fonte de energia independentes. Para a análise do caso de estudo desta dissertação são esperados grandes gradientes de temperatura para ambas as fases, principalmente na região de entrada do reator, pelo que será considerado o método de *LTNE*.

3.2.4.1 Fase fluida

Para o estudo da evolução temporal do balanço energético da fase fluida inclui-se o termo transiente no primeiro membro. Revela-se necessário também adicionar um termo fonte, S_f , ao segundo membro da equação, para ser possível considerar outras fontes energéticas não contempladas neste método [63].

$$\frac{\partial(\phi\rho_f h_f)}{\partial\tau} + \nabla(\rho_f h_f u) = \nabla \cdot (\lambda_{e,f} \nabla T_f - \sum_{k=1}^k h_k J_k) + S_f \quad (7)$$

Para a fase fluida, existem ganhos energéticos por transferência de calor, $S_{term,f}$, bem como uma cedência energética para as reações químicas, o que resulta no termo fonte de energia das reações químicas, S_{chem} . Deste modo, é necessário incluí-los no termo fonte da Equação (7) [64].

$$S_f = S_{term,f} - S_{chem} \quad (8)$$

Também na Equação (7) a condutibilidade térmica, $\lambda_{e,f}$, denomina-se de condutibilidade térmica efetiva. Para o meio poroso, as expressões utilizadas na literatura são normalmente calculadas através de correlações. *Kamiuto* [65] recorreu à seguinte correlação:

$$\lambda_{e,f} = \phi \lambda_f \quad (9)$$

O termo λ_f remete para a condutibilidade térmica do fluido, que para este caso de estudo é assumida como dependente da temperatura, sendo uma propriedade termofísica do modelo.

3.2.4.2 Fase sólida

Para o estudo da evolução temporal do balanço energético da fase sólida, o termo transiente é considerado no membro direito e é adicionado um termo de fonte volumétrica de energia, S_s , no membro esquerdo, permitindo considerar todos os ganhos energéticos e a sua dependência do tempo [66].

$$\frac{\partial((1-\phi)\rho_s c_{p,s} T_s)}{\partial\tau} = \nabla \cdot (\lambda_{e,s} \nabla T_s) + S_s \quad (10)$$

Para a fase sólida, é necessário incluir na fonte volumétrica de radiação, S_{rad} , os consumos energéticos devido à transferência de calor, $S_{term,s}$, e o efeito térmico imposto pelas reações químicas, S_{chem} , no termo fonte da Equação (10) [67].

$$S_s = S_{term,s} + S_{rad} + S_{chem} \quad (11)$$

Na Equação (10), a condutibilidade térmica, $\lambda_{e,s}$, denomina-se de condutibilidade térmica efetiva da fase sólida. Recorreu-se à correlação de *kamiuto* [65], tal como na fase fluida.

$$\lambda_{e,s} = (1 - \phi) \frac{\lambda_s}{3} \quad (12)$$

O termo λ_s remete para a condutibilidade térmica do sólido, que para este caso de estudo é assumida como constante, sendo uma propriedade do material escolhido.

3.2.5 Termo de transferência convectiva de calor

Nas Equações (8) e (11) os termos de transferência de calor podem ser calculados das seguintes formas para as fases fluida e sólida [68], respetivamente:

$$S_{term,f} = h_v(T_s - T_f) \quad (13)$$

$$S_{term,s} = -S_{term,f} \quad (14)$$

A simetria apresentada na Equação (14) pode ser explicada pelo princípio físico de uma transferência térmica, onde uma superfície cede energia a outra. O termo h_v representa o coeficiente de transferência convectiva de calor volumétrico. Para o método *LTNE*, o cálculo deste coeficiente é complexo, pelo que na literatura utilizam-se expressões simplificativas. Alguns autores defendem o conceito de coeficiente de transferência de calor intrínseco, como *Amiri et Vafai* [69], mas *Wu et al.* [59] contrapõem com a utilização da seguinte expressão:

$$h_v = \frac{\lambda_f(32,504\phi^{0,38} - 109,94\phi^{1,38} + 166,65\phi^{2,38} - 86,98\phi^{3,38})Re^{0,438}}{d_p^2} \quad (15)$$

O número de Reynolds, Re , considera a densidade e a viscosidade dinâmica da fase fluida, bem como a velocidade superficial do escoamento e o diâmetro da partícula [70].

$$Re = \frac{\rho_f u d_p}{\mu_f} \quad (16)$$

3.2.6 Termo fonte de radiação

De forma a perceber o comportamento da radiação incidente na espuma cerâmica do reator, é aconselhado, na literatura, a resolução da equação de transferência de energia por radiação, ou *radiative transfer equation (RTE)*. A *RTE* considera o balanço radiativo num elemento de superfície, para todos os comprimentos de onda e todas as direções, tal como sugere a Equação (17) [71]:

$$\vec{s} \cdot \nabla I = -\beta I + kI_b + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_{4\pi}^0 I(\vec{s}_i) \Phi(\vec{s}_i, \vec{s}) d\Omega_i \quad (17)$$

Nesta equação a intensidade local de radiação é representada por I e a função de fase, os coeficientes de absorção, dispersão e extinção estão representados, respetivamente, por Φ , k , σ_s e β . Resolver a *RTE* é um processo complexo, pelo que vários autores recorrem frequentemente à resolução de modelos de aproximação da mesma, para um meio poroso, como por exemplo a *Rosseland Approximation* [72], e/ou a *P₁ Approximation* [73].

Neste caso de estudo é utilizada uma versão modificada da *P₁ Approximation*, que permite a simplificação da utilização simultânea das duas aproximações referidas no parágrafo anterior e, por conseguinte, permite a simplificação do mecanismo de transferência por radiação. Segundo esta aproximação, distinguem-se a irradiação que se difunde pela fase sólida, ou irradiação difusa (G_d) da irradiação que se propaga como feixe pela espuma cerâmica, ou irradiação colimada (G_c). O somatório dos dois tipos de irradiação considerados, Equação (18), corresponde à irradiação incidente (G) [74].

$$G = G_d + G_c \quad (18)$$

Com os conceitos das contribuições na transferência de energia por radiação é possível obter o termo fonte de radiação para a fase sólida, S_{rad} [75]:

$$S_{rad} = \nabla \cdot \mathbf{q}_r = k(4\sigma T_s^4 - G) \quad (19)$$

Na Equação (19), σ é a constante de Stefan-Boltzman e T_s corresponde à temperatura da fase sólida. A irradiação colimada sofre de extinção e dispersão parciais com o aumento da distância de propagação, numa direção que é perpendicular à fronteira de entrada do domínio computacional. O cálculo de G_c faz-se pela Equação (20) [76]:

$$G_c = q_0'' \times \exp[-\beta z] \quad (20)$$

Na Equação (20) o termo q_0'' corresponde ao fluxo de radiação solar concentrada que incide na fronteira de entrada do reator. A irradiação difusa, G_d , resulta da parte da irradiação incidente na fronteira que sofreu o efeito de dispersão, juntamente com alguma radiação emitida pela própria espuma cerâmica. É possível saber G_d resolvendo a equação de transporte [77] seguinte:

$$-\nabla \cdot \left(\frac{1}{3(k+\sigma_s)} \nabla G_d \right) = k(4\sigma T_s^4 - G_d) + \sigma_s G_c \quad (21)$$

3.2.7 Termo fonte de energia das reações químicas

Resolver matematicamente a cinética das reações envolvidas na reformação de metano com vapor de água, ou *Steam Reforming of Methane (SRM)*, com credibilidade científica pode ser complexo. No entanto, Xu, J. & Froment, G. F. [78] analisaram, em 1989, este sistema químico e concluíram que existem duas reações independentes: a própria reformação do metano e a reação inversa de conversão de água em gás.

A Equação (22), que apresenta a fonte energética das reações químicas, S_{chem} , que caracterizam a SRM, é crucial para perceber o seu efeito térmico no reator em estudo. As grandezas definidas no somatório da Equação (22) são a entalpia específica da espécie k , h_k , a taxa volumétrica de produção da espécie k , $\dot{\omega}_k$ e a massa molar da espécie k , onde k engloba todas as espécies presentes nas reações CH_4 , H_2O , CO , CO_2 e H_2 [79].

$$S_{chem} = -\sum_{k=1}^K h_k(T_x) \dot{\omega}_k W_k \quad (22)$$

$$T_x = \begin{cases} T_f, & \dot{\omega}_k \geq 0 \\ T_s, & \dot{\omega}_k < 0 \end{cases} \quad (23)$$

A taxa volumétrica de produção de espécies é obtida através da Equação (24), na qual estão presentes a taxa molar de produção de espécies por unidade de área ativa, $\dot{s}_k$, e a área de superfície específica com atividade catalítica, $a_v F_{cat/geo}$ [80].

$$\dot{\omega}_k = \dot{s}_k(Y_k, T_s) a_v F_{cat/geo} \quad (24)$$

3.2.7.1 Modelação da superfície catalítica

Para promoção das reações químicas a fase sólida é coberta com uma liga catalítica que reage aos gradientes de temperatura e, quando em contacto com o escoamento, facilita a ativação química.

Para o caso em estudo será considerado um revestimento catalítico de Rh/Al₂O₃, para o qual o mecanismo de reações de superfície é constituído por 12 espécies de superfície, que originam 48 reações elementares e irreversíveis [81]. Na Equação (25) estão apresentadas as taxas de produção e/ou consumo das espécies químicas por unidade de superfície ativa.

$$\dot{s}_k(Y_k, T_s) = \sum_{i=1}^I v_{ki} k_i \prod_{j=1}^{K_f+K_s} c_j^{v'_{ij}} \quad (25)$$

$$c_j = \begin{cases} Y_j \rho_f / W_j, & \text{espécies da fase fluida} \\ \theta_j \Gamma / \sigma_j, & \text{espécies da superfície catalítica} \end{cases} \quad (26)$$

Os termos v_{ki} , K_f e K_s correspondem aos coeficientes estequiométricos globais da espécie k na reação i , ao número de espécies existentes no escoamento e ao número de espécies adsorvidas pela superfície. A concentração de espécies, c_j , na Equação (25), para o caso das espécies de superfície, é calculada com base na fração local da espécie j (θ_j) e na quantidade de locais na superfície ativa onde existe acumulação da espécie j (σ_j), bem como na densidade da superfície no local (Γ), que será considerada igual a $2,72 \text{E} - 9 \text{ mol cm}^{-2}$ [82].

A constante da taxa de reação, k_i , existente na Equação (25), é calculada pela Equação (27) para o caso de reações de adsorção e pela Equação (28) para o caso de reações de desadsorção e reações de superfície.

$$k_i = \frac{\gamma_i}{\Gamma^\tau} \sqrt{\frac{RT_s}{2\pi W_i}} \quad (27)$$

$$k_i = A_i T_s^{\beta_i} \exp\left(\frac{-E_i}{RT_s}\right) \prod_{k=1}^{K_s} \theta_k^{\mu_{ki}} \exp\left(-\frac{\epsilon_{ki} \theta_k}{RT_s}\right) \quad (28)$$

Para ambas as reações, é utilizada a temperatura da fase sólida, pois é a temperatura da superfície. Os termos ϵ_{ki} e μ_{ki} representam o contributo da superfície para a energia de ativação (E_i) e para o factor pré-exponencial (A_i), influenciando dessa forma o valor da constante de reação.

As frações locais de cada espécie k , necessárias para a Equação (26), são obtidas através da seguinte equação:

$$\frac{d\theta_k}{d\tau} = \frac{\dot{s}_k \sigma_k}{\Gamma} \quad (29)$$

3.2.8 Propriedades termofísicas do modelo físico

3.2.8.1 Propriedades termofísicas da mistura gasosa

Devido às elevadas temperaturas consideramos a entalpia específica, Equação (31), e a capacidade térmica mássica específica, Equação (30), como expressões polinomiais dependentes da temperatura. A fórmula de cálculo destas propriedades é explicitada abaixo, para cada espécie química (k), sendo $A_{k,j}$ constantes [83].

$$\frac{c_{p,k} W_k}{R} = A_{k,1} + A_{k,2} T_f + A_{k,3} T_f^2 + A_{k,4} T_f^3 + A_{k,5} T_f^4 \quad (30)$$

$$\frac{h_k W_k}{R} = A_{k,1} T_f + \frac{A_{k,2}}{2} T_f^2 + \frac{A_{k,3}}{3} T_f^3 + \frac{A_{k,4}}{4} T_f^4 + \frac{A_{k,5}}{5} T_f^5 + A_{k,6} \quad (31)$$

Na Equação (32) está representada a capacidade térmica mássica da fase fluida, na Equação (33) a entalpia da fase fluida e na Equação (34) a massa volúmica da fase fluida, sendo utilizada a *Mass-Weighted Law* para o cálculo das três [84].

$$c_{p,f} = \sum_{k=1}^K Y_k c_{p,k} \quad (32)$$

$$h_f = \sum_{k=1}^K Y_k h_k \quad (33)$$

$$\rho_f = \sum_i^n Y_k \rho_k \quad (34)$$

Y_k corresponde à fração mássica de cada espécie química (k). A condutibilidade térmica da fase fluida é considerada como dependente da temperatura e pode ser obtida por [85]:

$$\lambda_f = \frac{1}{2} \left(\sum_{k=1}^K X_k \lambda_k + \frac{1}{\sum_{k=1}^K X_k / \lambda_k} \right) \quad (35)$$

Na Equação (35) o termo de condutibilidade térmica específica para cada espécie k é presente na base de dados anteriormente utilizada, GRI-Mech 3.0 [61]. Na literatura, para obter as propriedades

termofísicas da mistura gasosa através das propriedades de cada espécie, utilizam-se expressões como a *Sutherland Law* ou a *Wilke's Theory* [86]. Contudo, neste caso de estudo, iremos utilizar as expressões seguintes para o cálculo da viscosidade dinâmica, μ_f :

$$\mu_f = \sum_{k=1}^K \frac{X_k \mu_k}{\sum_{k=1}^K X_k \Phi_{kj}} \quad (36)$$

$$X_k = \frac{\bar{W}}{W_k} Y_k \quad (37)$$

$$\Phi_{kj} = \frac{1}{\sqrt{8}} \left(1 + \frac{\bar{W}}{W_k}\right)^{-\frac{1}{2}} \left[1 + \left(\frac{\mu_k}{\mu_j}\right)^{-\frac{1}{2}} \left(\frac{W_k}{W_j}\right)^{-\frac{1}{2}}\right] \quad (38)$$

3.2.8.2 Propriedades óticas da espuma cerâmica

Para calcular o termo fonte de radiação (Capítulo 3.1.6) são necessárias as constantes conhecidas como propriedades óticas da espuma cerâmica, isto é, os coeficientes de absorção (k), de dispersão (σ_s) e de extinção (β) [87]. Estes coeficientes ajudam a aproximar o fluxo de radiação dentro da espuma à realidade, representando as percentagens de radiação incidente que é absorvida, dispersa e extinta, respetivamente, e são dados por:

$$k = \frac{3\varepsilon(1-\phi)}{2d_p} \quad (39)$$

$$\sigma_s = \frac{3(2-\varepsilon)(1-\phi)}{2d_p} \quad (40)$$

$$\beta = k + \sigma_s = \frac{3(1-\phi)}{d_p} \quad (41)$$

3.2.9 Condições fronteira

Relativamente ao domínio físico referido no Subcapítulo 4.1, podemos definir duas regiões de fronteira: entrada e saída. A definição de condições matemáticas nestas duas regiões é essencial para a correta avaliação física e química das equações apresentadas para as fases sólida e fluida do reator.

Na região de entrada deve-se fixar os valores de velocidade, temperatura e fração mássica de espécies de acordo com as condições iniciais definidas para o caso de estudo. Estabelecem-se as constantes nas Equações (42), (43), (44) e (45). A Equação (43) remete para o facto de não se pretender qualquer tipo de velocidade radial ao longo do escoamento presente no reator, garantindo toda a velocidade como axial [88].

$$u = u_{in} \quad (42)$$

$$v = 0 \text{ m s}^{-1} \quad (43)$$

$$T_g = T_{g, in} \quad (44)$$

$$Y_k = Y_{k, in} \quad (45)$$

Na região de saída do reator impõe-se uma condição de pressão estática nula e, por conseguinte, de gradientes axiais nulos.

$$p = 0 \text{ Pa} \quad (46)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (47)$$

$$\frac{\partial T_f}{\partial x} = \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0 \quad (48)$$

$$\frac{\partial Y_k}{\partial x} = 0 \quad (49)$$

Por fim, devido à utilização da aproximação P1 deve-se aplicar a condição de fronteira de Marshak nas regiões de entrada e saída do domínio computacional, uma vez que estas representam o contacto com o ambiente exterior, onde a irradiação solar (H_c) não é desprezável [89].

$$\lambda_{s,ef} \nabla T_s \cdot n = -\lambda_{g,ef} \nabla T_g \cdot n + q_r \cdot n + U(T_\infty - T_s) \quad (50)$$

$$q_r \cdot n \equiv -\frac{1}{3\beta} \nabla G_d \cdot n = -\frac{\varepsilon_w(4\sigma T_w^4 - G_d) + 4(1-\varepsilon_w)H_c}{2(2-\varepsilon_w)} \quad (51)$$

3.2.10 Parâmetros de desempenho

As equações presentes neste Subcapítulo remetem para os diferentes parâmetros que serão utilizados no Capítulo 4 para análise do desempenho termoquímico do reator [90]. A Equação (52) apresenta a eficiência termoquímica, que indica o rácio de energia que contribui para aumentar a temperatura do meio poroso e/ou produzir as espécies químicas desejadas. Esta é comparada com a energia que é fornecida pela fonte de radiação.

$$\eta_{th}(\%) = \frac{\dot{E}_{util}}{q_0'' - \frac{\dot{E}_{st}}{A}} \times 100\% \quad (52)$$

Os símbolos q_0'' e A representam o fluxo de calor gerado pela radiação concentrada na secção frontal do reator e a área transversal do mesmo, respetivamente. Ambas estas grandezas permanecem constantes com o tempo. O cálculo da energia útil, ou seja, a energia que é absorvida pela fase fluida, pode ser facilmente obtida através de um balanço dos fluxos de calor à saída e à entrada do reator, como mostra a Equação (53).

$$\dot{E}_{util} = \dot{E}_{saída} - \dot{E}_{entrada} = (\rho_f u_f h_f)_{saída} - (\rho_f u_f h_f)_{entrada} \quad (53)$$

A taxa de armazenamento de energia na fase sólida ($\dot{E}_{st}$) é utilizada no cálculo da eficiência termoquímica, pois simboliza a porção de energia proveniente da fonte de radiação que fica retida na fase sólida do reator e que, por consequência, é conduzida para a fase fluida quando "perdida" pela primeira. A Equação (54) reflete o modo de cálculo da grandeza em questão:

$$\dot{E}_{st} = \Phi \int \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho_f c_p T_f) dx + (1 - \Phi) \int \frac{\partial}{\partial \tau} (\rho_s c_p T_s) dx \quad (54)$$

Segundo a equação acima, $\dot{E}_{st}$ é totalmente dependente da variação das grandezas com o tempo, pelo que para qualquer caso em regime estacionário este parâmetro é nulo. Por outro lado, a derivada temporal que consta no integral da Equação (54) pode ser aproximada pela fórmula de A. Yew, Equação (55) [91]:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho c_p T) \simeq \frac{3(\rho c_p T)_{\tau} - 4(\rho c_p T)_{\tau - \Delta \tau} + (\rho c_p T)_{\tau - 2\Delta \tau}}{2\Delta \tau} \quad (55)$$

Outro indicador de desempenho é a eficiência química (η_{chem}), que apenas considera a fração da energia fornecida que é efetivamente utilizada para promover as reações químicas dentro do reator. Considerando que as espécies presentes no sistema químico podem ser identificadas por $k = \{1,2,3,4,5\} = \{H_2, CO, CO_2, H_2O, CH_4\}$, a seguinte fórmula pode ser utilizada para cálculo da eficiência química:

$$\eta_{chem}(\%) = \left[\frac{(\rho f u)_{out}}{\dot{q}_0'' - \frac{\dot{E}_{st}}{A}} \sum_{k=1}^K Y_k h_k^{300K} - \frac{(\rho f u)_{in}}{\dot{q}_0'' - \frac{\dot{E}_{st}}{A}} \sum_{k=4}^K Y_k h_k^{300K} \right] \times 100\% \quad (56)$$

Na Equação (56) a simbologia h_k^{300K} é considerada a entalpia específica da espécie k , obtida para uma temperatura equivalente a 300 K, correspondente à condição inicial do reator.

Apesar de conseguir aferir-se os casos que poderão mostrar comportamentos mais eficientes no uso da energia através dos parâmetros definidos em cima, pode colocar-se em causa a finalidade dos gastos energéticos por parte do sistema. O esperado será a ativação termoquímica do sistema e a transformação dos reagentes em produtos de reação. No entanto, este processo de transformação pode sofrer perdas e não ser linear com o desempenho do sistema. Desta forma, deve definir-se parâmetros de desempenho que permitam visualizar o processo de transformação de espécies. Para tal, consideramos as fórmulas de conversão (χ_k), Equações (57) e (58), para controlo do consumo dos reagentes, e de seletividade (S_k), Equação (59) e (60), para controlo da produção dos produtos. O CO_2 não é controlado, pois é considerado um resíduo da reação secundária *WGSR*, enquanto o CO , apesar de ser um resíduo na reação principal de reformação de metano, é um reagente da reação secundária *WGSR*.

$$\chi_{CH_4}(\%) = \left[\frac{Y_{CH_4, in}(\rho u)_{f, in} - Y_{CH_4, out}(\rho u)_{f, out}}{Y_{CH_4, in}(\rho u)_{f, in}} \right] \times 100\% \quad (57)$$

$$\chi_{H_2O}(\%) = \left[\frac{Y_{H_2O, in}(\rho u)_{f, in} - Y_{H_2O, out}(\rho u)_{f, out}}{Y_{H_2O, in}(\rho u)_{f, in}} \right] \times 100\% \quad (58)$$

$$S_{H_2}(\%) = \left[\frac{X_{H_2, out}}{X_{H_2O, out} + X_{H_2, out}} \right] \times 100\% \quad (59)$$

$$S_{CO}(\%) = \left[\frac{X_{CO, out}}{X_{CO, out} + X_{CO_2, out}} \right] \times 100\% \quad (60)$$

Relativamente à ativação termoquímica, poderá ser difícil precisar o momento a partir do qual o estímulo térmico do sistema promove a ativação química do reator, pelo que ao monitorizar parâmetros de temperatura ao longo do tempo é possível obter esta informação. Os parâmetros a definir serão a temperatura média à saída da fase fluida, $T_{F, out}^{avg}$, e as temperaturas média e máxima da espuma cerâmica, T_s^{avg} e $T_{s, max}$, respetivamente.

Por fim, o rácio à saída do reator de moléculas de hidrogénio para moléculas de monóxido de carbono, H_2/CO , bem como a diferença de pressões entre os pontos de entrada e saída do meio poroso, Δp , são também considerados como parâmetros de performance. Através dos mesmos é possível identificar anomalias no processo químico e no processo de transferência térmica entre ambas as fases.

3.3 Modelo numérico

Para estudar os modelos numéricos e obter simulações bem estruturadas utilizou-se um programa de simulação comercial de *CFD*, o *STAR-CCM+* [92]. Recorreu-se às funções definidas pelo utilizador, ou *field functions*, para adicionar os termos não existentes nas funções teóricas predefinidas no programa, mas necessários para o modelo do caso de estudo, como é o caso das equações relativas à aproximação P1. Para discretização das condições fronteiras e solução do sistema de equações algébricas derivadas das equações governamentais, utiliza-se o algoritmo *SIMPLE*, que faz o acoplamento de pressão e velocidade. O modelo de *Upwind* de segunda ordem é utilizado para a discretização do tempo, bem como dos termos convectivos relativos aos balanços de energia e quantidade de movimento. Para a dissertação, considerou-se ainda convergência dos resíduos entre as ordens de grandeza de 10^{-5} e 10^{-7} .

O *CANTERA* é uma ferramenta *open-source* que é especializada na resolução de sistemas químicos complexos, permitindo o cálculo da cinética química e processos de transporte de espécies [93]. As reações químicas pretendidas foram definidas através de uma interface de *Fortran 90* [90] e as constantes necessárias para a definição das diversas espécies químicas presentes na dissertação constam na base de dados *GRI-MECH 3.0* [61]. O acoplamento desta ferramenta ao *software* de *CFD* é efetuado como um código de utilizador [90].

3.4 Verificação do modelo em regime transiente

A credibilidade dos resultados em regime transiente pode ser validada através da comparação do modelo utilizado para o escoamento em estado transiente com o utilizado pelos autores *X. Chen et al.* [94]. Os autores citados apresentam um estudo do comportamento térmico de um permutador tubular em meio poroso para a situação de escoamento transiente. O objetivo do estudo incide sobre o desempenho deste tipo de recetor térmico, figura 12, analisando parâmetros chave como a velocidade de entrada, a porosidade do meio e a condutibilidade térmica da fase sólida.

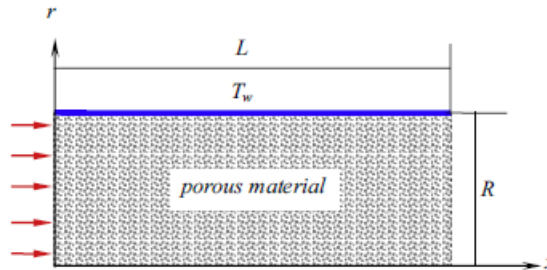


Figura 12 - Esquema do modelo físico apresentado por *X. Chen et al.* [94].

Tabela 1 - Dimensões e parâmetros termofísicos referentes ao modelo apresentado por *X. Chen et al.* [94].

Parâmetro	Valor	Unidade (Si)
Comprimento do tubo (L)	1,0	m
Raio do tubo (R)	0,5	m
Velocidade de entrada (u_{in})	1,5	ms^{-1}
Temperatura na entrada (T_{in})	300,0	K
Temperatura na parede (T_w)	1200,0	K
Porosidade (ϕ)	0,9	(-)
Diâmetro do poro (d_p)	2,5E-3	m

Para a análise de dados, *X.Chen et al.* [94] recorrem a parâmetros adimensionais para o raio, o comprimento e a diferença de temperaturas. Estes parâmetros podem ser obtidos das seguintes formas, respetivamente:

$$R^* = r/R \quad (61)$$

$$X = x/L \quad (62)$$

$$\theta = (T - T_0)/(T_w - T_0) \quad (63)$$

No artigo, os autores concluíram que, para o escoamento de regime transiente, existe na região de entrada (de $x = 0$ m a $x = 0,1$ m) uma grande variação da diferença de temperaturas, pelo que é necessária a solução da mesma através do modelo de não-equilíbrio térmico. Relativamente aos

parâmetros sob análise, verifica-se que o efeito da porosidade e do diâmetro de partícula é semelhante, ou seja, com o aumento dos mesmos, diminui o coeficiente de transferência de calor, originando diferenças de temperatura significativas ao longo do tempo. O efeito da velocidade de entrada revela uma pequena redução na diferença de temperaturas ao longo do tempo, na zona de simetria, uma vez que para velocidades maiores existe uma maior capacidade de homogeneização do fluxo na região porosa. Por último, o efeito do aumento da condutibilidade térmica da fase sólida provoca um contraste na distribuição de temperatura entre as regiões central e junto da parede. Devido à maior capacidade de transferência de calor por condução, a diferença de temperatura na zona central tem um incremento e a diferença de temperatura na zona junto da parede tem uma redução.

A comparação dos resultados das simulações do modelo da dissertação com os resultados de *X.Chen et al.* [94] estão refletidas na Figura 13. Tem-se que as linhas representam as soluções ao longo do tempo do modelo a validar e os pontos refletem os resultados obtidos por *X.Chen et al.* Este modo de representação foi escolhido de acordo com os resultados do Capítulo 4, pois pretende-se observar os perfis de temperatura ao longo de todo o domínio para diversos instantes temporais, enquanto os autores do artigo mencionado apresentam os resultados em três secções distintas do domínio ($x = 0,1$ m; $x = 0,2$ m; $x = 0,3$ m). A comparação dos dois modelos permite perceber que, para os instantes iniciais ($\tau = 10$ s), ambas as soluções apresentam resultados com um grau elevado de semelhança e que com o passar do tempo existe o crescimento de uma discrepância entre as mesmas soluções. Apesar desta discrepância, pela representação gráfica, pode assumir-se que o modelo do caso de estudo segue as tendências do modelo de *X.Chen et al.* Assim, é possível prever a evolução do modelo do caso de estudo através dos resultados obtidos pelo modelo dos autores mencionados, o que permite validar o modelo numérico utilizado para esta dissertação.

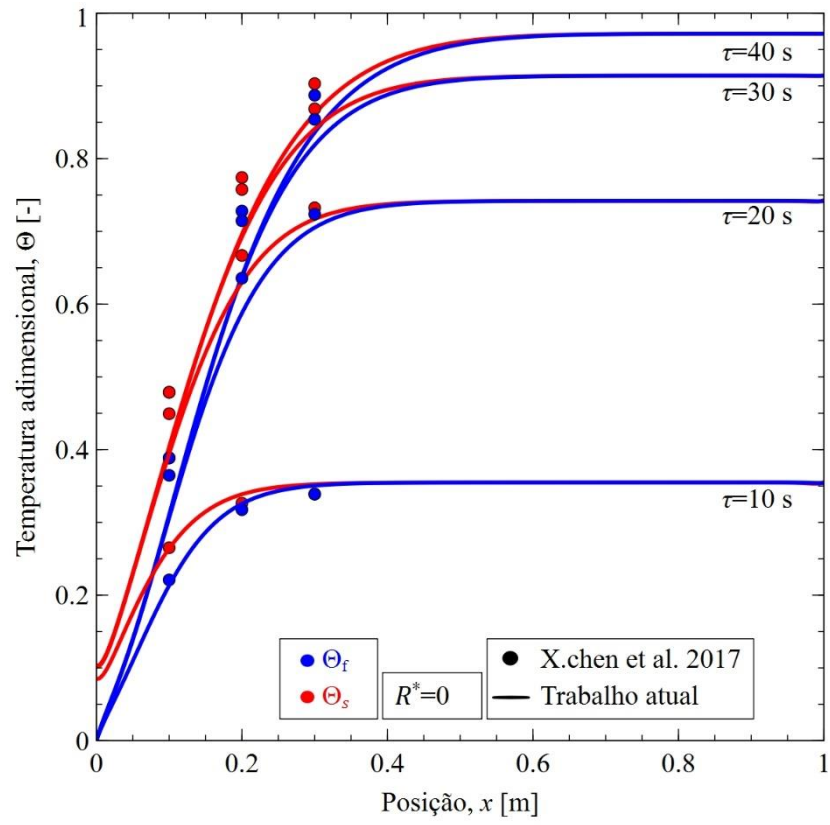


Figura 13 - Comparação dos resultados do presente estudo com o trabalho de X.Chen et al. [94].

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ao longo do Capítulo 4 serão apresentados estudos sobre a exposição de um reator químico volumétrico a alterações súbitas das condições de operação, figura 14. A fonte de energia utilizada é a radiação solar concentrada. A informação presente neste capítulo divide-se em apresentação do modelo físico base considerado, estudo de independência de malha e de passo temporal, resultados em regime estacionário e resultados em regime transiente. A obtenção de resultados em regime transiente é o principal objetivo da dissertação, mas apresentar os resultados relativos aos equilíbrios iniciais e finais de cada transiente ajuda a consolidar e a compreender os comportamentos analisados ao longo do capítulo.

Os regimes transientes em estudo concentram-se principalmente nas grandezas de radiação fornecida e velocidade de entrada. Nos Subcapítulos 4.4.1 e 4.4.2 pretende-se estudar a influência de uma falha súbita no fornecimento de radiação, sendo que para o primeiro anula-se o fluxo de radiação concentrada, enquanto no segundo existe uma redução da radiação solar concentrada em duas fases numa quantidade igual a metade do valor inicial. Nos Subcapítulos 4.4.3 e 4.4.4 objetiva-se o estudo do regime transiente inverso, um aumento súbito, logo as premissas de cada subcapítulo são exatamente simétricas às dos dois primeiros. Os Subcapítulos 4.5.1 e 4.5.2 pretendem estudar a influência de um aumento e falha súbitos da velocidade de entrada, respetivamente, forçando a alteração da velocidade de entrada desde o valor inicial para o seu dobro e vice-versa.

Por fim, para além do estudo dos efeitos da mudança das condições de operação de forma isolada, procedeu-se também à combinação destes mesmos efeitos, observando a forma como eles se influenciam entre si. Os Subcapítulos 4.6.1 e 4.6.2 apresentam estes resultados.

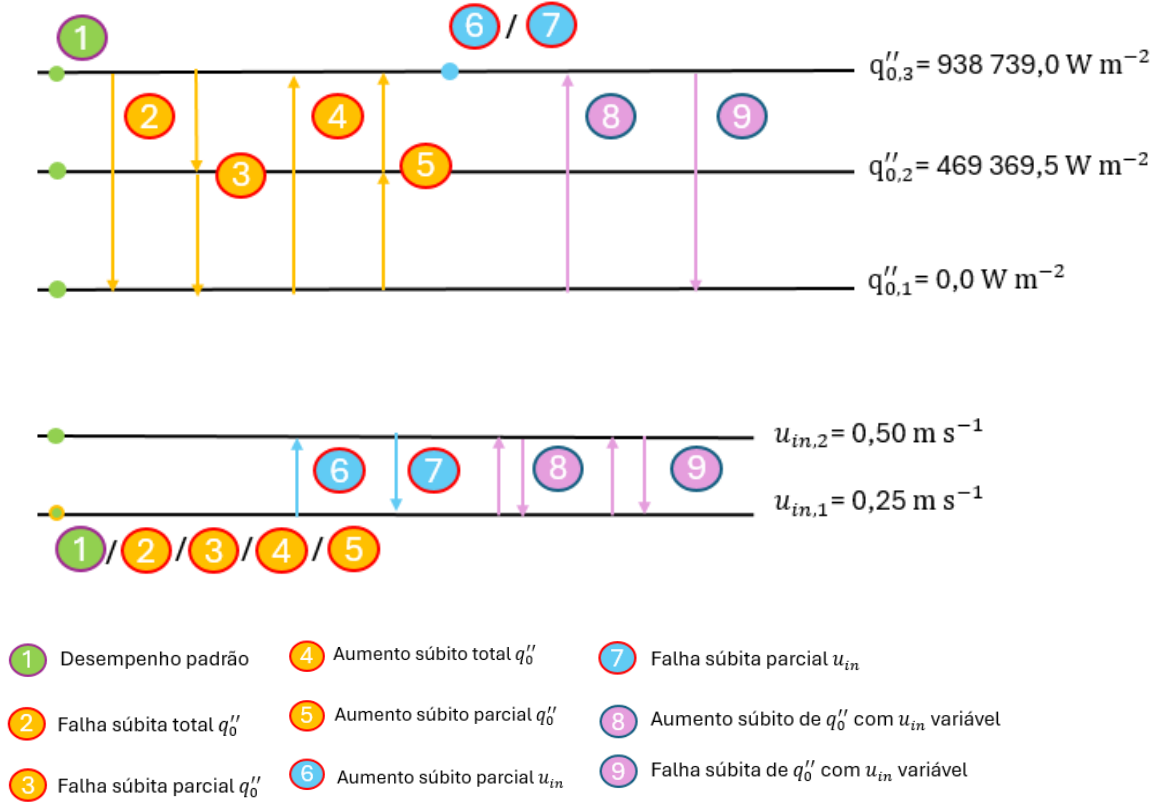


Figura 14 - Esquema explicativo dos diferentes casos analisados.

4.1 Apresentação das características do modelo físico

Foram considerados os seguintes parâmetros geométricos, para o reator utilizado: 0,06 m de comprimento axial do reator (L_x), dos quais 0,04 m correspondem ao comprimento da espuma cerâmica ($L_{sólido}$) e 87% de porosidade no meio poroso do reator (ϕ), considerando um diâmetro de célula (d_c) de 0,00165 mm [90]. Para o material da espuma cerâmica são definidas as propriedades termofísicas: densidade, $\rho_s = 3200 \text{ kg m}^{-3}$, condutibilidade térmica, $\lambda_s = 80 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$, calor específico, $cp_s = 750 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e emissividade, $\varepsilon = 0,92$ [95]. É considerado um revestimento catalítico para espuma cerâmica, de forma a promover a ocorrência de reações químicas quando em contacto com o escoamento, pelo que a área ativa de superfície catalítica, ou *catalytically active specific surface area* (CASSA), que resulta do produto $a_v F_{cat/geo}$, é igual a 2360 m^{-1} [90,96].

As condições de operação foram definidas como expresso na Tabela 2. Deve-se explicitar que as diferentes opções de q''_0 e u_{in} remetem para as várias possibilidades de valores de $\tau = 0 \text{ s}$, na zona de entrada do reator. Os valores de $q''_{0,3}$ e $u_{in,1}$ correspondem às condições de operação utilizadas

pelos autores *J. E. P. Navalho e J. C. F. Pereira* [90] e servem de base para a definição dos restantes valores ($q''_{0,1}$, $q''_{0,2}$ e $u_{in,2}$).

Tabela 2 - Condições de Operação iniciais utilizadas pelos diversos casos de estudo.

Condições de Operação		Valores
q''_0 [W m ⁻²]	$q''_{0,1}$	0,0
	$q''_{0,2}$	469 369,5
	$q''_{0,3}$	938 739,0
u_{in} [m s ⁻¹]	$u_{in,1}$	0,25
	$u_{in,2}$	0,50
$Y_{k,in}$	$Y_{CH_4,in}$	0,25
	$Y_{H_2O,in}$	0,75
$T_{f,in}$ [K]		300,0

4.2 Independência de malha e de passo temporal

4.2.1.1 Independência da malha geométrica

Pretende-se uma malha de geometria simplificada e para tal define-se as condições de malha uniforme, ou seja, todos os elementos da malha são iguais entre si, aumentando a eficiência computacional. É esperado que a malha utilizada para os diversos casos de estudo apresente o maior refinamento possível, utilizando o menor poder computacional possível e conseguindo-se uma gestão eficiente dos recursos computacionais. Assim, foi realizado um estudo de independência de malha, que consiste na apresentação de uma situação idêntica recorrendo a malhas diferentes. Para este estudo foram consideradas cinco malhas com tamanhos de base diferentes, como apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 - Identificação das diferentes malhas utilizadas para o estudo da independência.

Dimensão Base (DB)	Malha 1	Malha 2	Malha 3	Malha 4	Malha 5
DB [m]	$1,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-5}$

Os cinco elementos de malha distintos foram estudados segundo o caso de referência onde se testa o reator, considerando q''_0 igual a 938,9 kW m⁻² e um regime estacionário. Os resultados obtidos para as diversas malhas encontram-se sobrepostos nas Figuras 15 e 16, que apresentam a variação da temperatura e da fração molar das espécies respetivamente, ao longo do domínio computacional. Na Figura 15 observamos que para a malha mais grosseira, Malha 1, os resultados ao longo de x apresentam um desfasamento significativo relativamente ao que é a tendência imposta pelos restantes resultados. Para as restantes malhas, não são perceptíveis a nível de representação gráfica quaisquer desvios significativos. A divergência de resultados para os perfis de temperatura está mais presente na secção

inicial ($x = 0,001$ m), onde existe um desvio positivo da Malha 1 face às outras malhas. Este desvio tende a convergir para o final do domínio apresentado, onde existe um desvio ligeiramente negativo da Malha 1 face às restantes.

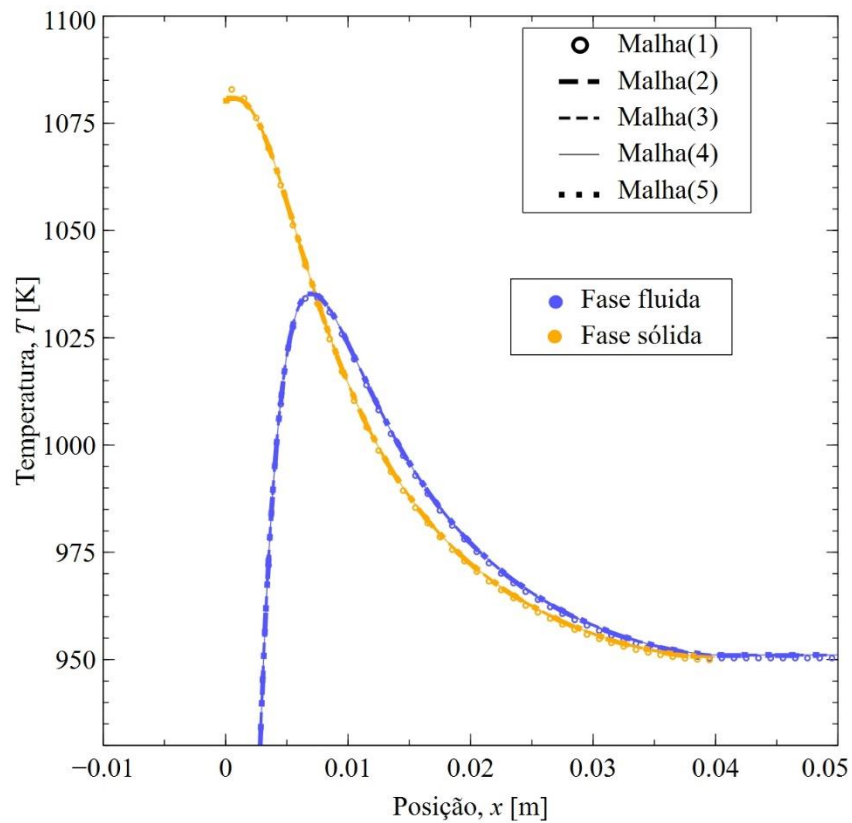


Figura 15 - Representação gráfica dos perfis de temperatura para as diferentes malhas em estudo, com foco na zona de contacto das fases fluida e sólida.

Na Figura 16, percebe-se através da representação gráfica que o desfasamento dos resultados para a Malha 1 é mínimo, mas possível de identificar no perfil das espécies H_2O , H_2 , CO e CH_4 , estando este mais presente no início do meio poroso ($x = 0,00$ m). A espécie CO_2 apresenta um perfil de fração molar com um maior grau de convergência, não sendo possível identificar em todo o domínio desvios significativos através da representação gráfica.

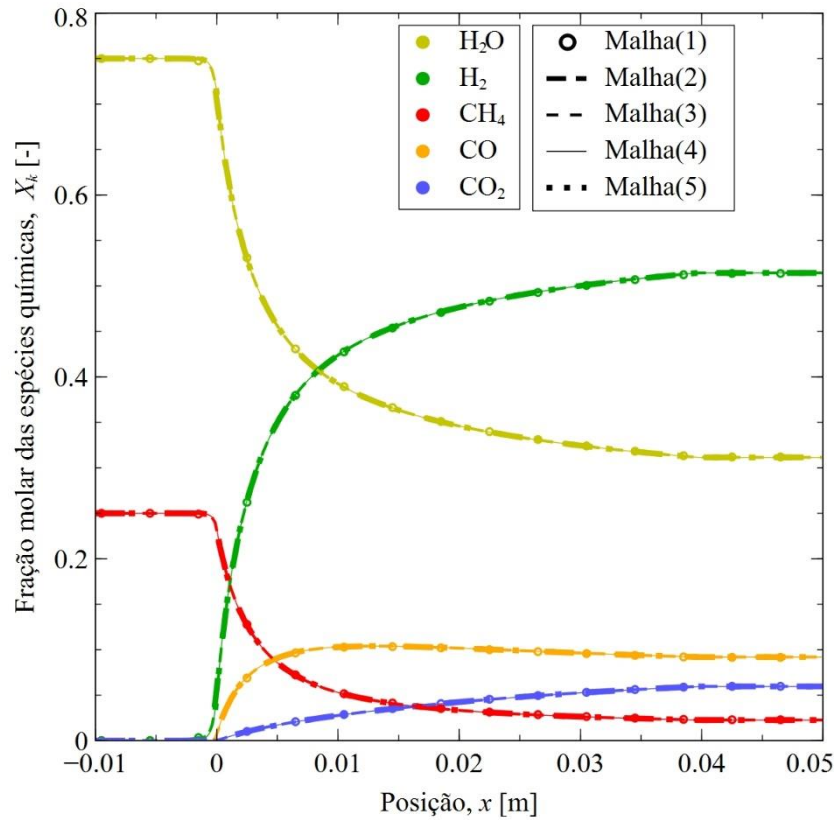


Figura 16 - Representação gráfica dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 para as diferentes malhas em estudo.

Os perfis de temperatura e frações molares apresentados anteriormente parecem apresentar resultados semelhantes entre si, mas isto não significa que a influência da alteração dos elementos de malha para situações de maior refinamento seja desprezável. Para complementar o suporte gráfico é apresentada a Tabela 4 que permite analisar as diversas malhas em estudo através dos valores numéricos dos parâmetros de desempenho apresentados no Subcapítulo 3.1.10. Através do suporte numérico é possível confirmar com mais detalhe que para situações de maior refinamento, ou seja, menor DB do elemento de malha, existe um maior grau de convergência de resultados, mas também é possível observar a existência de desvios. Contudo, para os parâmetros de desempenho referentes ao modelo químico (η_{chem} , χ_{CH_4} , χ_{H_2O} , S_{H_2} , S_{CO} e H_2/CO), os resultados numéricos são sobreponíveis aos observados na análise gráfica. Os desvios existentes concentram-se nos parâmetros de desempenho referentes ao modelo térmico (η_{th} , $T_{S,max}$, T_S^{avg} , $T_{F,out}^{avg}$, Δp), com exceção da eficiência termoquímica (η_{th}). Observa-se que com o aumento do refinamento da malha aumenta a exatidão do valor máximo para a temperatura da fase sólida, bem como dos valores de temperatura na secção de saída ($x = 0,05$ m) e de diferença de pressões em todo domínio.

Tabela 4 - Parâmetros de desempenho obtidos para a malha em estudo.

	Malha [m]				
	$1,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-5}$
η_{th} [%]	78,4	78,6	78,6	78,6	78,6
η_{chem} [%]	44,6	44,7	44,7	44,7	44,7
χ_{CH_4} [%]	86,8	87,0	87,0	87,0	87,0
χ_{H_2O} [%]	40,4	40,4	40,4	40,4	40,4
S_{H_2} [%]	62,2	62,3	62,3	62,3	62,3
S_{CO} [%]	60,5	60,4	60,7	60,7	60,7
H_2/CO [-]	5,6	5,6	5,6	5,6	5,6
$T_{S,max}$ [K]	1 082,9	1 080,9	1 080,5	1 080,5	1 080,5
T_S^{avg} [K]	989,2	989,7	989,8	989,8	989,8
$T_{F,out}^{avg}$ [K]	950,4	950,9	951,0	951,0	951,1
Δp [Pa]	159,4	160,2	160,6	160,7	160,8

A Tabela 5 é uma manipulação da Tabela 4 de forma a apresentar o erro absoluto utilizando os valores de maior refinamento de malha (Malha 5) como padrão. Assim, é possível visualizar o efeito do refinamento de malha para os diferentes parâmetros de desempenho, como descrito nas observações anteriores. Verifica-se que para a Malha 1 quase todos os parâmetros de desempenho apresentam um desvio, para a Malha 2 existem desvios significativos apenas nos parâmetros de desempenho térmico e, por fim, para as Malhas 3 e 4 apenas existem desvios no cálculo da diferença de pressões do domínio e da temperatura na face de saída.

Tabela 5 - Erro absoluto dos parâmetros de desempenho dos diferentes elementos de malha em relação ao elemento mais refinado.

Erro absoluto	Malha [m]				
	$1,00 \times 10^{-3}$	$5,00 \times 10^{-4}$	$2,50 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-4}$	$6,25 \times 10^{-5}$
η_{th} [p.p]	0,2	0,0	0,0	0,0	-
η_{chem} [p.p]	0,1	0,0	0,0	0,0	-
χ_{CH_4} [p.p]	0,2	0,0	0,0	0,0	-
χ_{H_2O} [p.p]	0	0,0	0,0	0,0	-
S_{H_2} [p.p]	0,1	0,0	0,0	0,0	-
S_{CO} [p.p]	0,2	0,3	0,0	0,0	-
H_2/CO [-]	0,0	0,0	0,0	0,0	-
$T_{S,max}$ [K]	-2,4	-0,4	0,0	0,0	-
T_S^{avg} [K]	0,6	0,1	0,0	0,0	-
$T_{F,out}^{avg}$ [K]	0,7	0,2	0,1	0,1	-

Δp [Pa]	1,4	0,6	0,2	0,1	-
-----------------	-----	-----	-----	-----	---

Segundo a Tabela 5, a decisão de qual malha utilizar para os casos de estudo existentes na dissertação recai sobre a escolha entre a Malha 4 e a Malha 5. No entanto, a Malha 4 é capaz de apresentar resultados com uma exatidão bastante satisfatória, recorrendo a um menor poder computacional, devido a uma menor DB. Assim, permite uma maior eficiência na utilização dos recursos disponíveis para a dissertação, devendo esta ser a malha escolhida.

4.2.1.1 Independência do passo temporal

Os objetivos da dissertação incidem principalmente sobre o estudo de regimes transientes, isto é, variações de grandezas físico-químicas com uma unidade temporal. Para possível comparação dos resultados apresentados no Capítulo 4, deve-se garantir a menor influência possível da unidade de tempo nos primeiros. Para tal, é necessário criar um modo de medição do passo temporal (PT) padronizado e com um nível de refinamento que permita que o impacto da unidade temporal seja imparcial relativamente aos resultados obtidos.

Quanto à padronização do modo de medida do passo temporal, foram executados estudos *à priori* do estudo do refinamento, relativos ao número de iterações a utilizar por unidade de tempo, bem como qual o nível de discretização. As conclusões retiradas indicam a escolha do modo de discretização temporal de segunda ordem e o uso de cento e cinquenta iterações por cada passo temporal, em que a cada cinco iterações é feita uma avaliação das fórmulas definidas no *CANTERA*. Apesar deste compromisso permitir alcançar uma boa qualidade de resultados sem o uso excessivo de poder computacional, o estudo do refinamento do passo temporal é o suporte principal às conclusões relativamente à relação qualidade-esforço da solução.

Neste subcapítulo, pretende-se a analisar o impacto da unidade de tempo na solução de um caso de estudo e assim escolher o nível de refinamento mais aceitável, considerando a qualidade dos resultados e a eficiência de utilização dos recursos computacionais. Definiram-se quatro passos temporais diferentes, identificados na Tabela 6.

Tabela 6 - Identificação dos diferentes passos temporais (PT) utilizados para o estudo.

Passo Temporal (PT)	PT 1	PT 2	PT 3	PT 4
PT [s]	0,5	0,2	0,1	0,05

Os quatro passos temporais foram estudados segundo o caso de estudo onde se começa com o reator em condições iniciais e se induz um aumento súbito e total da radiação solar fornecida, utilizando-se os parâmetros definidos pelo compromisso de padronização da solução. Os resultados obtidos para os diferentes passos temporais encontram-se sobrepostos nas Figuras 17 e 18, que apresentaram a variação dos perfis de temperatura e de fração molar das espécies, respetivamente. Na Figura 17

deve notar-se principalmente que o desfasamento dos resultados obtidos para os instantes (τ) de 10, 20, 30 e 40 segundos (s), aumenta com o aumentar do tempo de simulação, embora todas as soluções sejam semelhantes nos instantes finais ($\tau = 40$ s e $\tau = 50$ s), pois o sistema aproxima-se da solução em regime estacionário. Para o passo temporal de 0,5 s (PT 1), este comportamento é muito pronunciado, sendo mesmo a sua solução de $\tau = 40$ s muito semelhante à solução de $\tau = 30$ s para os outros passos temporais. Em mais detalhe, podemos realçar que para o passo temporal de 0,2 s (PT 2), apesar de nos instantes iniciais ($\tau = 10$ s) existir uma solução relativamente semelhante com os passos temporais mais refinados, a partir do instante de $\tau = 20$ s já é possível observar um desfasamento mais significativo. Por fim, com base no suporte gráfico apresentado, as soluções dos passos temporais de 0,1 s (PT 3) e 0,05 s (PT 4) parecem ser bastante semelhantes ao longo de todo o período de simulação.

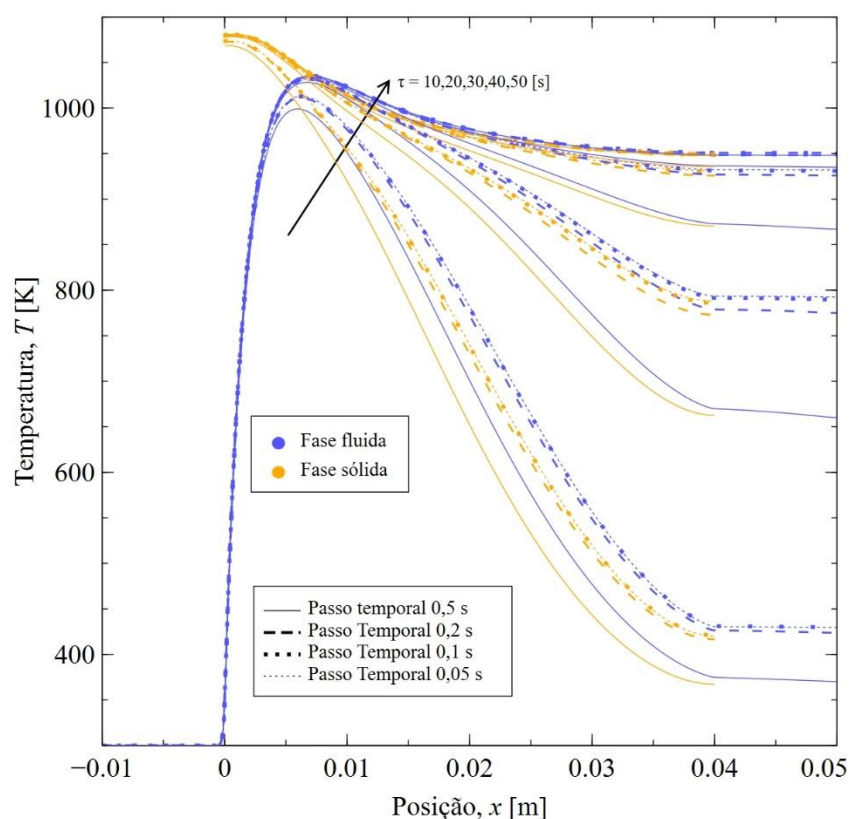


Figura 17 - Representação gráfica dos perfis de temperatura para os diferentes passos temporais em estudo. Os perfis para os instantes $\tau=40$ s e $\tau=50$ s do passo temporal 0,05 s, não estão representados no gráfico.

Na Figura 18 é importante referir que nem todos os perfis evoluem com o tempo no mesmo sentido, como é de prever, devido aos fenómenos de consumo e produção de espécies químicas. O sentido de evolução de cada perfil é dado pela seta da mesma cor que este. Para qualquer perfil,

observa-se o comportamento oposto ao dos perfis de temperatura, ou seja, existe uma discrepância de resultados mais significativa nos instantes iniciais ($\tau=10$ s) que vai diminuindo ao longo do tempo de simulação. Pode observar-se também que as soluções referentes ao dióxido de carbono (CO_2) são bastante semelhantes entre si independentemente do instante de tempo. Para as restantes espécies químicas (H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4) nota-se uma grande divergência dos resultados para o passo temporal 0,5 s, bem como uma ligeira divergência para os resultados do passo temporal 0,2 s, em comparação com os passos temporais mais refinados 0,1 s e 0,05 s, que apresentam uma boa semelhança nos resultados entre si.

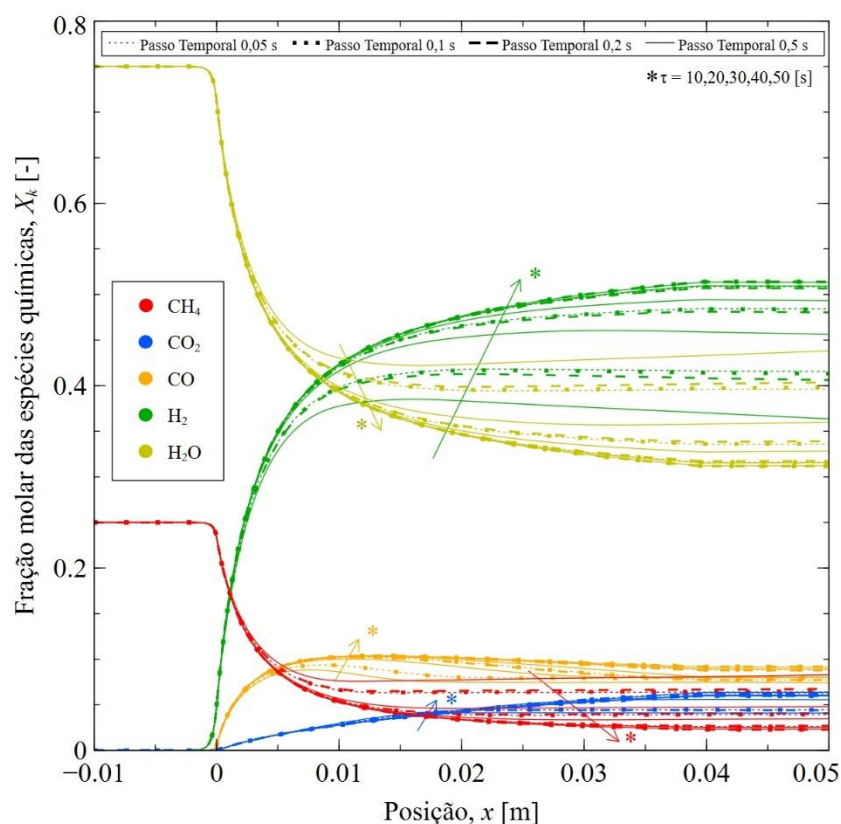


Figura 18 - Representação gráfica dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 para os diferentes passos temporais em estudo. Os perfis para os instantes $\tau=40$ s e $\tau=50$ s do passo temporal 0,05 s, não estão representados no gráfico.

Através das Figuras 17 e 16 pode perceber-se a tendência para a necessidade de escolha de um dos passos temporais mais refinados como padrão para as simulações do Capítulo 4. No entanto a decisão de escolha entre o PT 3 e o PT 4 é difícil de tomar apenas utilizando o suporte gráfico. Assim, para complementá-lo é apresentada a Tabela 7 que caracteriza os diversos passos temporais em estudo através dos valores numéricos dos parâmetros de desempenho apresentados no Subcapítulo 3.1.10. Através deste suporte numérico é possível confirmar a interpretação feita através dos gráficos, de modo que os valores para PT 1 e PT 2 apresentam diferenças significativas quando comparados com

os valores de PT 4. A divergência entre os resultados de PT 3 e PT 4 torna-se visível na Tabela 7, no entanto é desprezável em cinco dos onze parâmetros de desempenho e pouco significativa em alguns dos restantes.

Tabela 7 - Parâmetros de desempenho dos diferentes passos temporais para o instante $\tau=30$ s.

$\tau=30$ s	Passo Temporal [s]			
	PT 1	PT 2	PT 3	PT 4
η_{th} [%]	76,5	77,9	78,1	78,1
η_{chem} [%]	44,9	44,6	44,7	44,6
χ_{CH_4} [%]	80,6	84,6	85,1	85,1
χ_{H_2O} [%]	38,7	39,8	39,9	39,9
S_{H_2} [%]	60,0	61,5	61,6	61,7
S_{CO} [%]	62,3	58,9	59,2	59,3
H_2/CO [-]	6,1	5,8	5,7	5,7
$T_{S,max}$ [K]	1080,1	1080,3	1080,4	1080,4
T_S^{avg} [K]	960,7	980,5	982,2	982,5
$T_{F,out}^{avg}$ [K]	870,1	926,5	931,2	932,1
Δp [Pa]	151,5	157,7	158,2	158,3

A Tabela 8 é uma manipulação da Tabela 7 de forma a apresentar o erro absoluto utilizando os valores de maior refinamento (PT 4) como padrão. As divergências entre os diversos parâmetros apresentadas em formato numérico dão segurança aos achados anteriores. Relativamente aos parâmetros de desempenho que caracterizam o modelo químico (η_{chem} , χ_{CH_4} , χ_{H_2O} , S_{H_2} , S_{CO} e H_2/CO), não existe grande diferença de resultados entre os três passos temporais mais refinados, sendo mesmo a diferença entre PT 3 e PT 4 pouco significativa. Para os parâmetros de desempenho que caracterizam o modelo de radiação (η_{th} , $T_{S,max}$, T_S^{avg} , $T_{F,out}^{avg}$, Δp), as discrepâncias entre os resultados são mais pronunciadas, no entanto pode assumir-se que com o aumentar do refinamento aumenta o grau de convergência dos resultados.

Tabela 8 - Erro absoluto dos parâmetros de desempenho, para o instante $\tau=30$ s, dos diferentes passos temporais em relação à solução mais refinada.

Erro Absoluto	Passo Temporal [s]			
	PT 1	PT 2	PT 3	PT 4
η_{th} [p.p]	1,6	0,2	0,0	-
η_{chem} [p.p]	-0,3	0,0	-0,1	-
χ_{CH_4} [p.p]	4,5	0,5	0,0	-
χ_{H_2O} [p.p]	1,2	0,1	0,0	-
S_{H_2} [p.p]	1,7	0,2	0,1	-
S_{CO} [p.p]	-3,0	0,4	0,1	-
H_2/CO [-]	-0,4	-0,1	0,0	-
$T_{S,max}$ [K]	0,3	0,1	0,0	-
T_S^{avg} [K]	21,8	2,0	0,3	-
$T_{F,out}^{avg}$ [K]	62,0	5,6	0,9	-
Δp [Pa]	6,8	0,6	0,1	-

Por último, foram executados estudos *à posteriori* afetos ao uso dos recursos computacionais para obtenção das soluções de cada passo temporal. As conclusões retiradas confirmam que o tempo necessário para simular o caso de estudo para todos os passos temporais segue o inverso da razão entre os mesmos, isto é, o PT 4 corresponde a metade do PT 3, logo o tempo real necessário para simular a solução utilizando o PT 4 corresponde ao dobro do necessário utilizando o PT 3. Assim, tendo isso em consideração, pode concluir-se que a melhor decisão para o padrão do passo temporal será o PT 3 (0,1 s), visto que utiliza significativamente menos recursos computacionais que o PT 4 e as divergências entre os resultados dos mesmos podem dizer-se pouco significativas ou até mesmo inexistentes para alguns parâmetros, tal como mostra a Tabela 8.

4.3 Desempenho do reator em regime estacionário

Com o modelo numérico bem definido e devidamente validado é importante fazer uma análise das referências utilizadas para diversos casos de estudo que serão apresentados ao longo do Capítulo 4. Sendo o intuito da dissertação analisar, discutir e concluir sobre o comportamento dos regimes transientes, deve-se criar referências de acordo com os estados estacionários das situações antes e depois da ocorrência de um regime transiente. Desta forma, obtém-se a noção do comportamento expectável quando $\tau \rightarrow \infty$, ou seja, consegue-se prever qual será o novo regime estacionário do sistema, bem como do estado de equilíbrio em que o sistema se encontra em $\tau = 0$ s. Na Tabela 9 estão representados os seis casos de referência (CR) necessários para a melhor compreensão dos resultados.

Tabela 9 - Condições de operação para todos os casos de referência, em regime estacionário.

Casos de referência (CR)	CR-1	CR-2	CR-3	CR-4	CR-5	CR-6
q_0'' [W m ⁻²]	0,0	469 369,5	469 369,5	938739,0	938739,0	938739,0
u_{in} [m s ⁻¹]	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,50
Escoamento	reativo	reativo	inerte	reativo	inerte	reativo

Assim, conforme a Tabela 9 os casos de referência CR-3 e CR-5 são não reativos, sendo necessários para a comparação do efeito das reações químicas no desempenho térmico do sistema. Por outro lado, o caso CR-1 não apresenta qualquer efeito de reações químicas devido à falta de radiação solar. Os casos CR-1, CR-2 e CR-4 diferem entre si relativamente ao fornecimento de radiação solar, sendo necessários para a análise da influência das quebras de radiação no reator. Por último, os casos CR-2 e CR-6 representam os regimes estacionários de antes e depois da alteração da velocidade de entrada.

Os perfis de temperatura ao longo do domínio computacional estão representados na Figura 19. Observando os resultados, nota-se que a temperatura atingida pela fase sólida é muito maior quando não existem reações químicas, $(T_{s,max})_{\tilde{n}react} = 1482,0$ K, e apresenta um comportamento praticamente constante, o que é expectável de acordo com as Equações (11), (19) e (22). Para os casos não reativos também é seguro afirmar que o equilíbrio térmico ocorre a uma distância maior da entrada do reator $((x^{equil})_{\tilde{n}react} = 0,020$ m), quando comparado com o equilíbrio térmico dos casos reativos. Por outro lado, pode afirmar-se que a existência de reações químicas aumenta a capacidade de inércia térmica do reator, pois comparando a diferença de temperatura da fase fluida à saída entre CR-3 e CR-5, com aquela entre CR-2 e CR-4, tem-se que a segunda é muito menor, $((\Delta T_{f,out}^{avg})_{react} = 109,3$ K),

pelo que o termo de energia relacionado com as reações químicas representa um ganho para a fase fluida, Equações (8) e (22).

Por fim, entre o CR-4 e o CR-6, a única alteração é relativa à velocidade à entrada, pelo que se obtém uma situação semelhante entre os casos CR-4 e CR-2 $\left(\left(\Delta T_{f,out}^{avg}\right)_{CR-4 \text{ vs } CR-6} = 220,2 \text{ K}\right)$, sendo a solução de CR-6 bastante semelhante à de CR-2 $\left(\left(\Delta T_{f,out}^{avg}\right)_{CR-2 \text{ vs } CR-6} = 18,1 \text{ K}\right)$.

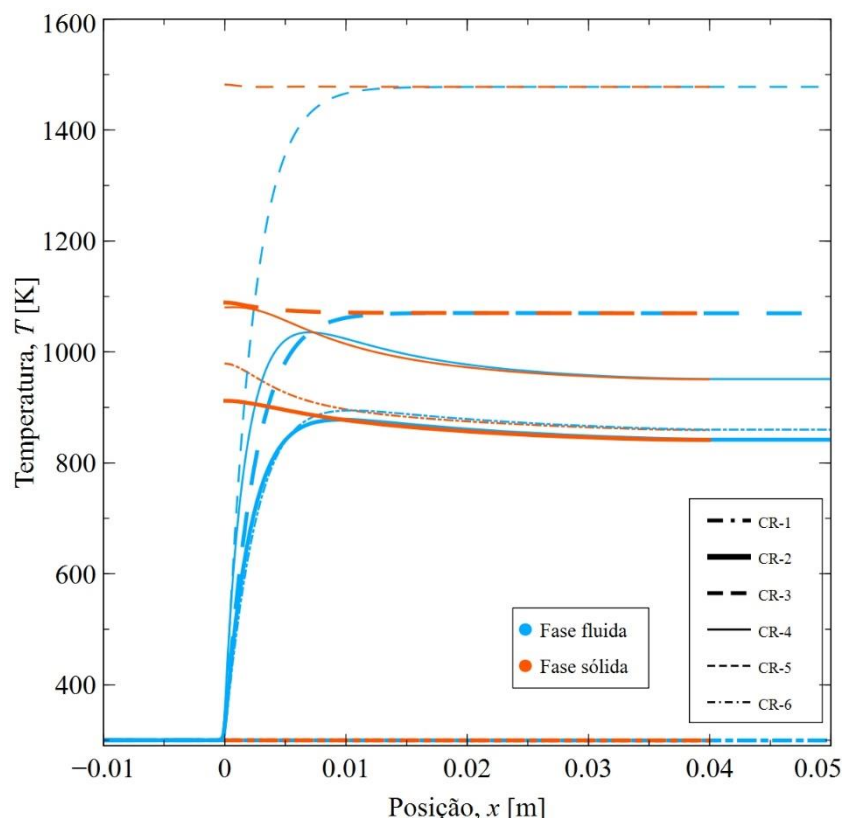


Figura 19 - Representação gráfica dos perfis de temperatura para os diferentes casos de referência.

Na Figura 20 estão representados os perfis de espécies químicas referentes aos seis casos de referência apresentados. Consoante o tipo de linha do gráfico é possível distinguir os diversos casos de referência, contudo as soluções para CR-1, CR-3 e CR-5 encontram-se sobrepostas, pois não contemplam atividade química. Para CR-2 e CR-6 obtêm-se soluções semelhantes, sendo que as frações molares dos reagentes (CH_4 e H_2O) para cada caso correspondem a $\left(\sum X_{reagentes}\right)_{u_{in,1}} = 0,680$ e $\left(\sum X_{reagentes}\right)_{u_{in,2}} = 0,687$, respetivamente. O caso CR-4 apresenta o funcionamento ótimo do reator dentro das condições definidas, apresentando quantidades de reagentes $\left(\sum X_{reagentes}\right)_{CR-4} = 0,334$ que são muito menores que as outras apresentadas antes.

Considerando este caso ótimo e a região entre $x = 0,00$ m e $x = 0,01$ m, pode perceber-se a existência de um gradiente acentuado para a fração molar das espécies químicas, sendo este mais significativo para o perfil de H_2 e menos significativo para CO estando em concordância com os elevados gradientes térmicos exibidos pela fase fluida na mesma região. A única exceção é a espécie CO_2 , que apresenta um crescimento mais gradual ao longo de x .

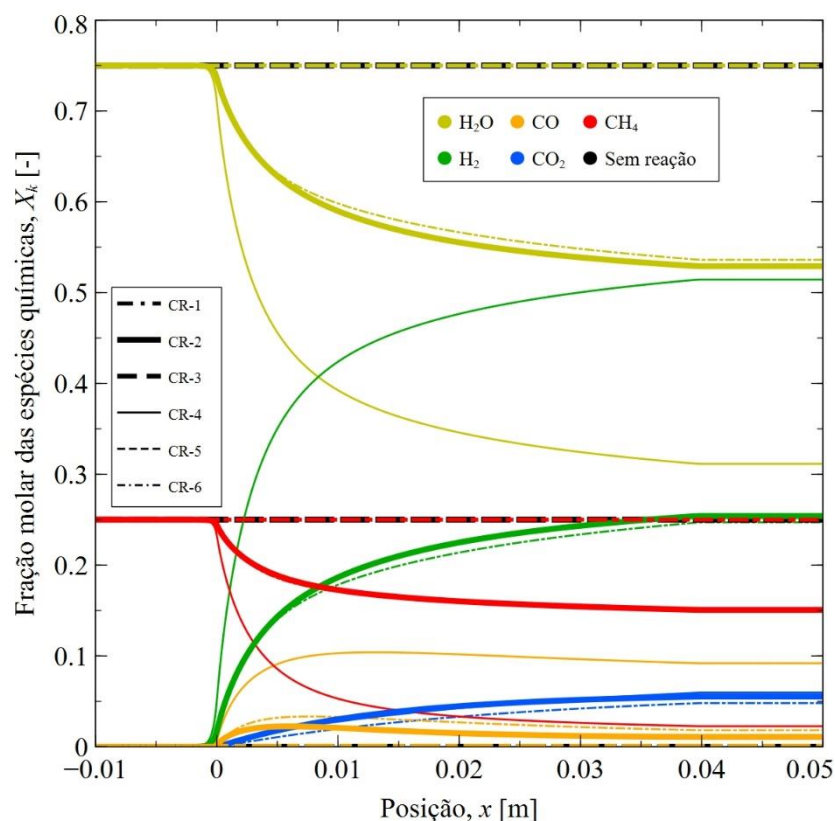


Figura 20 - Representação gráfica dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 para os diferentes casos de referência. Os perfis para CR-1, CR-3 e CR-5, são constantes e estão sobrepostos.

É importante referir que os perfis apresentados na Figura 20 mostram a ocorrência de dois fenómenos físicos, sendo o primeiro na região a jusante do meio poroso e o segundo na região a montante do meio poroso. Para o primeiro caso nota-se a existência de espécies químicas um pouco antes da posição $x = 0,00$ m. Isto acontece somente devido à de difusão de espécies, Equação (4), sendo que por definição sabe-se que existe um transporte de moléculas de zonas de maior concentração para zonas de menor concentração, originando este contra fluxo. Para o segundo caso nota-se um desnível nos perfis das diversas espécies para a posição $x = 0,04$ m, sendo o mesmo causado pelo término da fase sólida, ou seja, acaba a região com revestimento catalítico, originando o fim da ocorrência de reações

químicas e tornando os valores das espécies químicas inalteráveis para o restante do domínio computacional.

A Tabela 10 apresenta uma análise numérica das soluções obtidas para cada caso de referência, recorrendo aos parâmetros de desempenho definidos no Subcapítulo 3.1.10. Esta análise permite discriminar os factos observados através dos suportes gráficos, bem como uma comparação rigorosa do desempenho do reator nos diferentes casos apresentados.

Tabela 10 - Parâmetros de desempenho para os diferentes casos de referência.

	Casos de referência					
	CR-1	CR-2	CR-3	CR-4	CR-5	CR-6
η_{th} [%]	100,0	78,5	70,6	78,6	59,4	81,2
η_{Chem} [%]	0,0	28,4	-	44,7	-	29,2
χ_{CH_4} [%]	0,0	30,5	-	87,0	-	30,6
χ_{H_2O} [%]	0,0	18,7	-	40,4	-	17,6
S_{H_2} [%]	0,0	32,4	-	62,3	-	31,5
S_{CO} [%]	0,0	16,4	-	60,7	-	27,5
H_2/CO [-]	-	23,3	-	5,6	-	13,6
$T_{S,max}$ [K]	300,0	911,8	1089,0	1 080,5	1481,9	978,9
T_S^{avg} [K]	300,0	863,7	1071,8	989,8	1478,0	886,5
$T_{F,out}^{avg}$ [K]	300,0	841,8	1069,6	951,0	1477,8	859,9
Δp [Pa]	0,0	98,6	125,7	160,7	227,2	215,0

A solução de CR-1 representa a solução trivial, sem ativação química, logo mantêm-se as condições de operação iniciais. Comparando os casos CR-3 e CR-5, que consideram escoamentos inertes, pode concluir-se que quanto maiores as temperaturas no interior do reator, mais significativas serão as perdas térmicas, diminuindo a eficiência. Por outro lado, comparando os casos CR-4 e CR-5, verifica-se que as necessidades térmicas para a ativação química provocam um aumento na eficiência termoquímica, sendo a energia utilizada pelo sistema maior que nos casos inertes. Através de CR-2 e CR-4 pode concluir-se que um aumento no fornecimento de radiação solar concentrada significa um aumento do desempenho do reator, pois nota-se um aumento significativo da eficiência química. Por outro lado, a eficiência termoquímica não apresenta grande diferença, logo assume-se que para $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$ a energia utilizada é também metade da utilizada para $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$. Por fim, comparando CR-4 e CR-6 conclui-se sobre o efeito da velocidade de entrada no desempenho do reator, observando-se um aumento ligeiro na eficiência termoquímica e uma redução brusca na eficiência química do reator, o que remete para um ligeiro aumento da energia útil e, por conseguinte, um aumento do fluxo de espécies à entrada, segundo as Equações (53) e (56).

4.4 Desempenho do reator quando exposto à variação do fornecimento de radiação

4.4.1 Falha súbita e total do fornecimento de radiação

A análise deste regime transiente parte do estado estacionário alcançado com o caso de referência CR-4 até à convergência da solução com os perfis representados no caso CR-1, formando-se um novo regime permanente.

Na Figura 21 são apresentados os perfis de fração molar das diversas espécies químicas ao longo do tempo, referenciando os regimes permanentes na condição inicial ($\tau = 0$ s) e na condição final ($\tau \rightarrow \infty$). Na Figura 22 estão discriminadas as percentagens de conversão e seletividade dos reagentes e produtos de reação, respetivamente, complementando a informação da primeira figura com uma análise temporal. Para $\tau = 5$ s, os perfis de fração molar, Figura 21, igualam a solução trivial (CR-1) para posições entre $x = 0,0$ m e $x = 0,01$ m, indicando que a zona de entrada é altamente influenciável pela variação das condições de operação. Contudo, o efeito de inércia do reator é observado a partir dos $x = 0,025$ m, registando-se consumo e produção de espécies químicas. Este efeito de inércia permite ao sistema sofrer de desativação química, apenas após $\tau = 20$ s e $q''_{0,1} = 0 \text{ Wm}^{-2}$, ou seja, $\left(\sum X_{\text{produtos}}\right)_{\tau=20 \text{ s}} = 0$. Desta forma, é possível afirmar que a reação do sistema químico à falha de radiação é bastante rápida, sendo $(X_{\text{H}_{2,\text{out}}})_{\tau=5 \text{ s}} = 0,178$ e $(S_{\text{H}_2})_{\tau=5 \text{ s}} = 23,0 \%$.

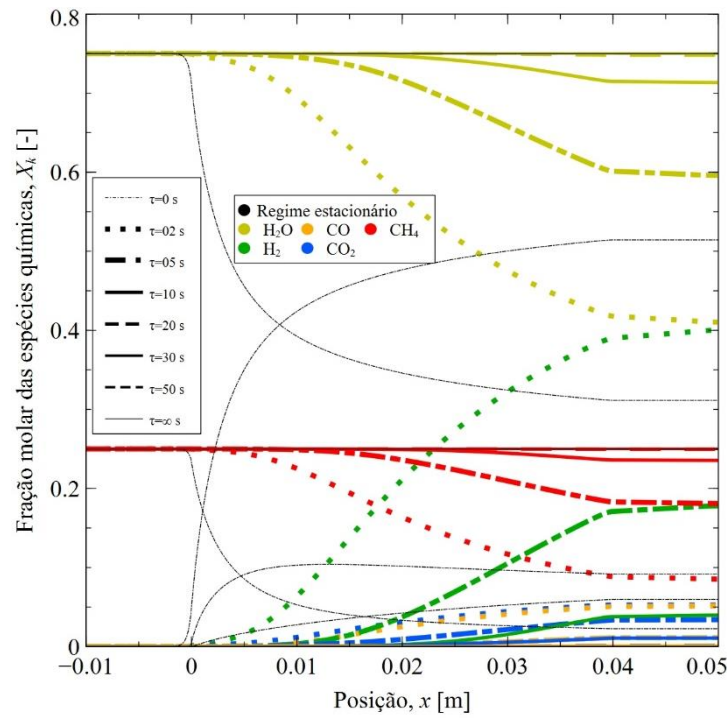


Figura 21 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para uma situação de falha súbita e total de radiação, desde $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ Wm}^{-2}$ a $q''_{0,1} = 0 \text{ Wm}^{-2}$.

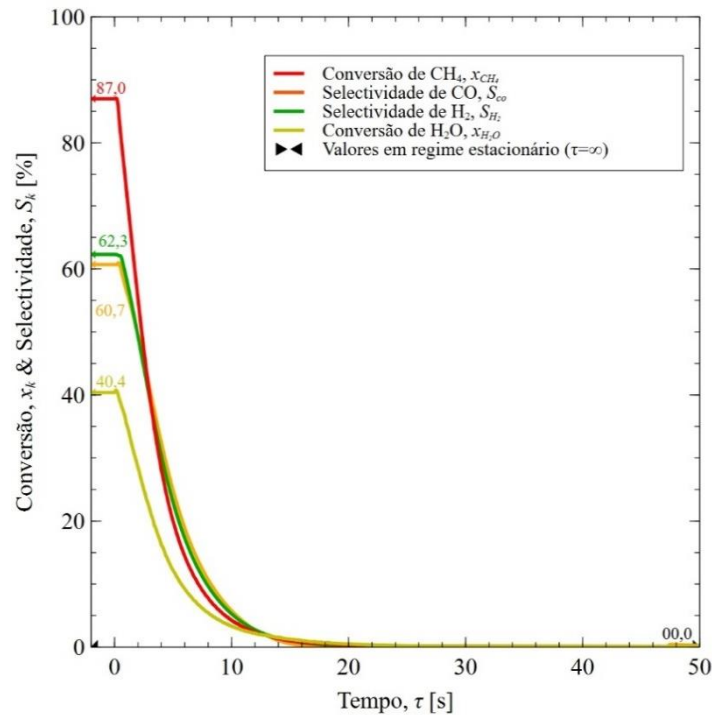


Figura 22 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para uma situação de falha súbita e total de radiação, desde $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ Wm}^{-2}$ a $q''_{0,1} = 0 \text{ Wm}^{-2}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.

Na Figura 23 são apresentados os perfis de temperatura das fases fluida e sólida ao longo do tempo, referenciando a condição inicial ($\tau = 0 \text{ s}$) e a condição final ($\tau \rightarrow \infty$). Nesta figura verifica-se que

a temperatura da fase sólida é sempre superior à da fase fluida, pois quando estamos perante um caso de falha a fase sólida irá atuar como um acumulador térmico, Equação (54), contribuindo para a inércia do reator, o que está em paridade com o efeito de inércia observado no comportamento químico do mesmo. Também é bastante perceptível a diferença térmica entre as zonas de entrada $(T_S)_{\tau=20\text{ s}, x=0,00\text{ m}} = 403,1\text{ K}$ e de saída $(T_S)_{\tau=20\text{ s}, x=0,04\text{ m}} = 651,0\text{ K}$, sendo a dissipação térmica maior na primeira. Este fenómeno acontece, pois, o escoamento entra no reator à temperatura ambiente $((T_S)_{\tau=0\text{ s}, x=-0,01\text{ m}} = 300\text{ K})$ e recebe energia térmica apenas por transferência da espuma cerâmica. Como esta transferência não é instantânea, irá existir um gradiente térmico entre $x = 0,00\text{ m}$ e $x = 0,04\text{ m}$. Ao fim de 50 s os perfis térmicos são muito semelhantes, no entanto a solução ainda não se mostra totalmente coincidente com a solução estacionária de CR-1.

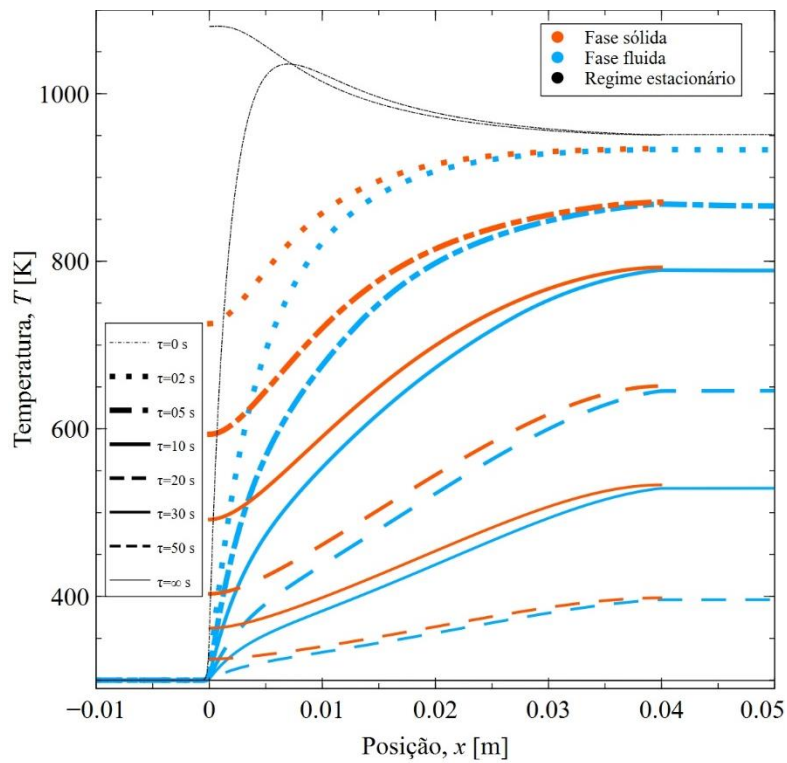


Figura 23 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para uma situação de falha súbita e total de radiação, desde $q''_{0,3} = 938739,0\text{ Wm}^{-2}$ a $q''_{0,1} = 0\text{ Wm}^{-2}$.

Por último, a Figura 24 apresenta a variação dos parâmetros de desempenho térmico e das eficiências do reator com a variável tempo. Como a falha de fornecimento de radiação é abrupta, observa-se, entre $\tau = 0$ s e $\tau = 1$ s, quebras e/ou aumentos abruptos em quase todos os parâmetros. Desconstruindo este curto espaço de tempo, sabe-se que com a falha da fonte térmica existe uma quebra de temperaturas em ambas as fases do reator, remetendo à Figura 23. Esta quebra térmica, por sua vez, significa uma redução das perdas do sistema, pois a energia dissipada pela espuma cerâmica converte-se em energia útil para o escoamento, devido à taxa de acumulação de energia, Equação (54), até não existir mais dissipação. Este fenómeno provoca um ganho imediato de eficiência, quer termoquímica, quer química, Equações (52) e (55), mas fictício, pois segundo as Figura 21 e 22, existe na realidade uma diminuição abrupta dos parâmetros de reação entre espécies químicas. Relativamente ao perfil da eficiência química, observa-se o efeito mais pronunciado de um fenómeno físico chamado de acumulação mássica, que resulta em oscilações de valores ao longo do tempo e na divergência da solução para um estado *quasi*-estacionário. Isto é, existe um valor de massa volúmica superior à entrada do reator relativamente à saída do mesmo, pelo que na região média do reator a quantidade de massa por unidade de volume é maior do que a quantidade à entrada. É possível visualizar o fenómeno de acumulação mássica através da energia gerada na fase sólida, $\dot{E}_g$, Equação (64).

$$\dot{E}_g = \int \frac{\partial}{\partial t} (\rho_f h_f) dV \quad (64)$$

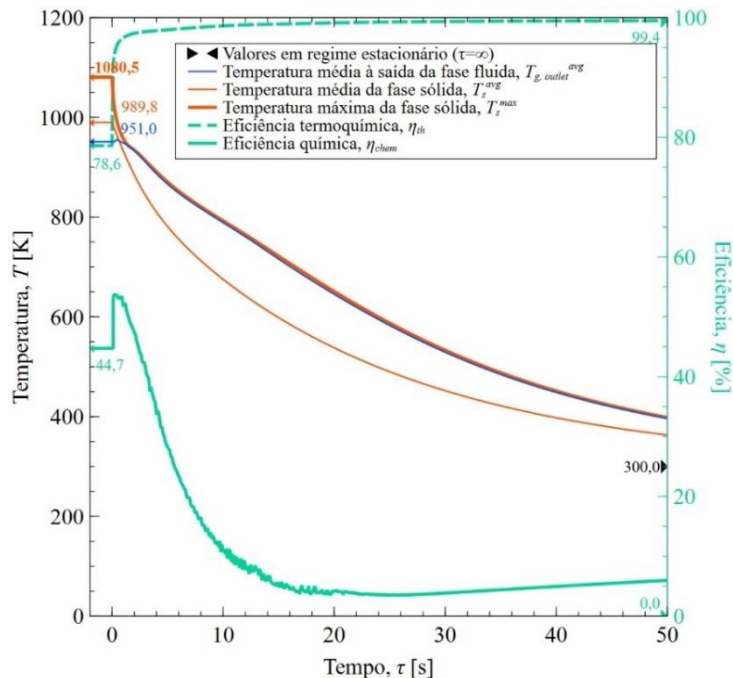


Figura 24 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico, ao longo de τ , para uma situação de falha súbita e total de radiação, desde $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ Wm}^{-2}$ a $q''_{0,1} = 0 \text{ Wm}^{-2}$.

4.4.2 Falha súbita e parcial do fornecimento de radiação com período estacionário intermédio

Para este caso, a condição inicial corresponde à obtida em regime estacionário considerando o caso de referência CR-4, posteriormente atingindo-se o estágio intermédio dado pelo caso de referência CR-2 (primeiro regime transiente). Logo após o estágio intermédio, provoca-se uma nova mudança das condições de operação até à convergência da solução com o caso CR-1 (segundo regime transiente).

Ambos os suportes gráficos das Figuras 25 e 26 permitem analisar o caso em estudo do ponto de vista químico, estando os perfis de fração molar das diferentes espécies representados na primeira figura e os valores de conversão e seletividade das mesmas representadas na segunda figura. Em comparação com os resultados da falha total de radiação pode verificar-se que o comportamento dos perfis de fração molar é semelhante independentemente de qual o regime transiente, sendo $\tau = 20$ s o instante em que ocorre a convergência com as respetivas soluções de regime estacionário. Observa-se ainda que, para o primeiro regime transiente ($q''_{0,3} \rightarrow q''_{0,2}$), o desvio entre a fração molar de H_2O para $\tau = 5$ s e a fração molar de H_2O para $\tau = 20$ s é de $\Delta X_{H_2O} = 0,218$, que é muito semelhante quando comparado com o mesmo desvio para o segundo regime transiente ($q''_{0,2} \rightarrow q''_{0,1}$), $\Delta X_{H_2O} = 0,221$. Também para o caso de falha de radiação total ($q''_{0,3} \rightarrow q''_{0,1}$) tem-se que $\Delta X_{H_2O} = 0,439$, o que corresponde praticamente ao dobro do que é observado para a falha de radiação parcial, existindo uma proporcionalidade de fator 2. Para o restante das espécies também é possível a verificação desta proporcionalidade por comparação da Figura 25 com a Figura 21. Relativamente à Figura 26, para o primeiro transiente, percebe-se que a conversão de CH_4 é a que apresenta uma maior redução ($\Delta \chi_{CH_4} = 56,5\%$), enquanto a redução da selectividade de H_2 é a que apresenta menor valor ($\Delta S_{H_2} = 29,9\%$). Assim, é possível identificar fatores de redução para os parâmetros de cada espécie química: para CH_4 o fator de redução é de 2,9 p.p., para H_2 é de 1,9 p.p., para H_2O é de 2,2 p.p. e para CO é de 3,7 p.p. No caso do segundo regime transiente da falha parcial de radiação, não é possível observar uma relação, uma vez que todos os parâmetros convergem em zero.

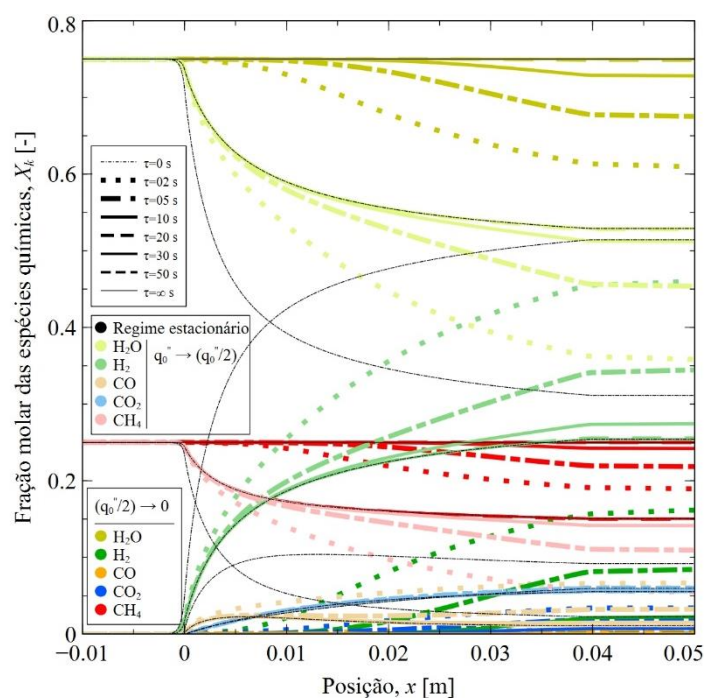


Figura 25 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para as duas situações de falha súbita e parcial de radiação, desde $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$.

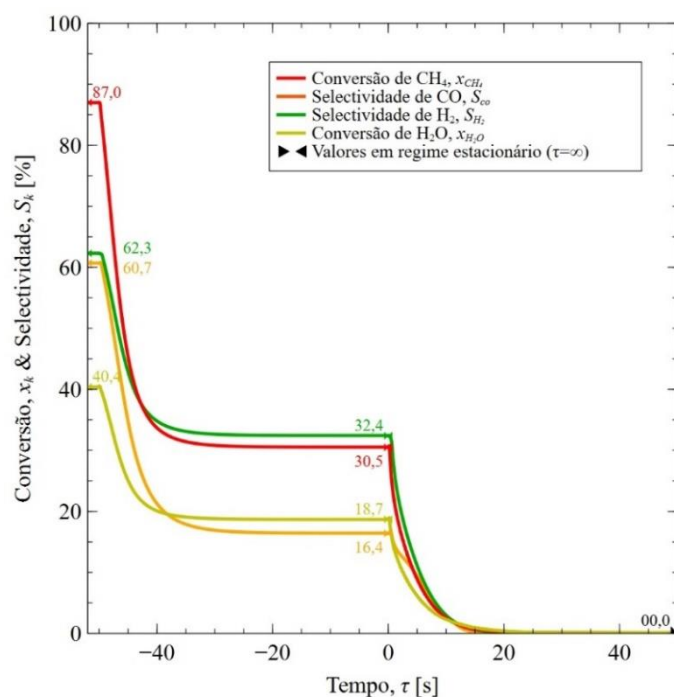


Figura 26 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para as duas situações de falha súbita e parcial de radiação. A seletividade de CO_2 não se encontra representada, desde $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$.

A Figura 27 apresenta os perfis de temperatura para ambas as reduções do fornecimento de radiação solar, ao longo do tempo de simulação. Sabe-se da análise gráfica da Figura 26, que o primeiro regime transiente não é suficiente para restringir as reações químicas, o que está em concordância com o comportamento térmico do reator durante este período, pois, a partir de $\tau = 5$ s, tem-se que $(T_{F, x=0,01\text{ m}}^{avg})_{\tau > 5\text{ s}} > (T_{F,out}^{avg})_{\tau > 5\text{ s}}$, pelo que se observa que a redução de temperaturas para o primeiro regime transiente é menor do que para o segundo regime transiente. Relativamente ao segundo regime transiente, o comportamento exibido no gráfico é semelhante ao comportamento térmico do reator para o caso de falha total da radiação solar, Figura 23.

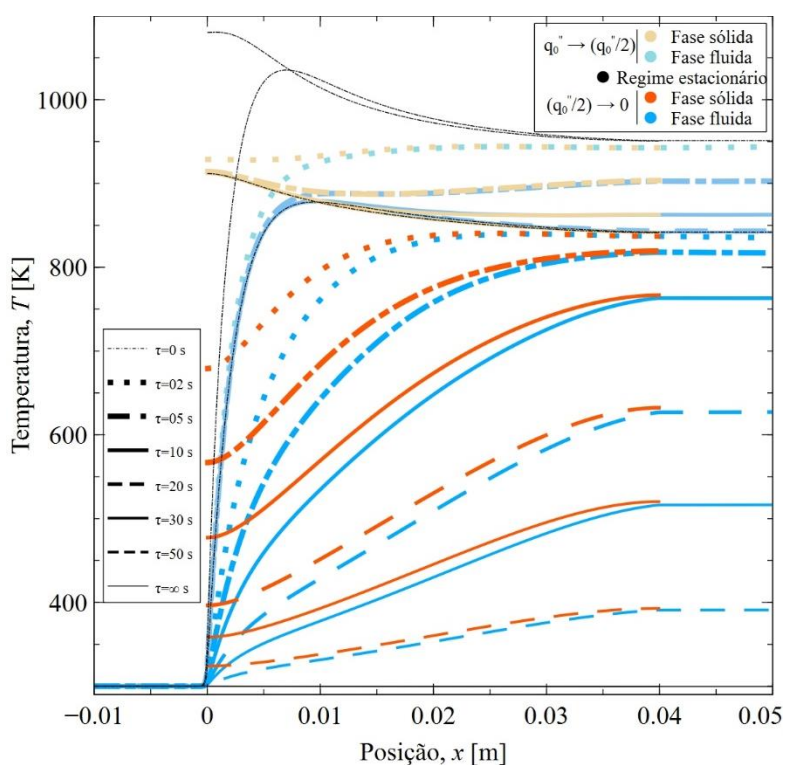


Figura 27 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para as duas situações de falha súbita e parcial de radiação, desde $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$.

Na Figura 28 estão representados os perfis temporais ao longo de cinquenta segundos para os parâmetros de desempenho térmico e eficiências do reator. Segundo os perfis de fração molar das espécies, Figura 26, e os perfis de temperatura de ambas as fases do reator, Figura 27, pode afirmar-se que a reação do sistema como um todo à redução por metade do fornecimento de radiação solar concentrada é bastante curta no tempo. Isto é verificado pela figura em baixo, onde todos os parâmetros de desempenho atingem um estado constante após $\tau = 20$ s. Para os parâmetros de temperatura vê-se

que o maior gradiente acontece para a temperatura máxima da fase sólida ($\Delta T_{s,max} = 168,7 \text{ K}$), comparado com $\Delta T_{F,out}^{avg} = 109,2 \text{ K}$ e $\Delta T_s^{avg} = 126,7 \text{ K}$. No entanto, a eficiência termoquímica apresenta um comportamento, no primeiro regime transiente, quase constante ($\Delta \eta_{th} = 0,1 \text{ \%}$), segundo a Equação (52), isto deve-se à diminuição da energia útil ($\dot{E}_{util}$) e da capacidade de acumulação de energia da espuma cerâmica ($\dot{E}_{st}$), num fator semelhante ao da diminuição do fluxo radiativo (q''_0). Este fator é conhecido e corresponde a 2. Por outro lado, a diminuição do desempenho do sistema químico, Figura 26, prevalece sobre o comportamento radiativo, no que toca ao perfil da eficiência química, segundo a Equação (56), pois $\Delta \eta_{chem} = 16,3\%$. Mostra-se, no entanto, capacidade para a produção de espécies com apenas metade do fornecimento de energia, embora que menos eficiente. Para o segundo regime transiente, que representa o corte do fornecimento de radiação solar concentrada, o comportamento é semelhante ao do caso do Subcapítulo 4.4.1, estando presentes os mesmos fenómenos explicados anteriormente durante este período.

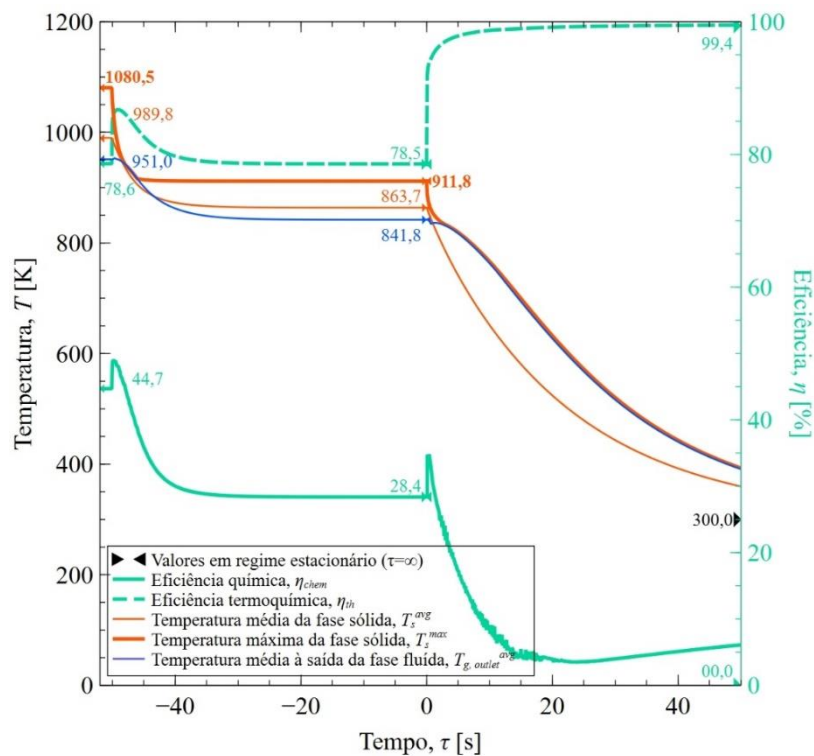


Figura 28 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico, ao longo de τ , para as duas situações de falha súbita e parcial de radiação, desde $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$.

4.4.3 Aumento súbito e total do fornecimento de radiação

A análise deste regime transiente parte do estado estacionário alcançado com o caso de referência CR-1 até à convergência da solução com os perfis representados no caso CR-4, formando-se um novo regime permanente.

Na Figura 29 são apresentados os perfis de fração molar das diversas espécies químicas ao longo do tempo, referenciando os regimes permanentes na condição inicial ($\tau = 0$ s) e na condição final ($\tau \rightarrow \infty$). Na Figura 30 estão discriminadas as percentagens de conversão e seletividade dos reagentes e produtos de reação, respetivamente, complementando a informação da primeira figura com uma análise temporal dos parâmetros descritos. Observa-se que as reações químicas começam a partir de $\tau = 2$ s e até $\tau = 7$ s existe uma abundância de CO na mistura à saída do reator, registando os maiores valores de seletividade ($(S_{CO})_{\tau=7\text{ s}} = 65,5\%$). O gradiente positivo para o perfil de CO indica que a produção desta espécie prevalece sobre o seu consumo, que, por conseguinte, significa a maior ocorrência da reação de reformação de metano, comparada com as suas reações secundárias, Reações (R1) e (R2). Entre $\tau = 7$ s e $\tau = 21$ s, verifica-se o inverso, a reação de RWGS prevalece sobre a reação de reformação de metano. Os parâmetros de desempenho para o domínio químico apresentam a estabilização para $\tau = 45$ s, enquanto os perfis de fração molar para qualquer espécie química apresentam convergência com a solução ótima somente para $\tau = 50$ s. Entre $\tau = 0$ s e $\tau = 0,1$ s, para o perfil de S_{CO} , é exibido graficamente um valor percentual díspar da sua vizinhança, mas apesar deste valor, a ordem de grandeza da fração molar da mesma espécie para o mesmo instante encontra-se nos 10^{-25} , tornando este valor pouco significativo relativo ao restante da curva. Por fim, a existência de valores percentuais negativos para χ_{CO} e χ_{CH_4} será endereçada juntamente com a análise dos restantes parâmetros de desempenho do reator, Figura 32.

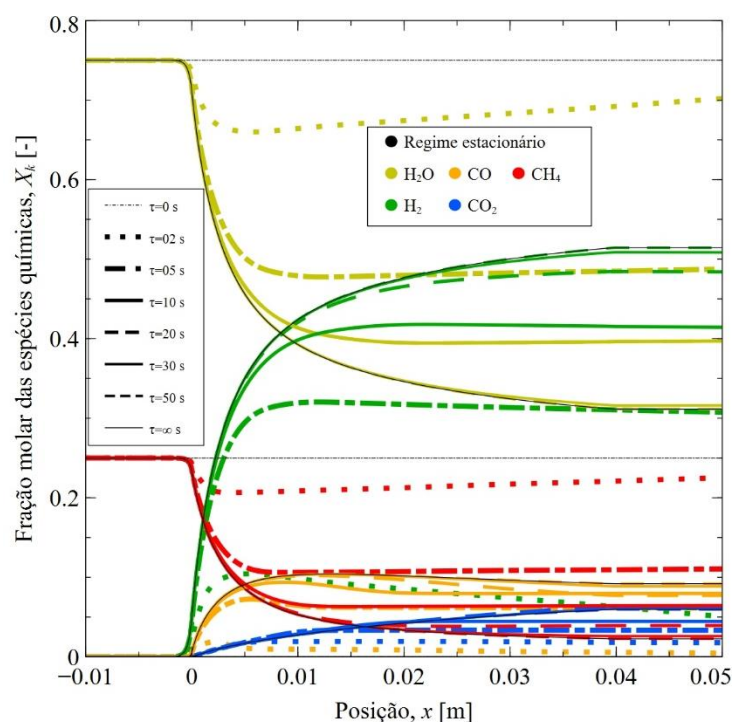


Figura 29 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para um aumento súbito e total da radiação, desde $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$.

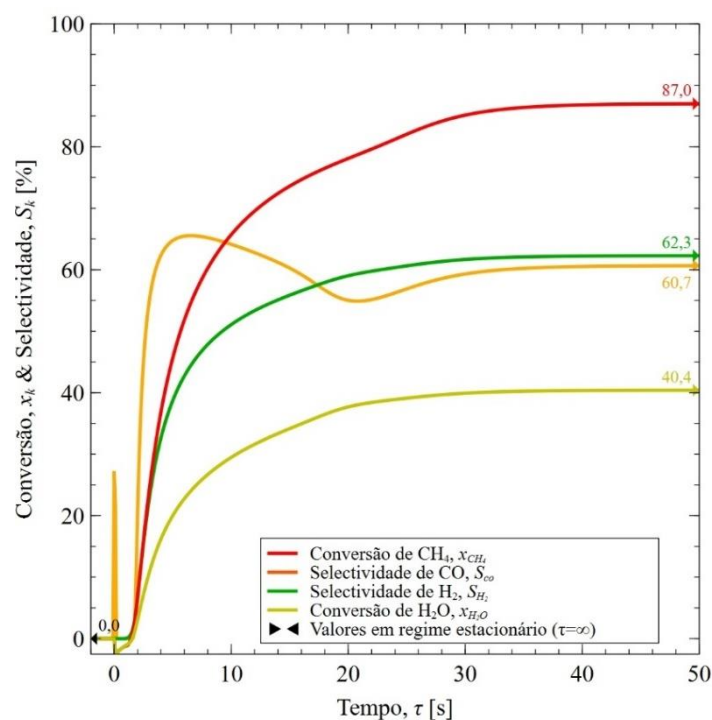


Figura 30 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para um aumento súbito e total da radiação, desde $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.

Na Figura 31 são apresentados os perfis de temperatura das fases fluida e sólida ao longo do tempo, referenciando a condição inicial ($\tau = 0 \text{ s}$) e a condição final ($\tau = \infty$). Observa-se que, na região

de entrada, a aplicação súbita da radiação solar concentrada promove uma rápida aproximação das soluções do caso em estudo para ambas as fases com as respectivas soluções do caso de referência, $(T_{S,max})_{\tau=5\text{ s}} = 1050,7\text{ K}$. Por outro lado, a evolução térmica na região de saída é mais gradual com a variação do tempo, $(T_{F,out}^{avg})_{\tau=5} = 311,2\text{ K}$. Observa-se também que a solução converge com a solução de CR-4 para $\tau = 50\text{ s}$, tal como acontece no domínio químico, Figura 29. Ao longo deste período nota-se que a fase fluida apresenta uma maior temperatura relativamente à fase sólida, a partir do ponto de equilíbrio térmico. Esta situação acontece devido à capacidade térmica mássica. Também o ponto de equilíbrio térmico muda de posição com o tempo, sendo $x = 0,006\text{ m}$ para $\tau = 5\text{ s}$, $x = 0,008\text{ m}$ para $\tau = 10\text{ s}$ e $x = 0,012\text{ m}$ para $\tau \geq 20\text{ s}$.

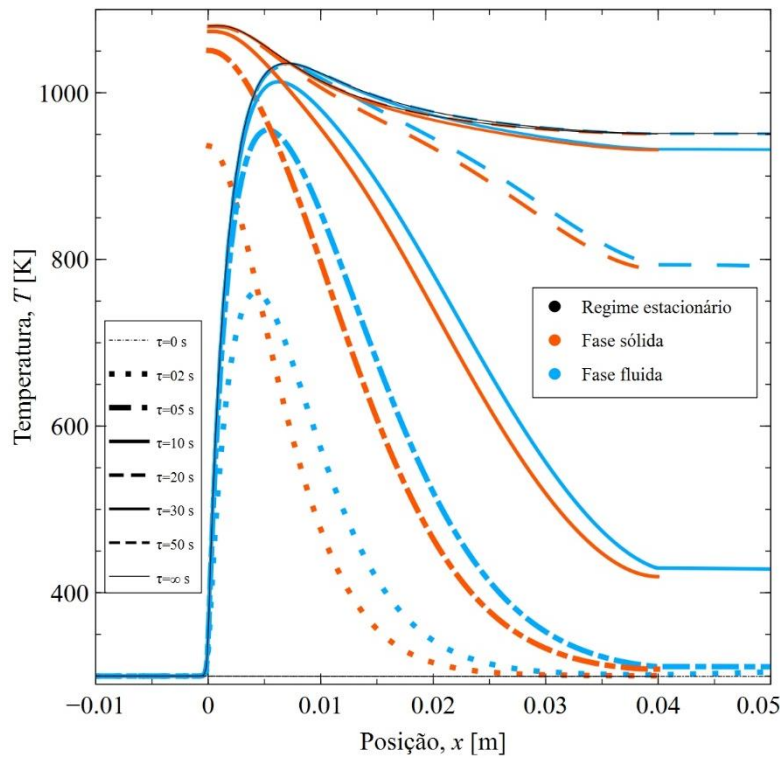


Figura 31 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para um aumento súbito e total da radiação, desde $q''_{0,1} = 0\text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0\text{ W m}^{-2}$.

Por fim, a Figura 32 apresenta a variação dos parâmetros de desempenho térmico e eficiências do reator com a variável tempo, sendo indicados os valores dos casos estacionários nos extremos da mesma. Relativamente ao desempenho térmico, verifica-se que a temperatura máxima do sólido atinge o valor de regime estacionário em $\tau = 20\text{ s}$, enquanto a temperatura média do escoamento à saída demora até ao instante $\tau = 45\text{ s}$ para atingir a solução estacionária, o que está em concordância com o

apresentado na Figura 31. Apesar de a espuma cerâmica atingir a sua temperatura máxima num curto período e numa curta distância, a transferência de energia térmica para a fase fluida é feita de forma gradual, sentindo-se a evolução térmica da região de saída apenas após $\tau = 4$ s. Deste modo, a eficiência termoquímica apresenta uma curva com um forte gradiente até ao instante anterior ($\eta_{th,\tau=4\text{ s}} = 46,2\%$), seguido de uma evolução gradual até ao valor de regime estacionário. Contudo, quer para a eficiência termoquímica, quer para a eficiência química, entre $\tau = 0$ s e $\tau = 2$ s, são apresentados valores negativos. Este fenómeno deve-se ao inverso da situação referida em 4.4.1, ou seja, o fenómeno de desacumulação mássica, Equação (64), o que, segundo as Equações (53) e (54), provoca a existência de um valor superior de energia utilizada na região de saída comparativamente à região de entrada, para um processo teoricamente endoenergético. Como mencionado, para o caso de um fornecimento súbito de radiação, a eficiência química também apresenta o efeito da desacumulação mássica, que se traduz numa criação fictícia das espécies presentes no escoamento de entrada (CH_4 e H_2O), o que justifica as conversões negativas observadas na Figura 30. Relativamente à eficiência química do reator, verifica-se um valor máximo de $\eta_{Chem,\tau=8\text{ s}} = 55,8\%$ para $\tau = 8$ s, bem como uma diminuição do seu valor até $\tau = 24$ s onde se dá a convergência com o valor de regime estacionário. Este período de diminuição do valor de eficiência química coincide com parte do período onde prevalece o consumo de CO, figura 30.

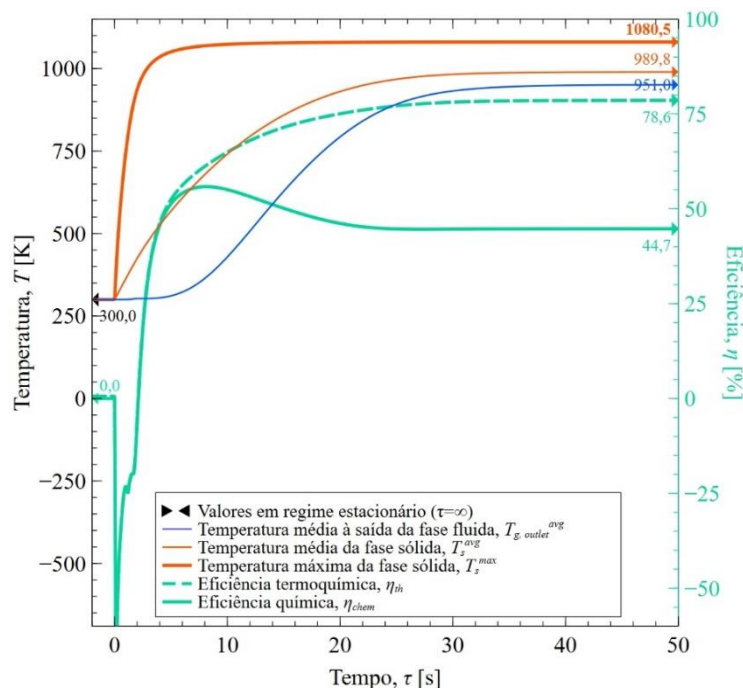


Figura 32 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico, ao longo de τ , para um aumento súbito e total da radiação, desde $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$.

4.4.4 Aumento súbito e parcial do fornecimento de radiação com período estacionário intermédio

Para este caso, a condição inicial corresponde à obtida em regime estacionário considerando o caso de referência CR-1, posteriormente atingindo-se o estágio intermédio dado pelo caso de referência CR-2 (primeiro regime transiente). Logo após o estágio intermédio, provoca-se uma nova mudança das condições de operação até à convergência da solução com o caso CR-4 (segundo regime transiente).

Ambos os suportes gráficos das Figuras 33 e 34 permitem analisar o caso em estudo do ponto de vista químico, sendo os perfis de fração molar das diferentes espécies representados na primeira figura e os valores de conversão e seletividade das mesmas representadas na segunda. Relativamente ao primeiro regime transiente, é possível observar o efeito da desaccumulação mássica no sistema químico do reator, pela existência de valores negativos entre $\tau = 0$ s e $\tau = 2$ s, como explicado anteriormente. Observa-se também que a evolução do sistema é gradual, atingindo-se a solução estacionária em $\tau = 50$ s, quer para os perfis ao longo de x , quer para os ao longo de τ . A Figura 34, mostra ainda que o comportamento do perfil de CO apresenta oscilações, causadas pelo facto de esta ser uma espécie intermédia entre as Reações (R1) e (R2). Também a seletividade de H_2 apresenta o maior valor percentual, o que não é concordante com o segundo regime transiente, onde a conversão de CH_4 supera as outras por uma grande margem. Para o início do segundo regime transiente, têm-se gradientes de conversão e/ou seletividade acentuados, entre $\tau = 0$ s e $\tau = 4$ s, $(x_{CH_4})_{\tau=4\text{ s}} = 72,8\%$, pelo que se atinge a solução de regime estacionário para $\tau = 30$ s.

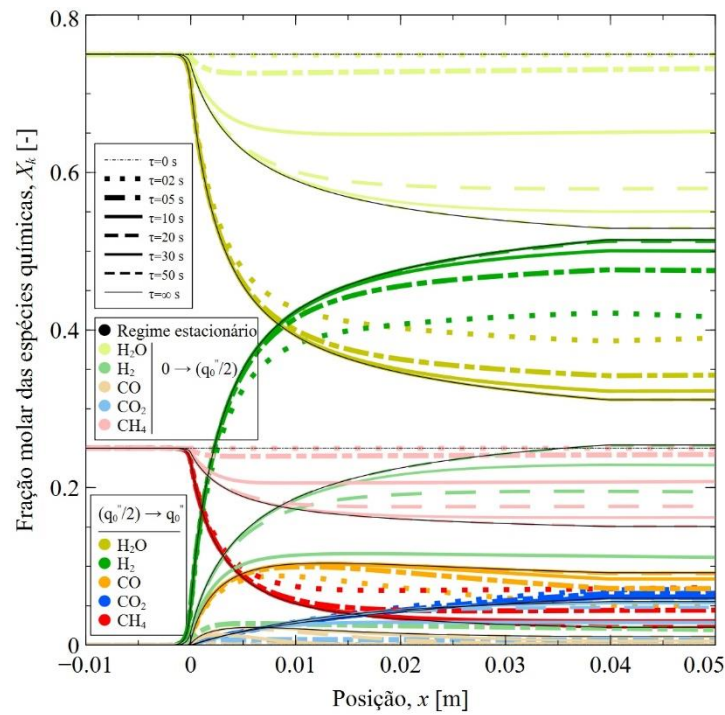


Figura 33 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para as duas situações de aumento súbito e parcial de radiação, desde $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$.

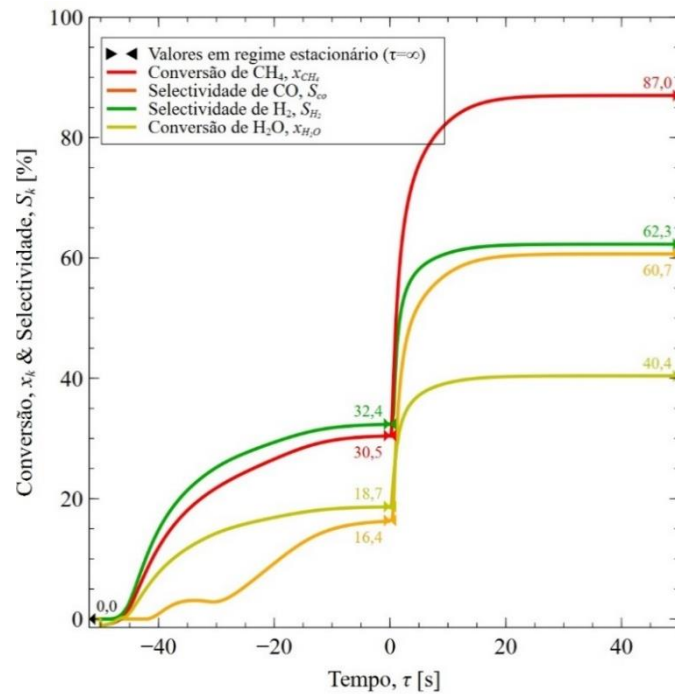


Figura 34 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para as duas situações de aumento súbito e parcial de radiação, desde $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.

A Figura 35 apresenta os perfis de temperatura para ambos os incrementos do fornecimento de radiação solar, ao longo do tempo de simulação. Sobre o primeiro regime transiente, pode verificar-se um comportamento semelhante ao caso de aumento total do fornecimento de radiação solar concentrada, com a região de entrada a apresentar uma grande dependência do fluxo de calor aplicado e a região de saída a ter uma evolução mais gradual. Para esta situação, a solução atinge o estado estacionário ao instante $\tau = 50$ s. Relativamente ao segundo regime transiente, nota-se que a resposta térmica ao aumento do fluxo de radiação solar aplicado na zona de entrada do reator está de acordo com a resposta química, sendo a solução estacionária atingida aos $\tau = 30$ s. Para este regime transiente, a espuma cerâmica atinge a temperatura máxima para $(T_{S, \max})_{\tau=10 \text{ s}} = 1080,0$ K. No entanto, o efeito de inércia é significativo na região de saída do reator, pois $(T_{F, x=0,00668 \text{ m}}^{\text{avg}})_{\tau=5} = 1026,2$ K e $(T_{F, x=0,04 \text{ m}}^{\text{avg}})_{\tau=5} = 864,0$ K.

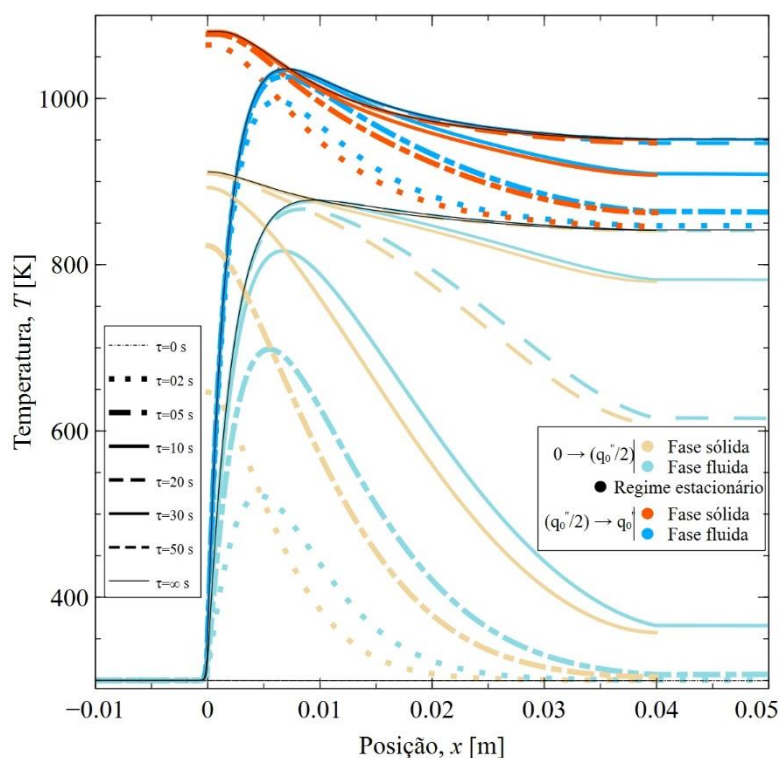


Figura 35 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para as duas situações de aumento súbito e parcial de radiação, desde $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$.

Na Figura 36 estão representados os perfis temporais ao longo de cinquenta segundos para os parâmetros de desempenho que ainda não foram apresentados, diferenciando os dois regimes transientes através da simetria no eixo do tempo. Para o primeiro regime transiente, o comportamento dos parâmetros de desempenho relativos à temperatura é semelhante ao do caso de aumento total do fornecimento de radiação, com a nuance de os valores da solução estacionária intermédia serem diferentes dos da solução ótima (CR-4). Para os perfis de eficiência verifica-se o efeito da desacumulação mássica, com a existência dos valores percentuais negativos, mas a duração do fenómeno é maior ($\Delta\tau = 5,3$ s), quando em comparação com o aumento total de radiação ($\Delta\tau = 2$ s). Também a evolução dos perfis de eficiência é menos vertical para o primeiro regime transiente, do que para o caso de falha total de radiação, ou seja, é mais gradual ao longo do tempo. Relativamente ao segundo regime transiente, é necessário referir que, entre $\tau = 0$ s e $\tau = 0,7$ s, dá-se uma quebra repentina de eficiência do reator, devido à intensificação instantânea do fluxo radiativo, Equação (52), em simultâneo com o fenómeno de desacumulação mássica, que torna a energia útil momentaneamente mais baixa, Equações (53) e (64). Contudo, como visto anteriormente, a convergência para a solução estacionária dos perfis apresentados ocorre após $\tau = 20$ s.

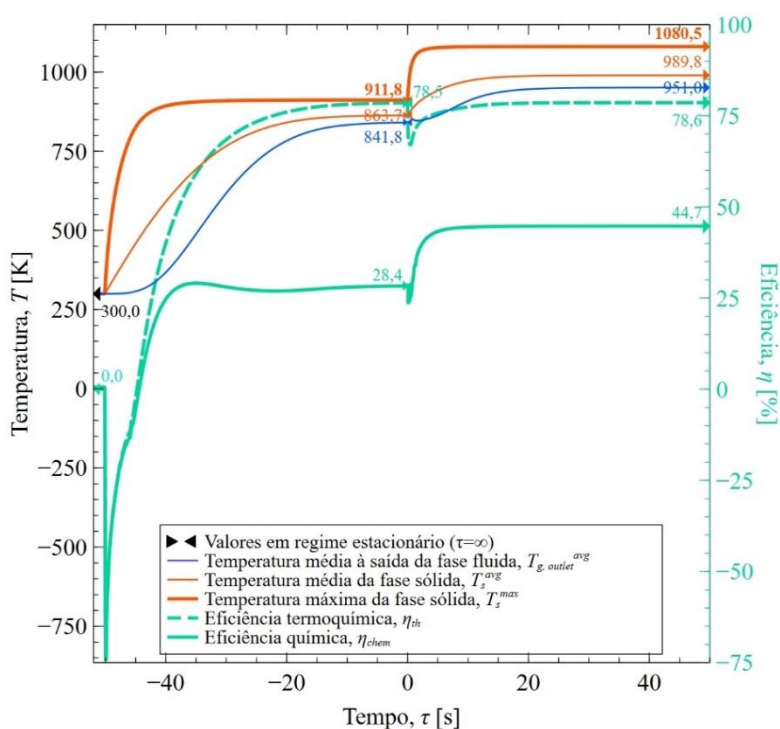


Figura 36 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímicos, ao longo de τ , para as duas situações de aumento súbito e parcial de radiação, desde $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com estágio intermédio em $q''_{0,2} = 469369,5 \text{ W m}^{-2}$.

4.5 Desempenho do reator quando exposto à variação da velocidade de entrada

4.5.1 Aumento súbito da velocidade de entrada

Para este caso, a condição inicial corresponde à obtida em regime estacionário considerando o caso de referência CR-4 e a condição final corresponde à solução idêntica ao caso de referência CR-6.

Nas Figuras 37 e 38 estão representados os perfis de fração molar das diferentes espécies e respectivos parâmetros de conversão e/ou seletividade. Em ambas as figuras é possível reparar que o sistema demora $\tau = 12$ s a reagir a esta alteração das condições de operação, $\left((X_{H_2,out})_{\tau=20\text{ s}} = 0,248\right)$, sendo a variação da fração molar das espécies químicas nos primeiros cinco segundos muito significativa $\left((X_{H_2,out})_{\tau=5\text{ s}} = 0,265\right)$. Observa-se que o aumento da velocidade à entrada possui o efeito inverso ao do aumento da radiação, existindo mesmo uma solução semelhante com o caso de falha súbita parcial do fornecimento de radiação (CR-2), segundo a Figura 20, sendo os valores dos perfis de fração molar de espécies e os parâmetros de reação ligeiramente menores $\left((\Delta X_{CH_4,\tau=50\text{ s}})_{CR-6\text{ vs } CR-2} = -0,007\right)$. Isto acontece, pois, fisicamente, existe a redução do tempo de estágio dentro do reator das partículas existentes na fase fluida, diminuindo o tempo de contacto com a fase sólida (superfície catalítica). Na Figura 38 são apresentadas a conversão e/ou seletividade das espécies químicas e nota-se que, de todas as espécies, o CH_4 é a que apresenta uma maior queda em valor percentual $\left((\Delta x_{CH_4})_{\tau=0\text{ s vs } \tau=10\text{ s}} = -56,1\%\right)$, seguido do CO $\left((\Delta x_{CO})_{\tau=0\text{ s vs } \tau=10\text{ s}} = -40,7\%\right)$, devido a um ganho instantâneo pelo perfil de seletividade desta espécie. A queda para o H_2 é de $\left(\Delta x_{H_2}\right)_{\tau=0\text{ s vs } \tau=10\text{ s}} = -30,6\%$ e o H_2O é o que sofre a menor queda em valor percentual $\left((\Delta x_{H_2O})_{\tau=0\text{ s vs } \tau=10\text{ s}} = -22,6\%\right)$.

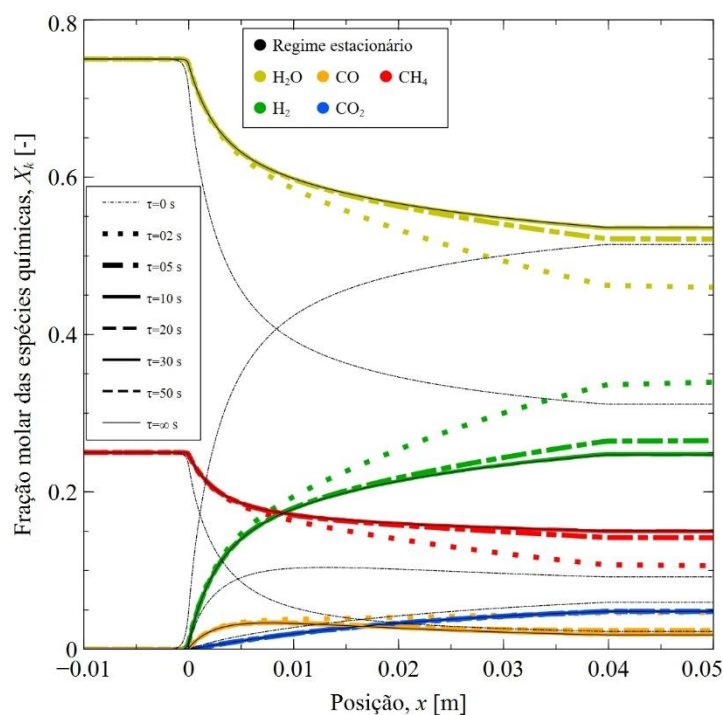


Figura 37 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para a situação de aumento súbito da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$.

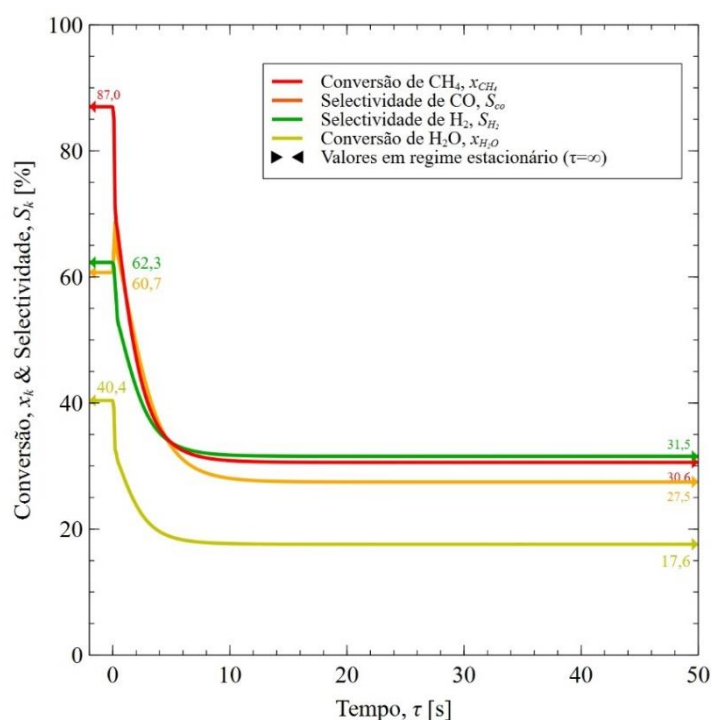


Figura 38 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para a situação de aumento súbito da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.

Na Figura 39 estão representados os perfis de temperatura das fases sólida e fluida. Em concordância com os perfis relativos às espécies químicas, também a solução para os perfis de

temperatura atinge o regime estacionário para $\tau = 15$ s. Segundo a Figura 21, as temperaturas atingidas pela solução estacionária são ligeiramente maiores às atingidas pela solução de fornecimento parcial de radiação, com $(\Delta T_{S, \max})_{CR-6 \text{ vs } CR-2} = 67,1 \text{ K}$ e $(T_{F, x=0,04 \text{ m}}^{avg})_{CR-6 \text{ vs } CR-2} = 18,1 \text{ K}$. Por outro lado, o ponto de equilíbrio térmico passa de $x_{CR-4, \tau=50 \text{ s}} = 0,007 \text{ m}$ para $x_{CR-6, \tau=50 \text{ s}} = 0,01 \text{ m}$, devido ao efeito do aumento de velocidade, logo a transferência térmica na zona de entrada é mais gradual com o tempo.

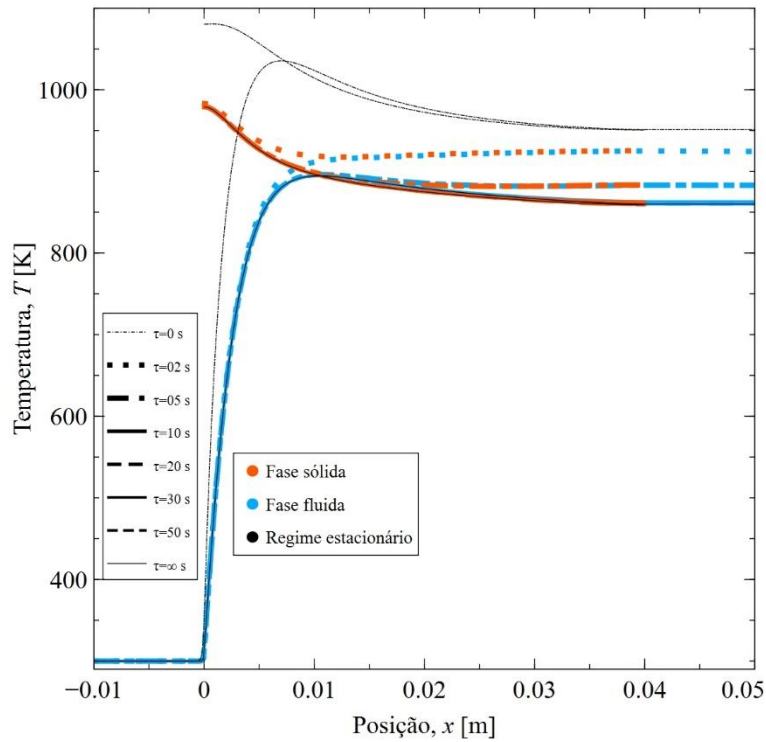


Figura 39 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para a situação de aumento súbito da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$.

Por último, a Figura 40 representa o comportamento ao longo do tempo dos parâmetros de desempenho térmico e eficiências. Todos os perfis de parâmetros de temperatura mostram comportamentos parecidos, sendo que a temperatura máxima do sólido tem uma evolução de gradiente mais acentuado e atinge a solução estacionária para $\tau = 5$ s, enquanto os outros parâmetros chegam a este estado apenas para $\tau = 20$ s. Em relação a perdas de temperatura, a tendência de semelhança mantém-se, com $|\Delta T_{F,out}^{avg}| = 91,1$ K, $|\Delta T_S^{avg}| = 103,3$ K e $|\Delta T_{S,max}| = 109,6$ K. Quanto à eficiência do reator, ambos os domínios físico e químico sofrem um aumento imediato, sendo que a eficiência termoquímica estabiliza com um ganho de $\Delta\eta_{Th} = 2,6\%$ e a eficiência química estabiliza com uma considerável perda de $\Delta\eta_{Chem} = -15,5\%$. Justifica-se o ganho energético com o aumento do número de *Reynolds*, Equação (16), pois isso traduz-se num aumento da capacidade de transferência de calor, Equação (15). Por outro lado, como o cálculo da eficiência química não é influenciado por ganhos energéticos devido ao conceito de entalpia específica a 300 K ($h_k^{300\text{ K}}$), Equação (53), o sistema químico reflete uma perda de parâmetros de reação, figura 38.

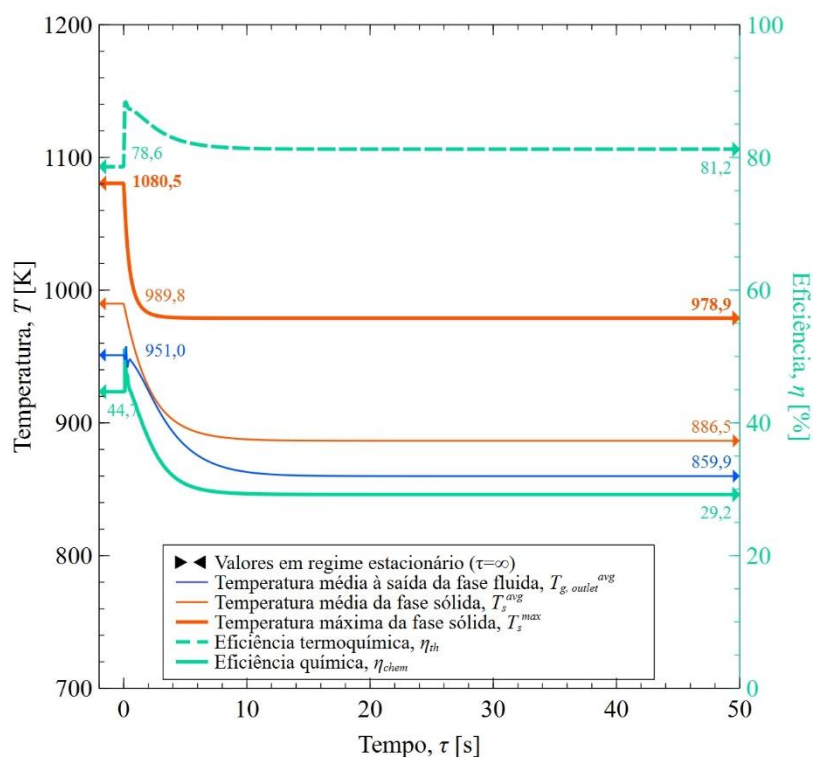


Figura 40 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico do reator, ao longo de τ , para a situação de aumento súbito da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$.

4.5.2 Diminuição súbita da velocidade de entrada

Para este caso, a condição inicial corresponde à obtida em regime estacionário considerando o caso de referência CR-6 e a condição final corresponde à solução idêntica ao caso de referência CR-4.

Nas Figuras 41 e 42 estão representados os perfis de fração molar das diferentes espécies e respectivos parâmetros de conversão e/ou seletividade. O comportamento apresentado pelos vários perfis de fração molar mostra que em $\tau = 25$ s existe a convergência da solução de regime transiente com a solução de regime estacionário do caso CR-4. Tal como acontece no Subcapítulo 4.5.1, a evolução do regime transiente está maioritariamente concentrada nos primeiros cinco segundos de simulação. Os parâmetros de reação apresentadas na Figura 42 mostram também gradientes acentuados para os primeiros segundos de simulação, pelo que as variações nos valores percentuais correspondem ao inverso das apresentadas no Subcapítulo 4.5.1. O comportamento do perfil da seletividade de CO apresenta uma perda imediata, logo seguida por um gradiente positivo, o que aumenta ligeiramente o ganho total do mesmo. Este fenómeno é provocado pelo facto desta espécie ser um reagente e um produto em reações diferentes, Reações (R1) e (R2), o que, por sua vez, significa uma abundância instantânea da reação secundária, Reação (R2), responsável pelo consumo de CO, entre $\tau = 0$ s e $\tau = 0,5$ s.

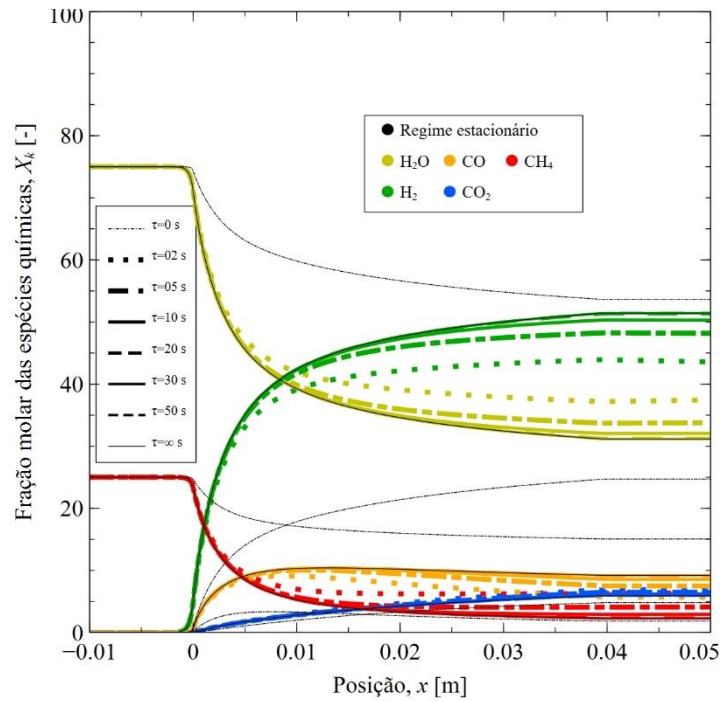


Figura 41 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para a situação de diminuição súbita da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

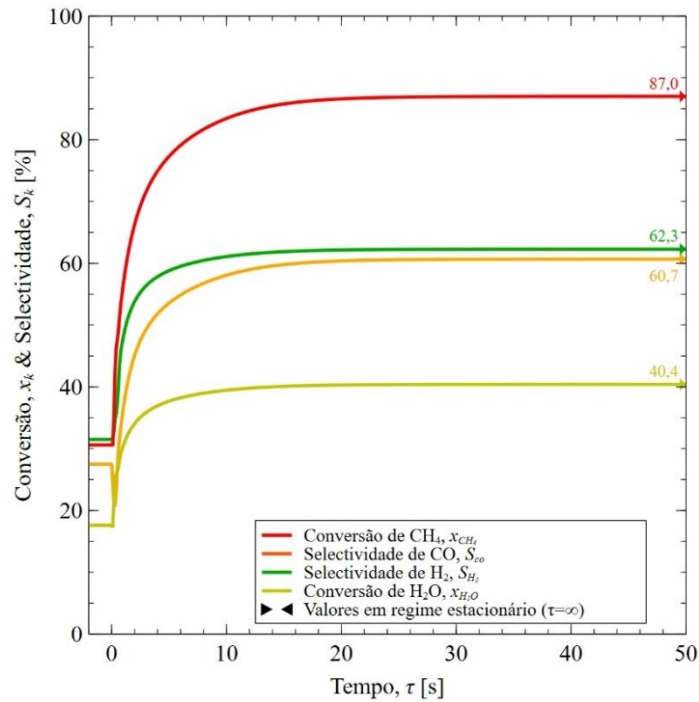


Figura 42 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para a situação de diminuição súbita da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.

A Figura 43 apresenta os resultados para os perfis de temperatura para o domínio computacional, ao longo do tempo. Observa-se que a solução estacionária é atingida no instante $\tau = 25$ s, estando em concordância com o domínio químico do reator. No entanto, na região de entrada do reator a solução já se apresenta convergida para $\tau = 5$ s, como expectável de acordo com as análises anteriores aos perfis de temperatura. Para este caso repara-se ainda que o ponto de equilíbrio se aproxima de $x = 0,00$ m, recuando $\Delta x = -0,003$ m. Por outro lado, aumenta ligeiramente a diferença de temperatura entre ambas as fases para a mesma posição x e instante τ .

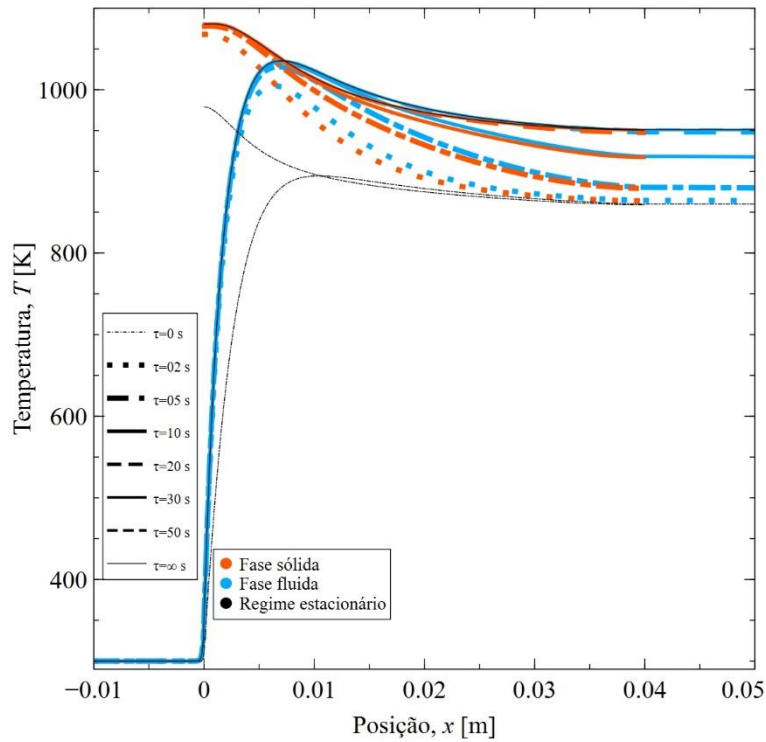


Figura 43 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para a situação de diminuição súbita da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

A Figura 44 representa uma análise temporal dos parâmetros de desempenho e eficiências considerados. Esta figura confirma que a evolução da resposta dos parâmetros de temperatura é mais gradual ao longo do tempo, quando comparada com a do regime transiente de aumento súbito de velocidade, Subcapítulo 4.5.1, com exceção da temperatura máxima da espuma cerâmica. A solução estabiliza no instante $\tau = 30$ s. Relativamente às eficiências, é mostrada uma pequena redução instantânea, seguida por uma evolução positiva da solução. Ainda assim, a eficiência termoquímica apresenta uma ligeira perda percentual face ao ponto de partida, enquanto o ganho da eficiência química é significativo. Os valores de perda e ganho percentuais correspondem aos apresentados no Subcapítulo 4.5.1, pela ordem inversa, dada a simetria do comportamento do reator.

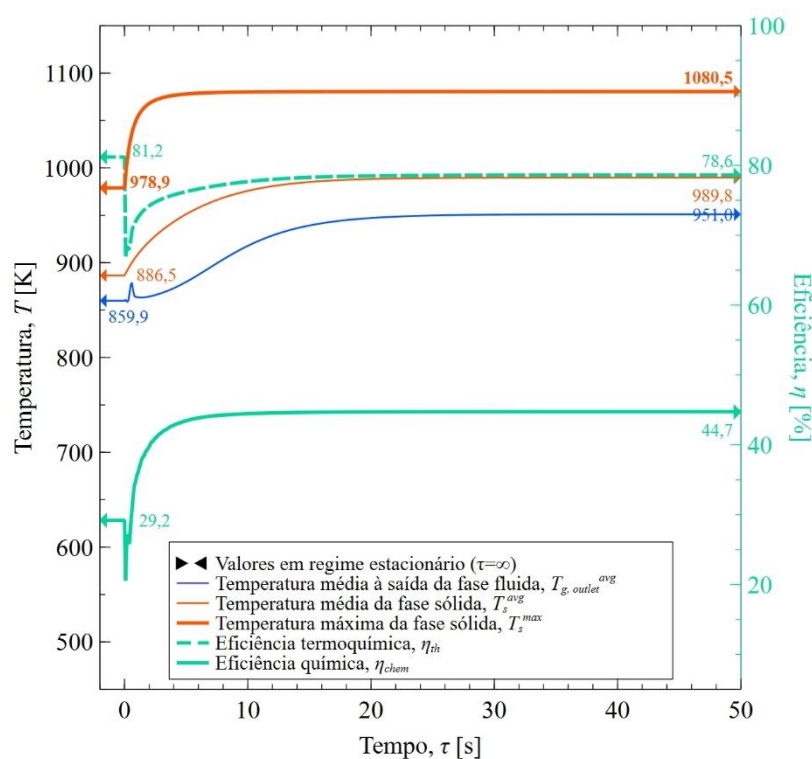


Figura 44 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico do reator, ao longo de τ , para a situação de diminuição súbita da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

4.6 Desempenho do reator quando exposto à variação simultânea do fornecimento de radiação e da velocidade de entrada

Para esta secção são analisados regimes transientes do reator considerado anteriormente, mas as mudanças de condições de operação de velocidade e radiação são apresentadas em conjunto. Desta forma, será possível comparar os resultados com os dos subcapítulos anteriores, que mostram uma alteração isolada das condições de operação. Tem-se que, para o Subcapítulo 4.6.1, é apresentado um aumento súbito do fornecimento de radiação desde $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ até $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, durante o qual ocorre uma diminuição ou um aumento da velocidade de entrada, desde $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$ até $u_{in,2} = 0,5 \text{ m s}^{-1}$ ou vice-versa. Para o Subcapítulo 4.6.2, é apresentado uma diminuição súbita do fornecimento de radiação desde $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$ até $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$, considerando as mesmas alterações da velocidade de entrada.

4.6.1 Aumento súbito da radiação fornecida com velocidade variável

As Figuras 45 e 46 possuem a representação gráfica dos perfis de fração molar de espécies e a alteração dos parâmetros de desempenho que caracterizam a eficiência química ao longo do tempo, respetivamente. Em ambas as figuras se está perante casos de aquecimento do reator, sendo possível analisar a influência que a velocidade de entrada tem no mesmo, enquanto é fornecida radiação solar. A primeira observação que se pode fazer é o facto de, como expectável, o aumento da velocidade de entrada provocar uma redução da conversão e/ou seletividade das espécies, mas aumentando a rapidez da reação do sistema. Tem-se que a solução estabiliza em $\tau = 25 \text{ s}$, o que para a solução original ocorre para $\tau = 45 \text{ s}$. A segunda observação é o facto de a resposta do reator para o aquecimento com aumento de velocidade ser mais gradual, ao longo de x , do que quando existe diminuição da velocidade. É até possível observar que o fenómeno de contra fluxo de espécies químicas, mencionado no Subcapítulo 4.3, não existe para a solução de maior velocidade. A terceira observação está refletida no comportamento entre $\tau = 1,5 \text{ s}$ e $\tau = 14 \text{ s}$ do perfil de seletividade de CO, onde para o caso de aumento de velocidade de entrada, $(S_{CO})_{max, \tau=4,5 \text{ s}} = 39,8\%$ e $(S_{CO})_{min, \tau=14,0 \text{ s}} = 19,5\%$, o que demonstra uma maior amplitude de valores num menor tempo. Para o caso de redução de velocidade de entrada, $(S_{CO})_{max, \tau=6,0 \text{ s}} = 65,5\%$ e $(S_{CO})_{min, \tau=20,7 \text{ s}} = 54,9\%$, demonstrando uma menor amplitude de valores para um efeito mais prolongado no tempo.

Por fim, a quarta observação está relacionada com o facto de o fenómeno de desaccumulação mássica ocorrer independentemente da velocidade de entrada e verificando-se uma proporcionalidade entre os valores, ou seja, $(x_{\text{H}_2\text{O}})_{\tau=0,2 \text{ s}, u_{\text{in},1}} = -0,0024\%$ e $(x_{\text{H}_2\text{O}})_{\tau=0,2 \text{ s}, u_{\text{in},2}} = -0,0012\%$, o mesmo acontece para CH_4 , $(x_{\text{CH}_4})_{\tau=0,2 \text{ s}, u_{\text{in},1}} = -0,0024\%$ e $(x_{\text{CH}_4})_{\tau=0,2 \text{ s}, u_{\text{in},2}} = -0,0012\%$. Contudo todas as variáveis atingem o zero para $\tau = 1,5 \text{ s}$.

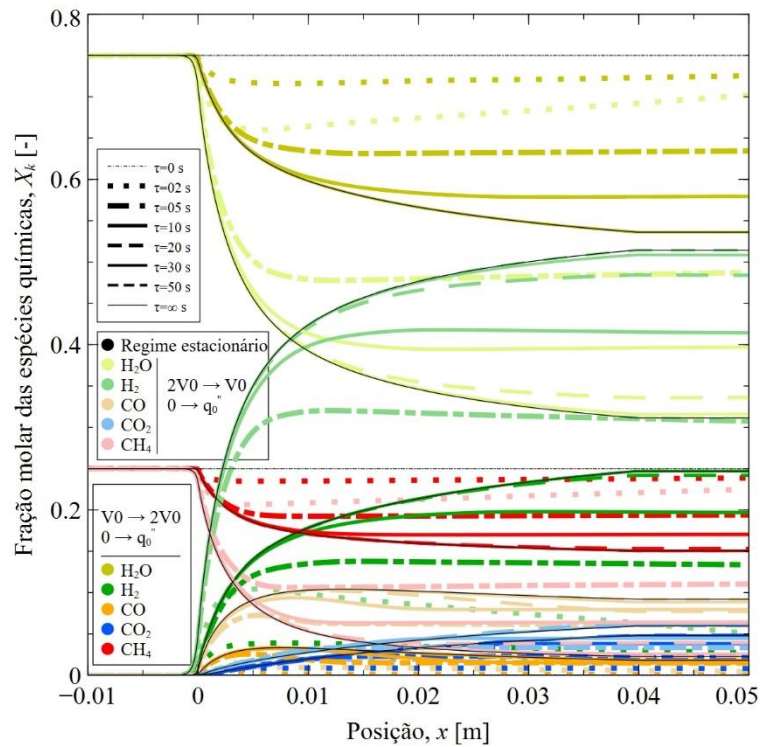


Figura 45 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para as situações de aumento súbito da radiação, de $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{\text{in},1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{\text{in},1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

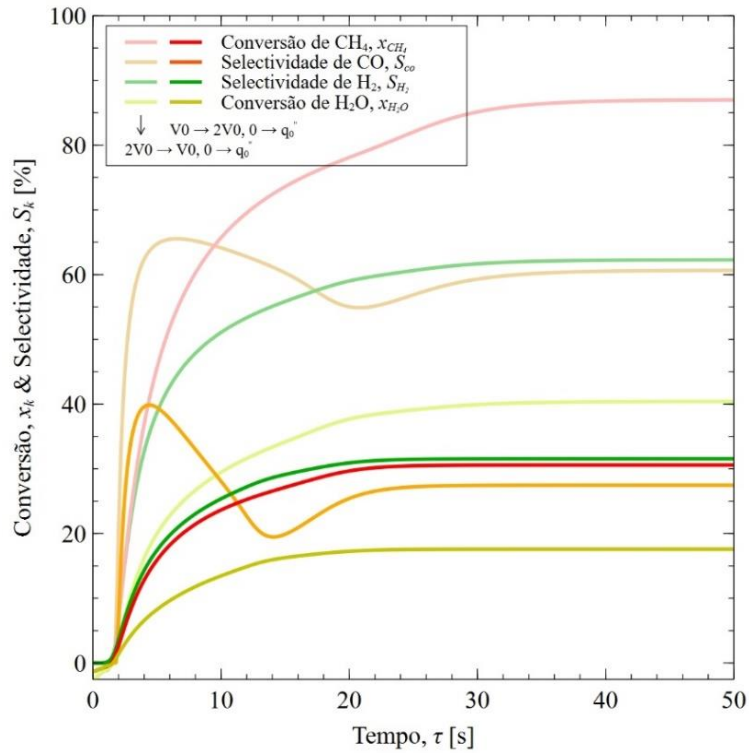


Figura 46 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para as situações de aumento súbito da radiação, de $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.

A Figura 47 possui a representação gráfica dos perfis de temperatura em todo o domínio computacional. Para o caso com aumento de velocidade, como visto anteriormente, o regime estacionário é atingido no instante $\tau = 25 \text{ s}$. No entanto, os valores de temperatura sentidos no reator são menores $\left((\Delta T_{S,max})_{u_{in,1} \text{ vs } u_{in,2}} = 91,1 \text{ K} \right)$. Para o caso com redução de velocidade, a solução estacionária atinge-se para $\tau = 50 \text{ s}$. Também o ponto de equilíbrio térmico, onde as temperaturas de ambas as fases coincidem, ocorre a uma distância maior da entrada no meio poroso ($\Delta x = 0,0025 \text{ m}$). No entanto, a diferença de temperaturas entre as fases sólida e fluida convergem para zero a um valor de x semelhante para ambos os casos, pois esta é um pouco menos significativa no caso com aumento de velocidade do que no caso com redução.

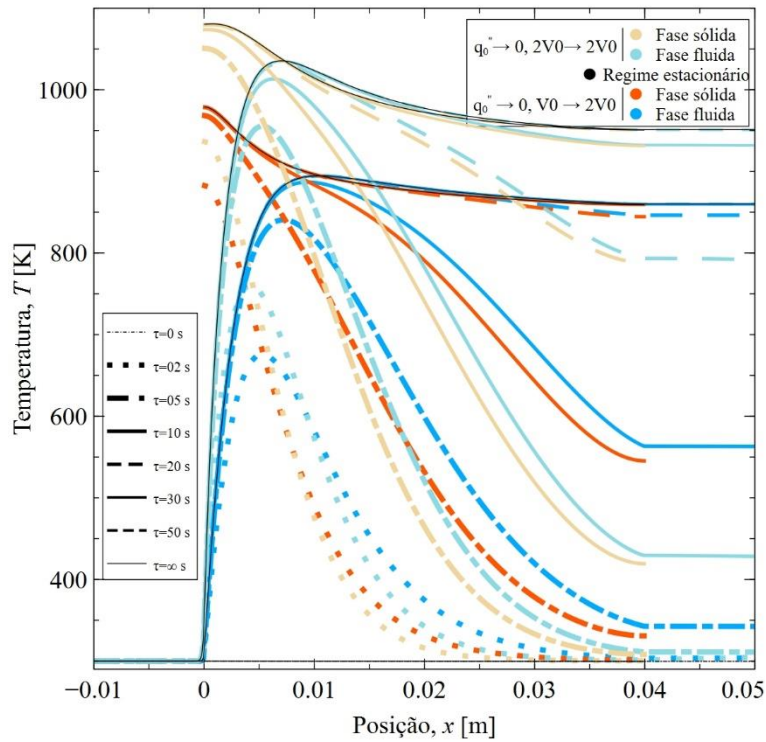


Figura 47 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para as situações de aumento súbito da radiação, de $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

A Figura 48 mostra a representação gráfica da alteração dos parâmetros de desempenho que caracterizam a eficiência termoquímica e a eficiência química, ao longo do tempo. Como se tem analisado ao longo deste subcapítulo, a evolução da solução do caso com aumento de velocidade é mais rápida ao longo do tempo, mas atinge valores menores, remetendo para um menor desempenho na produção de hidrogénio, como é comprovado pela figura abaixo. Contudo, observa-se que uma perda na eficiência relativa às transferências de calor representa um ganho na ativação química do sistema, promovendo maiores valores de conversão e seletividade de espécies químicas. Também o fenómeno de desaccumulação mássica é independente das condições de velocidade, sendo o comportamento em ambos os casos idêntico durante o período de maior influência deste fenómeno (entre $\tau = 0 \text{ s}$ e $\tau = 1,5 \text{ s}$).

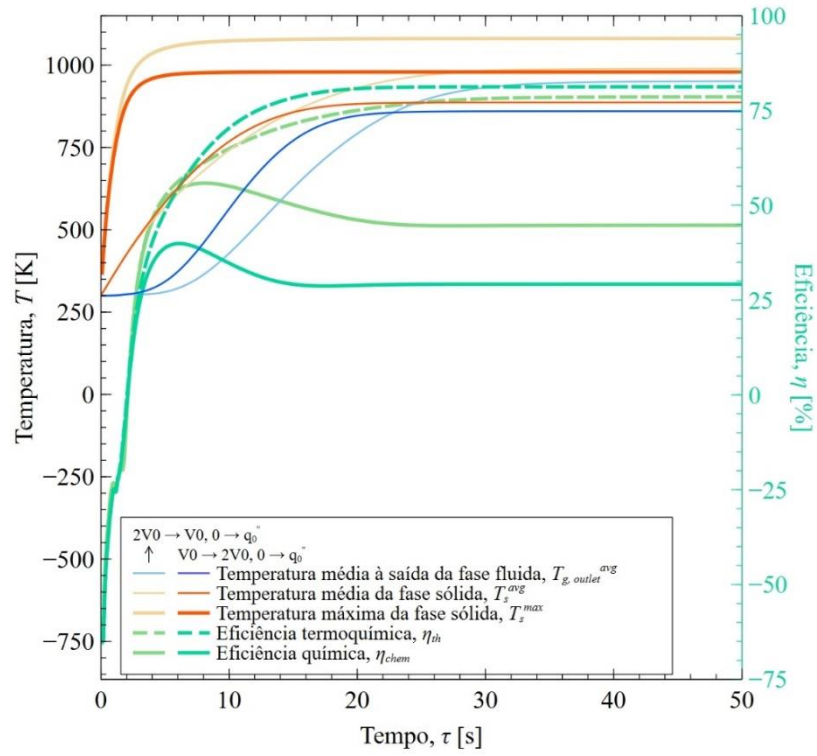


Figura 48 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico do reator, ao longo de τ , para as situações de aumento súbito da radiação, de $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

4.6.2 Falha súbita da radiação fornecida com velocidade variável

As Figuras 49 e 50 possuem a representação gráfica dos perfis de fração molar de espécies e a alteração dos parâmetros de desempenho que caracterizam a eficiência química ao longo do tempo, respectivamente. Em ambas as figuras se está perante casos de arrefecimento do reator, sendo possível analisar a influência da velocidade de entrada quando existe uma falha no fornecimento de radiação solar.

Ambos os casos em estudo apresentam comportamentos muito semelhantes, sendo que a solução de regime estacionário é atingida para um menor instante pelo caso com aumento da velocidade ($\tau = 15$ s), do que pelo caso com redução da velocidade ($\tau = 32$ s). Também as quantidades das espécies para o caso com redução de velocidade, $(X_{H_2})_{\tau=5\text{ s}, u_{in,1}} = 0,05$ e $(X_{H_2O})_{\tau=5\text{ s}, u_{in,1}} = 0,66$, apresentam valores muito mais significativos do que as quantidades para o caso com aumento de velocidade $(X_{H_2})_{\tau=5\text{ s}, u_{in,2}} = 0,01$ e $(X_{H_2O})_{\tau=5\text{ s}, u_{in,2}} = 0,71$. Relativamente aos parâmetros de conversão e seletividade das espécies, nota-se que todos entram em queda acentuada para os primeiros dez segundos de simulação. No entanto, a solução com aumento de velocidade é mais vertical (com gradiente mais acentuado) do que a solução com redução de velocidade, sendo que a primeira atinge a solução nula primeiro, mesmo partindo de valores percentuais maiores. Durante este período, repara-se que, para o caso com aumento de velocidade, a seletividade de H_2 e a conversão de CH_4 possuem um comportamento idêntico, sendo a seletividade de CO a que apresenta menos volatilidade (os valores de fração molar para esta espécie podem não ser significativos, Figura 49). Para o caso com redução de velocidade, as conversões/seletividades com menos volatilidade correspondem à seletividade de H_2 e à conversão de CH_4 , contudo, desta vez, a primeira destaca-se ligeiramente da segunda.

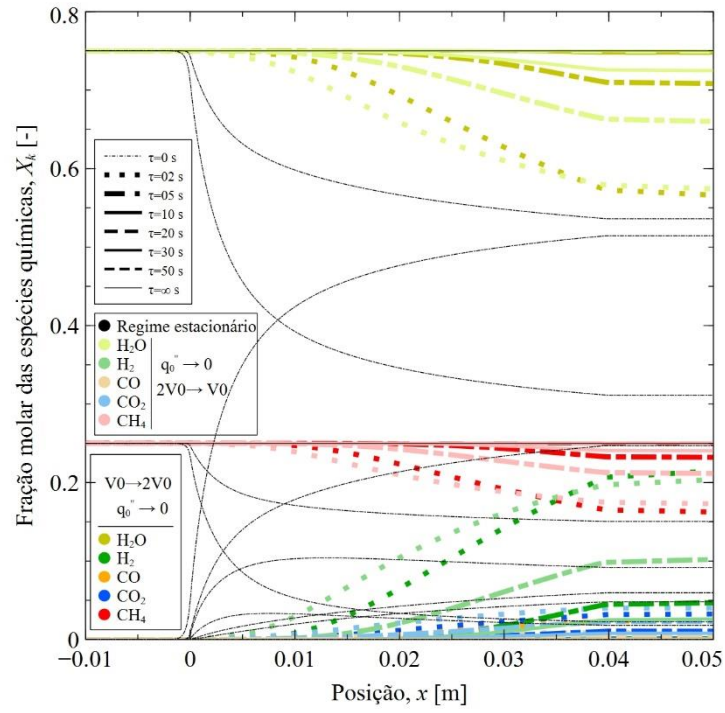


Figura 49 - Representação gráfica da evolução dos perfis de fração molar das espécies H_2O , H_2 , CO , CO_2 e CH_4 ao longo de x , para as situações de diminuição súbita da radiação, de $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

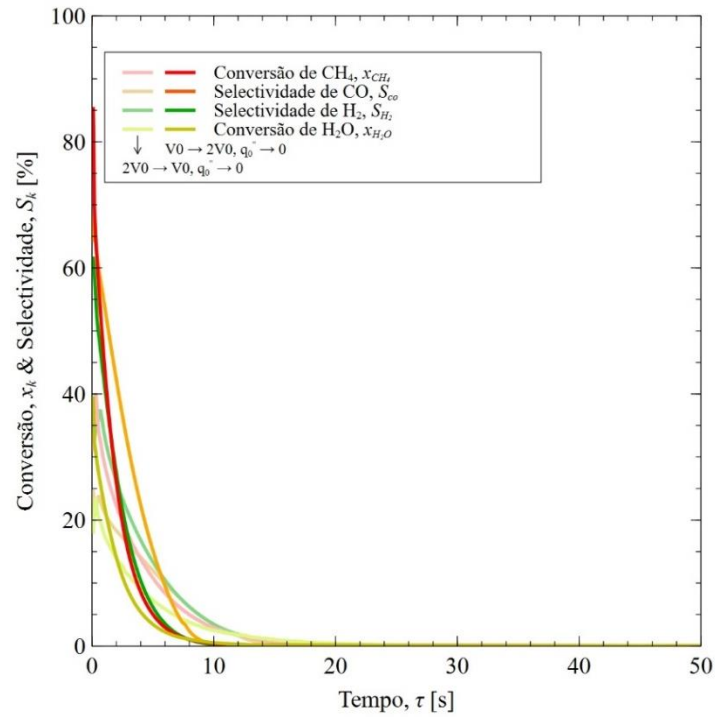


Figura 50 - Representação gráfica dos perfis de conversão de H_2O e CH_4 e seletividade de H_2 e CO ao longo de τ , para as situações de diminuição súbita da radiação, de $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$. A seletividade de CO_2 não se encontra representada.

A Figura 51 possui a representação gráfica dos perfis de temperatura em todo o domínio computacional. Ambos os casos de alteração de velocidade apresentados mostram comportamentos muito semelhantes entre si, considerando uma falha súbita da radiação solar concentrada. É possível reparar que o caso com aumento de velocidade atinge uma solução semelhante à do regime estacionário para $\tau = 50 \text{ s}$, enquanto o caso com redução de velocidade não chega a convergir com o regime estacionário, sendo a sua solução para $\tau = 50 \text{ s}$ algo semelhante à solução do caso anterior para $\tau = 30 \text{ s}$. Desta forma, pode assumir-se que a influência da velocidade resulta num desfasamento da solução no tempo, mantendo o mesmo perfil.

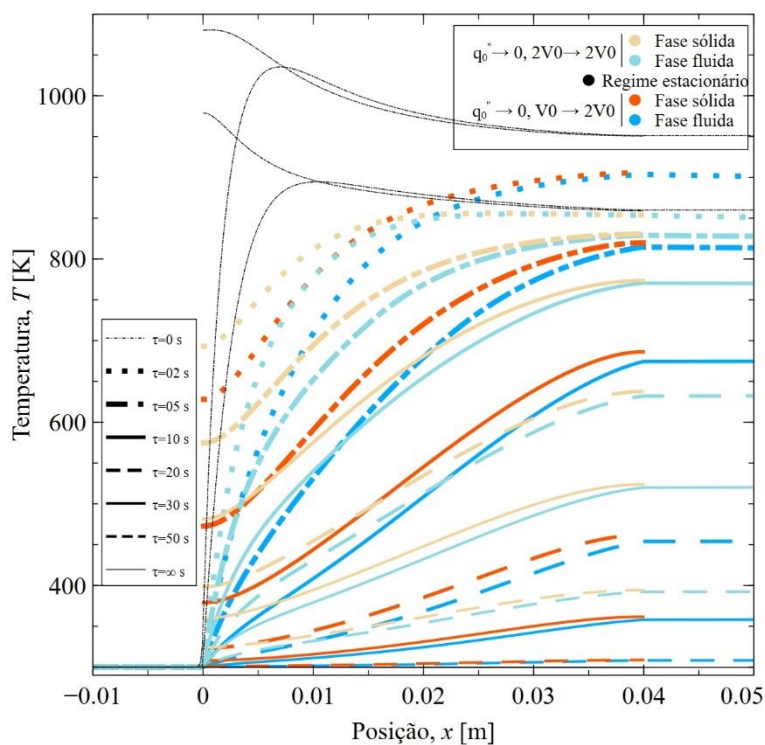


Figura 51 - Representação gráfica da evolução dos perfis de temperatura em ambas as fases, ao longo de x , para as situações de diminuição súbita da radiação, de $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

Por último, a Figura 52 mostra a representação gráfica da alteração dos parâmetros de desempenho, que caracterizam as eficiências termoquímica e química, ao longo do tempo. Relativamente aos parâmetros de temperatura, o comportamento entre os dois casos de estudo é semelhante, mas para o caso com aumento de velocidade as alterações ocorrem num menor período de tempo. Relativamente à eficiência termoquímica tem-se que a evolução é quase repentina para o caso com aumento de velocidade de entrada, sendo pouco significativas as perdas de energia do sistema para $\tau = 2,5$ s, $\eta_{th, u_{in,2}} = 99,0\%$. Já o caso com redução da velocidade de entrada demora mais tempo a atingir a mesma situação, $\eta_{th, u_{in,1}} = 99,0\%$ para $\tau = 15$ s. Por fim, para a eficiência química os comportamentos não possuem um grau de semelhança tão grande como o existente entre os outros parâmetros de desempenho. Nota-se que a influência da desacumulação mássica continua presente em ambos os casos, devido à oscilação sentida durante a evolução do perfil da eficiência química, pelo que este fenómeno é significativamente menor para o caso com aumento de velocidade do que para o caso de redução da velocidade.

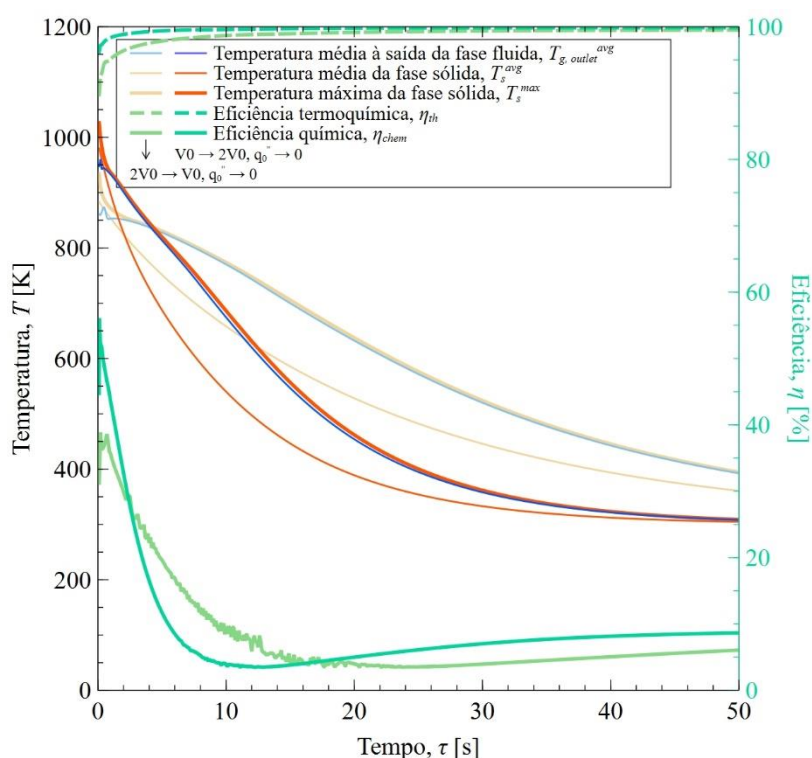


Figura 52 - Representação gráfica dos parâmetros de desempenho termoquímico do reator, ao longo de τ , para as situações de diminuição súbita da radiação, de $q''_{0,1} = 0 \text{ W m}^{-2}$ a $q''_{0,3} = 938739,0 \text{ W m}^{-2}$, com variação da velocidade, desde $u_{in,1} = 0,50 \text{ m s}^{-1}$ a $u_{in,1} = 0,25 \text{ m s}^{-1}$.

CONCLUSÕES E PROPOSTA DE TRABALHOS FUTUROS

5.1 Conclusões

A presente dissertação compila o estudo da influência de alterações das condições de operação no desempenho, não só do processo de transferência térmica da fase sólida para a fase fluida, mas também do processo de produção de hidrogénio a partir de uma mistura de metano e vapor de água. Esta dissertação inclui-se no tópico da energia térmica por radiação solar concentrada, que tem um grande potencial, pois fornece uma alternativa às soluções fotovoltaicas, com valores de conversão de radiação para eletricidade semelhantes e em constante otimização.

Apresenta-se um caso de um reator volumétrico de SiC revestido a Rh/ Al_2O_3 que recebe radiação concentrada através de um coletor em prato parabólico. Considera-se um mecanismo de reação detalhado, que engloba as reações de reformação de metano a vapor (SRM) e de conversão de água em dióxido de carbono (WGSR), bem como as reações e as espécies de superfície. Os balanços energéticos incluem o termo que representa a variação com o tempo, de forma a obter a discriminação do comportamento das diversas variáveis em regime transiente. Por outro lado, de forma a não adicionar mais complexidade ao modelo numérico, opta-se por uma análise de gradientes ao longo do eixo das abcissas, considerando um modelo unidimensional. Assim, pretende-se uma simplificação da operação deste reator químico em condições reais, colmatando uma lacuna nos estudos científicos de outros autores, que consideram maioritariamente a operação de reatores químicos em condições estacionárias. Para o conseguir, são impostos aumentos e falhas e/ou diminuições súbitas, não só ao fornecimento de radiação, mas também à velocidade de entrada do escoamento. Estas mudanças súbitas das condições de operação são primeiramente analisadas de forma isolada e de seguida analisadas de forma combinada.

Percebe-se primeiramente pela análise em regime estacionário que quando comparamos gráficos de casos não reativos com casos reativos, a variação de temperatura é bastante elevada. Pelo que o caso que apresenta uma maior temperatura de equilíbrio é o CR-5. É possível verificar também que o novo regime atingido devido aumento para o dobro da velocidade do escoamento é muito semelhante ao regime atingido devido à diminuição para metade do fluxo de irradiação incidente. Também se pode identificar a solução ótima para as variáveis em estudo, o caso CR-4.

Para uma falha súbita e total do fornecimento de radiação, desde $938739,0 \text{ W m}^{-2}$ até 0 W m^{-2} , conclui-se que a energia térmica armazenada na espuma cerâmica é rapidamente dissipada para o escoamento, proporcionando a ativação química, que dura por vinte segundos. No entanto, os gradientes dos primeiros segundos de reação são acentuados e após cinco segundos de reação o desempenho do reator cai para metade. Nota-se que o fenómeno de acumulação mássica tem influência no processo químico, tanto que provoca oscilações no fluxo mássico de saída.

Para uma falha súbita e parcial do fornecimento de radiação, desde $938739,0 \text{ W m}^{-2}$ até $469\,369,5 \text{ W m}^{-2}$ e posteriormente de $469\,369,5 \text{ W m}^{-2}$ até 0 W m^{-2} , conclui-se que a desativação química ocorre aos vinte segundos de simulação, tal como acontece para a falha súbita e total. No entanto, a queda dos valores para as situações de falha súbita e parcial são cerca de metade do que acontece para o primeiro caso. A falha súbita entre $938739,0 \text{ W m}^{-2}$ e $469\,369,5 \text{ W m}^{-2}$ permite ao sistema a estabilidade termoquímica para um novo regime estacionário na janela entre os 930 K e 830 K . Deste modo, regista-se uma queda de $56,6\%$ para a conversão de metano, o que significa uma queda de $29,9\%$ para a seletividade de hidrogénio no escoamento de saída.

Para um aumento súbito e total do fornecimento de radiação, desde 0 W m^{-2} até $938739,0 \text{ W m}^{-2}$, conclui-se que durante os primeiros segundos de simulação não é registada uma evolução significativa da solução do sistema. No entanto, o efeito da desacumulação mássica é presente nos parâmetros de desempenho, pelo que são exibidos valores negativos que não representam a realidade. Termicamente, o sistema demonstra um maior efeito de inércia para a zona de saída do meio poroso, existindo diferenças térmicas significativas entre a mesma e a região de entrada do mesmo meio. Quimicamente, é possível reparar que durante os dois e os sete segundos de simulação a reação de reformação do metano é mais abundante, registando-se um maior consumo de monóxido de carbono, seguida por uma abundância da reação secundária até cerca de 14 s , registando-se uma maior produção da mesma espécie química.

Para um aumento súbito e parcial do fornecimento de radiação, desde 0 W m^{-2} até $469\,369,5 \text{ W m}^{-2}$, e posteriormente desde $469\,369,5 \text{ W m}^{-2}$ até $938739,0 \text{ W m}^{-2}$, conclui-se que quer para o primeiro aumento radiativo, quer para o segundo, o efeito da desacumulação mássica é presente, sendo, no entanto, mais significativo para o primeiro aumento, pelo que é neste que são exibidos os valores negativos dos parâmetros de desempenho. Também é observada uma alteração da inércia do sistema, com o primeiro aumento radiativo a mostrar a solução estacionária após cinquenta segundos de simulação e com o segundo aumento radiativo a atingir a mesma situação em apenas trinta segundos de simulação. Termicamente, é apresentado um ganho de $78,5\%$ de eficiência para o primeiro regime transiente, enquanto o segundo regime transiente apresenta um ganho pouco significativo. Quimicamente, a diferença não é tão pronunciada com os ganhos de eficiência a corresponderem a

28,4% para o primeiro aumento e 16,3% para o segundo. Por outro lado, o maior ganho percentual para as conversões e seletividades das espécies ocorre no segundo aumento do fornecimento de radiação.

Para um aumento súbito da velocidade de entrada do escoamento, desde $0,25 \text{ m s}^{-1}$ até $0,50 \text{ m s}^{-1}$, é possível concluir que o efeito da alteração da velocidade é o inverso do da alteração de fornecimento de radiação, sendo que diminui o desempenho do reator. Observa-se que a resposta do sistema à alteração é bastante rápida, atingindo-se a solução de regime estacionário em apenas quinze segundos de simulação, sendo que a evolução dos perfis de fração molar de espécies químicas e temperatura está concentrada nos primeiros segundos de simulação. Apesar de tudo, a eficiência termo-química do sistema apresenta um ganho de 2,1%, enquanto a eficiência química apresenta uma queda de 15,5%.

Para uma diminuição súbita da velocidade de entrada do escoamento, desde $0,50 \text{ m s}^{-1}$ até $0,25 \text{ m s}^{-1}$, é possível concluir que existe um ganho de desempenho pelo sistema e, por conseguinte, é mais significativo o efeito da inércia do reator, pelo que se atinge a solução de regime estacionário em vinte e cinco segundos. Os ganhos registados nesta secção são simétricos dos ganhos da secção anterior, sendo que os parâmetros de conversão e seletividade das espécies químicas apresentam um gradiente acentuado.

Para a combinação de um aumento súbito e total do fornecimento de radiação com ambas as situações de alteração de velocidade do escoamento, pode concluir-se que um aumento de velocidade provoca um aumento da rapidez de resposta do sistema, atingindo-se a solução para regime estacionário mais cedo, e vice-versa. Também com o aumento da velocidade o efeito de inércia é menos expressivo para a zona de saída do meio poroso. Observa-se que o fenómeno de desaccumulação mássica é independente de ambas as alterações impostas para esta situação, pois o período de maior influência e os valores dos parâmetros de desempenho (durante esse período) são idênticos. Quimicamente, a evolução da seletividade do monóxido de carbono também experiencia alterações, pelo que um aumento de velocidade provoca maiores amplitudes dos gradientes positivos e negativos, para um período menor do que o comparado para o caso de diminuição de velocidade.

Para a combinação de uma falha súbita e total do fornecimento de radiação com ambas as situações de alteração de velocidade do escoamento, pode concluir-se que um aumento de velocidade significa uma desativação química mais rápida, sendo a solução de regime estacionário atingida aos quinze segundos de simulação. Assim, as quedas dos vários parâmetros de desempenho para este caso são mais abruptas do que para o caso de diminuição de velocidade. Por outro lado, o efeito de acumulação mássica é mais expressivo para o caso de diminuição de velocidade, observando-se graficamente oscilações mais intensas, para a eficiência química do reator.

5.2 Propostas de trabalho futuro

Por forma a continuar o trabalho efetuado ao longo da dissertação, é sugerida a avaliação dos mesmos parâmetros de desempenho através de um caso de um reator com integração de um subsistema de armazenamento de energia, como por exemplo a utilização de *phase change materials*, *PCM*, na espuma cerâmica, objetivando-se a otimização do desempenho do reator aquando da falha do fornecimento de radiação. A avaliação do caso de estudo, mas considerando uma variação das condições de operação de forma suave e não abrupta, também poderia ser interessante, uma vez que aproximaria o modelo a condições mais semelhantes às condições reais. De outra forma, caso não se pretenda alterar o modelo matemático considerado, o estudo de situações similares num formato a duas dimensões, apesar de pouco recomendado pela necessidade acrescida de poder computacional, pode trazer um novo ponto de vista para as conclusões retiradas, pois a análise iria contemplar também gradientes no eixo vertical. Por fim, um análise adimensional do caso de estudo considerando diversas variáveis, como o comprimento do reator, a porosidade, a condutibilidade térmica, a velocidade de entrada, o passo-temporal, entre outros; poderá ajudar a comunidade científica a descobrir fatores de relação entre cada uma das variáveis.

REFERÊNCIAS

- [1] J. M. Lourenço. The NOVAthesis LATEX Template User's Manual. NOVA University Lisbon. 2021. https://github.com/joaomlourenco/novathesis_word/raw/master/novathesis_word-FINAL-EN.pdf.
- [2] Högselius, P. (2023). The political history of fossil fuels: coal, oil, and natural gas in global perspective. In *Edward Elgar Publishing eBooks* (pp. 67–83). <https://doi.org/10.4337/9781800370432.00009>
- [3] Pirani, S. (2018). *Burning up*. <https://doi.org/10.2307/j.ctv4ncp7q>
- [4] Pahud, K., & De Temmerman, G. (2022). Overview of the EROI, a tool to measure energy availability through the energy transition. *International Youth Conference on Energetics (IYCE)*, 1–14. <https://doi.org/10.1109/iyce54153.2022.9857542>
- [5] Kreps, B. H. (2020). The rising costs of Fossil-Fuel extraction: an energy crisis that will not go away. *American Journal of Economics and Sociology*, 79(3), 695–717. <https://doi.org/10.1111/ajes.12336>
- [6] Bamisile, O., Acen, C., Cai, D., Huang, Q., & Staffell, I. (2024). The environmental factors affecting solar photovoltaic output. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 208, 115073. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115073>
- [7] Quaschnig, V. (2004). Technical and economical system comparison of photovoltaic and concentrating solar thermal power systems depending on annual global irradiation. *Solar Energy*, 77(2), 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.04.011>
- [8] Brown, U. (2023, December 20). *Sink or Swim?: Key Outcomes from COP28 — Rennie*. Rennie. <https://www.rennieadvisory.com.au/insights-portal/sink-or-swim-key-outcomes-from-cop28>
- [9] Alami, A. H., Olabi, A., Mdallal, A., Rezk, A., Radwan, A., Rahman, S. M. A., Shah, S. K., & Abdelkareem, M. A. (2023). Concentrating solar power (CSP) technologies: Status and analysis. *International Journal of Thermofluids*, 18, 100340. <https://doi.org/10.1016/j.ijft.2023.100340>
- [10] Pitz-Paal, R. (2020). Concentrating solar power. In *Future Energy* (pp. 413–430). <https://doi.org/10.1016/b978-0-08-102886-5.00019-0>
- [11] Agrafiotis, C., Von Storch, H., Roeb, M., & Sattler, C. (2013). Solar thermal reforming of methane feedstocks for hydrogen and syngas production—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 29, 656–682. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.08.050>

- [12] Gu, R., Ding, J., Wang, Y., Yuan, Q., Wang, W., & Lu, J. (2018). Heat transfer and storage performance of steam methane reforming in tubular reactor with focused solar simulator. *Applied Energy*, 233–234, 789–801. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.072>
- [13] Gornay, J., Coniglio, L., Billaud, F., & Wild, G. (2009). Steam Cracking and Steam Reforming of Waste Cooking Oil in a Tubular Stainless Steel Reactor with Wall Effects. *Energy & Fuels*, 23(11), 5663–5676. <https://doi.org/10.1021/ef900529n>
- [14] Zhang, H., Sun, Z., & Hu, Y. H. (2021). Steam reforming of methane: Current states of catalyst design and process upgrading. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 149, 111330. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111330>
- [15] Yang, W., Yang, Y., Tang, X., Zhang, K., Li, J., & Xu, C. (2023). An adaptive P/PI control strategy for a solar volumetric methane/steam reforming reactor with passive thermal management. *Chemical Engineering Science*, 281, 119005. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119005>
- [16] Dou, P., Tang, X., Yang, W., & He, Y. (2023). Design of a multi-inlet solar thermochemical reactor for steam methane reforming with improved performance. *Energy Storage and Saving*, 2(2), 403–414. <https://doi.org/10.1016/j.enss.2023.02.006>
- [17] De Medeiros, F. G. M., Lopes, F. W. B., & De Vasconcelos, B. R. (2022). Prospects and Technical Challenges in Hydrogen Production through Dry Reforming of Methane. *Catalysts*, 12(4), 363. <https://doi.org/10.3390/catal12040363>
- [18] Hussien, A. G. S., & Polychronopoulou, K. (2022). A review on the different aspects and challenges of the dry reforming of methane (DRM) reaction. *Nanomaterials*, 12(19), 3400. <https://doi.org/10.3390/nano12193400>
- [19] Ranjekar, A. M., & Yadav, G. D. (2021). Dry reforming of methane for syngas production: A review and assessment of catalyst development and efficacy. *Journal of the Indian Chemical Society*, 98(1), 100002. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2021.100002>
- [20] Carapellucci, R., & Giordano, L. (2020). Steam, dry and autothermal methane reforming for hydrogen production: A thermodynamic equilibrium analysis. *Journal of Power Sources*, 469, 228391. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228391>

- [21] Dai, Z., Ma, X., Tang, X., Zhang, R., & Yang, W. (2023). Solar-Thermal-Chemical integrated design of a Cavity-Type Solar-Driven methane dry reforming reactor. *Energies*, 16(6), 2781. <https://doi.org/10.3390/en16062781>
- [22] Bulfin, B., Ackermann, S., Furler, P., & Steinfeld, A. (2021). Thermodynamic comparison of solar methane reforming via catalytic and redox cycle routes. *Solar Energy*, 215, 169–178. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.11.076>
- [23] Tang, M., Xu, L., & Fan, M. (2015). Progress in oxygen carrier development of methane-based chemical-looping reforming: A review. *Applied Energy*, 151, 143–156. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.04.017>
- [24] Lougou, B. G., Shuai, Y., Guohua, Z., Chaffa, G., Ahouannou, C., & Tan, H. (2018). Analysis of H₂ and CO production via solar thermochemical reacting system of NiFe₂O₄ redox cycles combined with CH₄ partial oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(12), 5996–6010. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.197>
- [25] Boscherini, M., Storione, A., Minelli, M., Miccio, F., & Doghieri, F. (2023). New perspectives on catalytic hydrogen production by the reforming, partial oxidation and decomposition of methane and biogas. *Energies*, 16(17), 6375. <https://doi.org/10.3390/en16176375>
- [26] Liu, Y., Gu, T., Bu, C., Liu, D., & Piao, G. (2024). Investigation on the activity of Ni doped Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂ for solar thermochemical water splitting combined with partial oxidation of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 62, 1077–1088. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.03.124>
- [27] Liu, Y., Cen, S., Cao, X., & Bu, C. (2024). Syngas production via Ce_{0.8}Zr_{0.2}O₂-based thermochemical co-splitting of H₂O and CO₂ and partial oxidation of methane: Achieving a 2:1 H₂/CO ratio. *Chemical Engineering Journal*, 497, 154598. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.154598>
- [28] Said, S. A., Waseeuddin, M., & Simakov, D. S. (2016). A review on solar reforming systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 59, 149–159. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.072>
- [29] Sheu, E. J., Mokheimer, E. M., & Ghoniem, A. F. (2015). A review of solar methane reforming systems. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(38), 12929–12955. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.08.005>
- [30] Lee, B., & Lim, H. (2019). Cost-competitive methane steam reforming in a membrane reactor for H₂ production: Technical and economic evaluation with a window of a H₂ selectivity. *International Journal of Energy Research*, 43(4), 1468–1478. <https://doi.org/10.1002/er.4367>
- [31] Rodríguez, M. L., et al. «Two Dimensional Modeling of a Membrane Reactor for ATR of Methane». *Catalysis Today*, vol. 193, n.º 1, outubro de 2012, pp. 137–44. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.04.010>.

- [32] Lee, B., Lee, S., & Lim, H. (2016). Numerical modeling studies for a methane dry reforming in a membrane reactor. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 34, 1251–1261. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.08.019>
- [33] Kaydouh, M., Hassan, N. E., Chalhoub, E., Bukharin, N., & Hassan, M. E. (2024). A review of Computational Fluid Dynamics modeling of dry reforming of methane for improved catalyst and reactor design. *Fuel*, 366, 131290. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.131290>
- [34] Afarideh, M., Esfanjani, P., Sarlak, F., & Valipour, M. S. (2024). A review on solar methane reforming systems for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.078>
- [35] Jin, J., Wei, X., Liu, M., Yu, Y., Li, W., Kong, H., & Hao, Y. (2018). A solar methane reforming reactor design with enhanced efficiency. *Applied Energy*, 226, 797–807. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.04.098>
- [36] Afarideh, Mohammad, et al. «A Review on Solar Methane Reforming Systems for Hydrogen Production». *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 141, junho de 2025, pp. 330–47. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.08.078>.
- [37] Baharoon, D. A., Rahman, H. A., Omar, W. Z. W., & Fadhl, S. O. (2014). Historical development of concentrating solar power technologies to generate clean electricity efficiently – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 41, 996–1027. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.09.008>
- [38] Gomez-Garcia, F., González-Aguilar, J., Olalde, G., & Romero, M. (2016). Thermal and hydrodynamic behavior of ceramic volumetric absorbers for central receiver solar power plants: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 57, 648–658. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.106>
- [39] Barreto, G., Canhoto, P., & Collares-Pereira, M. (2020). Parametric analysis and optimisation of porous volumetric solar receivers made of open-cell SiC ceramic foam. *Energy*, 200, 117476. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.117476>
- [40] Wu, Z., Caliot, C., Flamant, G., & Wang, Z. (2011). Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers. *Solar Energy*, 85(9), 2374–2385. <https://doi.org/10.1016/j.soler.2011.06.030>
- [41] Calderón-Vásquez, I., Cortés, E., García, J., Segovia, V., Caroca, A., Sarmiento, C., Barraza, R., & Cardemil, J. M. (2021). Review on modeling approaches for packed-bed thermal storage systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 143, 110902. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110902>

- [42] Kuncharam, B. V. R., & Dixon, A. G. (2019). Multi-scale two-dimensional packed bed reactor model for industrial steam methane reforming. *Fuel Processing Technology*, 200, 106314. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2019.106314>
- [43] Wu, Z., Wang, J., Xie, B., Yang, J., & Wang, Q. (2021). Methane steam reforming with axial variable diameter particle structures in grille-sphere composite packed bed: A numerical study of hydrogen production performance. *Energy Conversion and Management*, 240, 114163. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2021.114163>
- [44] Fathiganjehlou, A., et al. «Multi-Scale Pore Network Modeling of a Reactive Packed Bed». *Chemical Engineering Journal*, vol. 496, setembro de 2024, p. 153584. *DOI.org (Crossref)*, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.153584>.
- [45] Palacios, A., Barreneche, C., Navarro, M., & Ding, Y. (2019). Thermal energy storage technologies for concentrated solar power – A review from a materials perspective. *Renewable Energy*, 156, 1244–1265. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.127>
- [46] Shahabuddin, M., Alim, M., Alam, T., Mofijur, M., Ahmed, S., & Perkins, G. (2021). A critical review on the development and challenges of concentrated solar power technologies. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, 101434. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101434>
- [47] Gasa, G., Lopez-Roman, A., Prieto, C., & Cabeza, L. F. (2021). Life Cycle Assessment (LCA) of a Concentrating Solar Power (CSP) Plant in Tower Configuration with and without Thermal Energy Storage (TES). *Sustainability*, 13(7), 3672. <https://doi.org/10.3390/su13073672>
- [48] Lovegrove, K., & Csiro, W. S. (2012). Introduction to concentrating solar power (CSP) technology. In Elsevier eBooks (pp. 3–15). <https://doi.org/10.1533/9780857096173.1.3>
- [49] Bellos, E. (2019). Progress in the design and the applications of linear Fresnel reflectors – A critical review. *Thermal Science and Engineering Progress*, 10, 112–137. <https://doi.org/10.1016/j.tsep.2019.01.014>
- [50] Lu, B., Liu, T., Yan, X., Zheng, Z., & Liu, Q. (2023). A new solar mid-and-low temperature receiver/reactor with linear Fresnel reflector. *Applied Thermal Engineering*, 226, 120216. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2023.120216>
- [51] Cheng, Z., Men, J., Zhao, X., He, Y., & Tao, Y. (2019). A comprehensive study on parabolic trough solar receiver-reactors of methanol-steam reforming reaction for hydrogen production. *Energy Conversion and Management*, 186, 278–292. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.02.068>
- [52] Fuqiang, W., Ziming, C., Jianyu, T., Yuan, Y., Yong, S., & Linhua, L. (2017). Progress in concentrated solar power technology with parabolic trough collector system: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79, 1314–1328. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.174>

- [53] Mahlangu, N., & Thopil, G. A. (2018). Life cycle analysis of external costs of a parabolic trough Concentrated Solar Power plant. *Journal of Cleaner Production*, 195, 32–43. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.05.187>
- [54] Zayed, M. E., Zhao, J., Elsheikh, A. H., Li, W., Sadek, S., & Aboelmaaref, M. M. (2020). A comprehensive review on Dish/Stirling concentrated solar power systems: Design, optical and geometrical analyses, thermal performance assessment, and applications. *Journal of Cleaner Production*, 283, 124664. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124664>
- [55] Hafez, A., Soliman, A., El-Metwally, K., & Ismail, I. (2016). Design analysis factors and specifications of solar dish technologies for different systems and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 67, 1019–1036. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.09.077>
- [56] Backes, J., D’Amico, A., Pauliks, N., Guarino, S., Traverso, M., & Lo Brano, V. (2021). Life Cycle Sustainability Assessment of a dish-Stirling Concentrating Solar Power Plant in the Mediterranean area. *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, 47, 101444. <https://doi.org/10.1016/j.seta.2021.101444>
- [57] Reddy, K., & Nataraj, S. (2018). Thermal analysis of porous volumetric receivers of concentrated solar dish and tower systems. *Renewable Energy*, 132, 786–797. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.08.030>
- [58] Ribeiro, R. R., & De Lemos, M. J. (2019). Transient behavior and thermal efficiency of volumetric heat receivers. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 149, 119128. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.119128>
- [59] Wu, Z., Caliot, C., Flamant, G., & Wang, Z. (2011b). Coupled radiation and flow modeling in ceramic foam volumetric solar air receivers. *Solar Energy*, 85(9), 2374–2385. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2011.06.030>
- [60] Chein, R., Hsu, W., & Yu, C. (2017). Parametric study of catalytic dry reforming of methane for syngas production at elevated pressures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42(21), 14485–14500. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.110>
- [61] Smith GP, Golden DM, Frenklach M, Moriarty NW, Eiteneer B, Goldenberg M, Bowman CT, Hanson RK, Song S, Gardiner Jr WC, Lissianski VV, Qin Z. GRI-mech 3.0, 1999. http://www.me.berkeley.edu/gri_mech.
- [62] Wang, F., Tan, J., Yong, S., Tan, H., & Chu, S. (2014). Thermal performance analyses of porous media solar receiver with different irradiative transfer models. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 78, 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.06.035>

- [63] Wang, F., Tan, J., Ma, L., & Leng, Y. (2015). Effects of key factors on solar aided methane steam reforming in porous medium thermochemical reactor. *Energy Conversion and Management*, 103, 419–430. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.06.049>
- [64] Chen, X., Wang, F., Yan, X., Han, Y., Cheng, Z., & Jie, Z. (2018). Thermochemical performance of solar driven CO₂ reforming of methane in volumetric reactor with gradual foam structure. *Energy*, 151, 545–555. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.03.086>
- [65] Kamiuto, K. (2008). Modeling of composite heat transfer in Open-Cellular porous materials at high temperatures. *Cellular and Porous Materials: Thermal Properties Simulation and Prediction*, 165–198. <https://doi.org/10.1002/9783527621408.ch6>
- [66] Fuqiang, W., Zhennan, G., Jianyu, T., Lanxin, M., Zhenyu, Y., & Heping, T. (2016). Transient thermal performance response characteristics of porous-medium receiver heated by multi-dish concentrator. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 75, 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.icheat-masstransfer.2016.03.028>
- [67] Shi, X., Song, J., Cheng, Z., Liang, H., Dong, Y., Wang, F., & Zhang, W. (2023). Radiative intensity regulation to match energy conversion on demand in solar methane dry reforming to improve solar to fuel conversion efficiency. *Renewable Energy*, 207, 436–446. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.03.024>
- [68] Fuqiang, W., Ziming, C., Jianyu, T., Jiaqi, Z., Yu, L., & Linhua, L. (2016). Energy storage efficiency analyses of CO₂ reforming of methane in metal foam solar thermochemical reactor. *Applied Thermal Engineering*, 111, 1091–1100. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.10.025>
- [69] Amiri, A., & Vafai, K. (1994). Analysis of dispersion effects and non-thermal equilibrium, non-Darcian, variable porosity incompressible flow through porous media. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 37(6), 939–954. [https://doi.org/10.1016/0017-9310\(94\)90219-4](https://doi.org/10.1016/0017-9310(94)90219-4)
- [70] Modest, M. F. (2013). *Radiative heat transfer*. Academic Press.
- [71] Chen, X., Xia, X., Meng, X., & Dong, X. (2015). Thermal performance analysis on a volumetric solar receiver with double-layer ceramic foam. *Energy Conversion and Management*, 97, 282–289. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2015.03.066>
- [72] Malek, M., Izem, N., Mohamed, M. S., Seaid, M., & Wakrim, M. (2020). Numerical solution of Rosseland model for transient thermal radiation in non-grey optically thick media using enriched basis functions. *Mathematics and Computers in Simulation*, 180, 258–275. <https://doi.org/10.1016/j.matcom.2020.08.024>
- [73] Dombrovsky, L. A. (2008). P1 approximation of spherical harmonics method [Dataset]. <https://doi.org/10.1615/thermopedia.000129>

- [74] Barreto, G., Canhoto, P., & Collares-Pereira, M. (2019). Three-dimensional CFD modelling and thermal performance analysis of porous volumetric receivers coupled to solar concentration systems. *Applied Energy*, 252, 113433. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2019.113433>
- [75] Avila-Marin, A. L., Caliot, C., De Lara, M. A., Fernandez-Reche, J., Montes, M. J., & Martinez-Tarifa, A. (2018). Homogeneous equivalent model coupled with P1-approximation for dense wire meshes volumetric air receivers. *Renewable Energy*, 135, 908–919. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.12.061>
- [76] Wang, P., Liu, D., Xu, C., Xia, L., & Zhou, L. (2016). A unified heat transfer model in a pressurized volumetric solar receivers. *Renewable Energy*, 99, 663–672. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2016.07.030>
- [77] Yang, Y., Yang, W., Ma, X., Tang, X., & Cao, X. E. (2023). Performance improvement of a solar volumetric reactor with passive thermal management under different solar radiation conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 48(53), 20193–20207. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2023.02.102>
- [78] Xu, J., & Froment, G. F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*, 35(1), 88–96. <https://doi.org/10.1002/aic.690350109>
- [79] Kunz, L., Maier, L., Tischer, S., & Deutschmann, O. (2011). Modeling the rate of heterogeneous reactions. *Modeling and Simulation of Heterogeneous Catalytic Reactions: From the Molecular Process to the Technical System*, 113–148. <https://doi.org/10.1002/9783527639878.ch4>
- [80] Navalho, J. E., Pereira, J. M., Ervilha, A. R., & Pereira, J. C. (2013). Uncertainty quantification in the catalytic partial oxidation of methane. *Combustion Theory and Modelling*, 17(6), 1067–1095. <https://doi.org/10.1080/13647830.2013.826823>
- [81] Karakaya, C., Maier, L., & Deutschmann, O. (2016). Surface Reaction Kinetics of the Oxidation and Reforming of CH₄ over Rh/Al₂O₃ Catalysts. *International Journal of Chemical Kinetics*, 48(3), 144–160. <https://doi.org/10.1002/kin.20980>
- [82] Navalho, J. E. P., Pereira, J. M. C., & Pereira, J. C. F. (2017). Multiscale modeling of methane catalytic partial oxidation: From the mesopore to the full-scale reactor operation. *AIChE Journal*, 64(2), 578–594. <https://doi.org/10.1002/aic.15945>
- [83] Chen, X., Wang, F., Han, Y., Yu, R., & Cheng, Z. (2018). Thermochemical storage analysis of the dry reforming of methane in foam solar reactor. *Energy Conversion and Management*, 158, 489–498. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.12.066>

- [84] Siavashi, M., Hosseini, F., & Bahrami, H. R. T. (2021). A new design with preheating and layered porous ceramic for hydrogen production through methane steam reforming process. *Energy*, 231, 120952. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120952>
- [85] Fuqiang, W., Jianyu, T., Huijian, J., & Yu, L. (2015). Thermochemical performance analysis of solar driven CO₂ methane reforming. *Energy*, 91, 645–654. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.08.080>
- [86] Wang, F., Tan, J., & Wang, Z. (2014). Heat transfer analysis of porous media receiver with different transport and thermophysical models using mixture as feeding gas. *Energy Conversion and Management*, 83, 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.03.068>
- [87] Yao, J., Zheng, H., Bai, P., Liang, W., Zhang, Z., Li, T., & Xie, T. (2023). Design and optimization of solar-dish volumetric reactor for methane dry reforming process with three-dimensional optics-CFD method. *Energy Conversion and Management*, 277, 116663. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.116663>
- [88] Dou, P., Yang, W., Tang, X., Ma, X., & Li, J. (2023). Topology optimization of catalyst bed structure for a solar steam methane reforming reactor aiming at improved conversion efficiency and hydrogen yield. *Chemical Engineering Science*, 281, 119200. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2023.119200>
- [89] Lee, B., Yun, S., Kim, S., Heo, J., Kim, Y., Lee, S., & Lim, H. (2018). CO₂ reforming of methane for H₂ production in a membrane reactor as CO₂ utilization: Computational fluid dynamics studies with a reactor geometry. *International Journal of Hydrogen Energy*, 44(4), 2298–2311. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.09.184>
- [90] Navalho, J. E., & Pereira, J. C. (2023). Investigating the impact of modeling assumptions and closure models on the steady-state prediction of solar-driven methane steam reforming in a porous reactor. *Energy Conversion and Management*, 295, 117577. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117577>
- [91] A. Yew, Brown University Mathematics APMA 0160 Lecture Notes: Numerical Differentiation: Finite Differences, 02 2011, [online] <https://www.dam.brown.edu/people/alcyew/handouts/numdiff.pdf>.
- [92] Simcenter STAR-CCM+ CFD software. Siemens Digital Industries Software. <https://plm.sw.siemens.com/en-US/simcenter/fluids-thermal-simulation/star-ccm/>
- [93] Open-source chemical kinetics, thermodynamics, and transport — Cantera. <https://cantera.org/>
- [94] Chen, X., Xia, X., Sun, C., & Yan, X. (2017). Transient thermal analysis of the coupled radiative and convective heat transfer in a porous filled tube exchanger at high temperatures. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 108, 2472–2480. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.01.089>
- [95] Hosseini, F., & Siavashi, M. (2021). Optimization of SMR process for syngas production through a solar-assisted thermo-chemical reactor with a multi-layered porous core. *Solar Energy*, 230, 208–221. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.10.026>

[96] Edouard, D., Lacroix, M., Pham, C., Mbodji, M., & Pham-Huu, C. (2008). Experimental measurements and multiphase flow models in solid SiC foam beds. *AIChE Journal*, 54(11), 2823–2832. <https://doi.org/10.1002/aic.11594>



