

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RUAN SANT'ANA GUILLEN

ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E
CARBONO SÓLIDO USANDO A REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO METANO

São Carlos – SP

2024

RUAN SANT'ANA GUILLEN

ESTUDO COMPARATIVO DOS MÉTODOS DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO E
CARBONO SÓLIDO USANDO A REAÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO METANO

Trabalho de conclusão de curso
apresentada ao Departamento de
Engenharia Química da Universidade
Federal de São Carlos, para obtenção
do título de bacharel em Engenharia
Química.

Orientador: Prof. Dr. João Batista
Oliveira dos Santos

SÃO CARLOS-SP

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia

Folha de aprovação

Assinatura dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Trabalho de Conclusão de Curso de bacharel em Engenharia Química do candidato Ruan Sant'Ana Guillen, realizada em 22/01/2024:

Orientador: Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos
Departamento de Engenharia Química / UFSCar

Convidado: Eng. Químico Henrique Carvalhais Milanezi
Departamento de Engenharia Química / UFSCar

Prof. Da Disciplina: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta Gonzalez
Departamento de Engenharia Química / UFSCar

AGRADECIMENTOS

Inicialmente agradeço aos meus pais por todo apoio e suporte que me proporcionaram, não só ao longo da graduação, mas da minha vida como um todo.

Ao meu orientador, Prof. Dr. João Batista Oliveira dos Santos, por todos os ensinamentos e conselhos ao longo da iniciação científica e deste trabalho de conclusão de curso.

Ao estágio realizado na Rhodia Brasil, em especial ao Vitor Coan, por me mostrar na prática como é ser um engenheiro químico no “mundo real”, me ajudando a consolidar todos os conhecimentos adquiridos ao longo da graduação.

Aos amigos e colegas que fizeram parte desta jornada.

RESUMO

Atualmente, uma das principais rotas para obtenção de hidrogênio é a reforma a vapor do metano, sabe-se que a demanda global de hidrogênio se intensificou nos últimos anos, sendo um potencial candidato ao futuro energético limpo e sustentável, no entanto, é necessário atentar-se às emissões de gases poluentes para a atmosfera, nesse aspecto, a reforma a vapor do metano se mostra desfavorável, emitindo poluentes gasosos em quantidades significativas. A decomposição térmica do metano (DTM) é um processo que ocorre em altas temperaturas, com ou sem a presença de catalisador, formando apenas hidrogênio e carbono sólido. Recentemente, a DTM vem sendo estudada por diversos autores como alternativa para a produção de hidrogênio livre de emissões de gases poluentes como CO₂. Além do H₂, o carbono gerado possui aplicações comerciais, sendo um produto de valor agregado da reação. Variando as condições de processo, pode-se obter diferentes tipos de carbono, com purezas e conformações distintas, dentre os mais valiosos, estão as nano fibras de carbono. Neste trabalho foi realizado um levantamento bibliográfico dos métodos existentes para a realização da decomposição térmica do metano. Um processo térmico e homogêneo foi simulado no Aspen Plus, considerando uma produção diária de 2,5 toneladas de hidrogênio e 8,4 toneladas de carbono sólido, os principais equipamentos do processo são um reator, um ciclone, uma coluna de separação do tipo PSA e um filtro. Foi realizado uma análise de sensibilidade variando a pressão e temperatura do reator, os resultados mostraram que aumentando a temperatura e diminuindo a pressão, a conversão do metano aumenta. Após a simulação foi realizado uma análise econômica, o CAPEX para o processo simulado é de US\$ 3.163.801,00 e o OPEX é de US\$ 6.934.660,00 por ano, enquanto a venda dos produtos gerados é de US\$ 19.564.000,00 por ano. Após a análise o processo se mostrou viável do ponto de vista econômico.

Palavras-chave: Metano; Hidrogênio; Carbono Sólido; Decomposição Térmica; Aspen Plus; Simulação.

ABSTRACT

Currently, one of the main routes for obtaining hydrogen is the steam reforming of methane, it is known that the global demand for hydrogen has intensified in recent years, being a potential candidate for the clean and sustainable energy future, however, It is necessary to pay attention to the emissions of polluting gases into the atmosphere, in this aspect, the steam reforming of methane is unfavorable, emitting gaseous pollutants in significant quantities. The thermal decomposition of methane (TDM) is a process that occurs at high temperatures, with or without the presence of a catalyst, forming only hydrogen and solid carbon. Recently, TDM has been studied by several authors as an alternative for producing hydrogen free from emissions of polluting gases such as CO₂. In addition to H₂, the carbon generated has commercial applications, being a value-added product of the reaction. By varying the process conditions, different types of carbon can be obtained, with different purities and conformations. Among the most valuable are carbon nano fibers. In this work, a bibliographical survey of existing methods for carrying out the thermal decomposition of methane was carried out. A thermal and homogeneous process was simulated in Aspen Plus, considering a daily production of 2.5 tons of hydrogen and 8.4 tons of solid carbon, the main process equipment is a reactor, a cyclone, a PSA-type separation column and a filter. A sensitivity analysis was carried out by varying the pressure and temperature of the reactor, the results showed that by increasing the temperature and decreasing the pressure, methane conversion increases. After the simulation, an economic analysis was carried out, the CAPEX for the simulated process is US\$ 3,163,801.00 and the OPEX is US\$ 6,934,660.00 per year, while the sale of the products generated is US\$ 19,564,000.00 per year. After analysis, the process proved to be viable from an economic point of view.

Keywords: Methane; Hydrogen; Solid Carbon; Thermal Decomposition; Aspen Plus; Simulation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Emissão de CO ₂ mundial para diferentes setores.....	11
Figura 2 - Emissão de CO ₂ no Brasil para diferentes setores.....	12
Figura 3 - Produção de Gás Natural em 2022.....	15
Figura 4 - Evolução do preço do GN.	16
Figura 5 - Rotas de produtos, usos e modos de estocagem do hidrogênio.	18
Figura 6 - Representação esquemática da eletrólise da água.	20
Figura 7. Formas Alotrópicas do Carbono.	23
Figura 8 - Distribuição Regional da Produção de Negro de Fumo.	25
Figura 9 - Diagrama de entalpia para as etapas da decomposição térmica do metano.	27
Figura 10 - Reator de Leito Fluidizado para a DTM.	30
Figura 11 - Reator de Leito Empacotado com Metal Líquido.....	31
Figura 12 - Processo de DTM em um Reator Tubular.....	32
Figura 13 - Exemplo de um Reator de plasma para DTM.....	34
Figura 14 - Reator solar para craqueamento de metano projetado pelo laboratório PROMES-CNRS.....	36
Figura 15 - Diagrama de blocos para o processo de DTM.....	39
Figura 16 - Fluxograma da simulação no Aspen Plus.	40
Figura 17 - Conversão do metano em função da temperatura de reação.....	43
Figura 18 - Conversão em função da pressão.....	44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Comparação entre os poderes caloríficos de diversos combustíveis.	17
Tabela 2 - Preços para diferentes tipos de carbono	25
Tabela 3 - Componentes inseridos no Aspen Plus	38
Tabela 4 - Corrente de Alimentação de Metano	40
Tabela 5 - Especificações dos misturadores	41
Tabela 6 - Especificação do Reator	41
Tabela 7 - Especificação do Ciclone.....	41
Tabela 8 - Especificação da coluna de separação	42
Tabela 9 - Especificação do Filtro.....	42
Tabela 10 - Especificação dos trocadores de calor	42
Tabela 11 - Resultados do Reator de Gibbs	44
Tabela 12- Resultados do Ciclone.....	45
Tabela 13 - Resultados da Coluna de Separação	45
Tabela 14 - Resultados do Filtro.....	46
Tabela 15 - Balanço energético dos trocadores e do reator	47
Tabela 16 - Classes e níveis de acurácia definidos pela AACE.....	49
Tabela 17 - Histórico do CEPCI.....	50
Tabela 18 - Fatores de escala para equipamentos industriais	51
Tabela 19 - Valores tipos para o fator de Lang	53
Tabela 20 - CAPEX para cada equipamento da DTM.	54
Tabela 21 - Capex para cada trocador de calor da DTM.....	54
Tabela 22 - OPEX para o processo de DTM simulado	55

SUMÁRIO

1.	Introdução	11
2.	Objetivo.....	14
3.	Revisão Bibliográfica.....	15
3.1.	Metano.....	15
3.2.	Hidrogênio	16
3.2.1.	Hidrogênio Cinza	18
3.2.2.	Hidrogênio Azul	19
3.2.3.	Hidrogênio Verde.....	20
3.2.4.	Hidrogênio Turquesa	21
3.3.	Carbono Sólido.....	22
3.4.	Decomposição Térmica do Metano.....	26
3.2.5.	Reação	26
3.2.6.	Métodos para a Decomposição Térmica do Metano	28
4.	Metodologia	37
4.1.	Especificação dos componentes.....	38
4.2.	Especificação do modelo termodinâmico.....	38
4.3.	Construção do fluxograma da simulação	39
4.4.	Especificação da Corrente de Alimentação	40
4.5.	Especificação dos Equipamentos	41
5.	Resultado e Discussão.....	43
5.1.	Reator.....	43
5.2.	Ciclone.....	44
5.3.	Coluna de Separação.....	45
5.4.	Filtro.....	46
5.5.	Trocadores de Calor.....	46

5.6. Discussão dos resultados	47
6. Análise Econômica.....	49
6.1. Níveis de Acurácia.....	49
6.2. Correção Temporal de Custos	50
6.3. Correlações Disponíveis na Literatura	52
6.3.1. Correlação de CORRIPIO	52
6.3.2. Correlação CAPCOST	52
6.3.3. Correlação de GUTHRIE	53
6.4. Análise econômica do processo simulado	53
6.3.4. CAPEX	54
6.5. OPEX.....	55
7. Conclusão	56
8. Referências.....	57

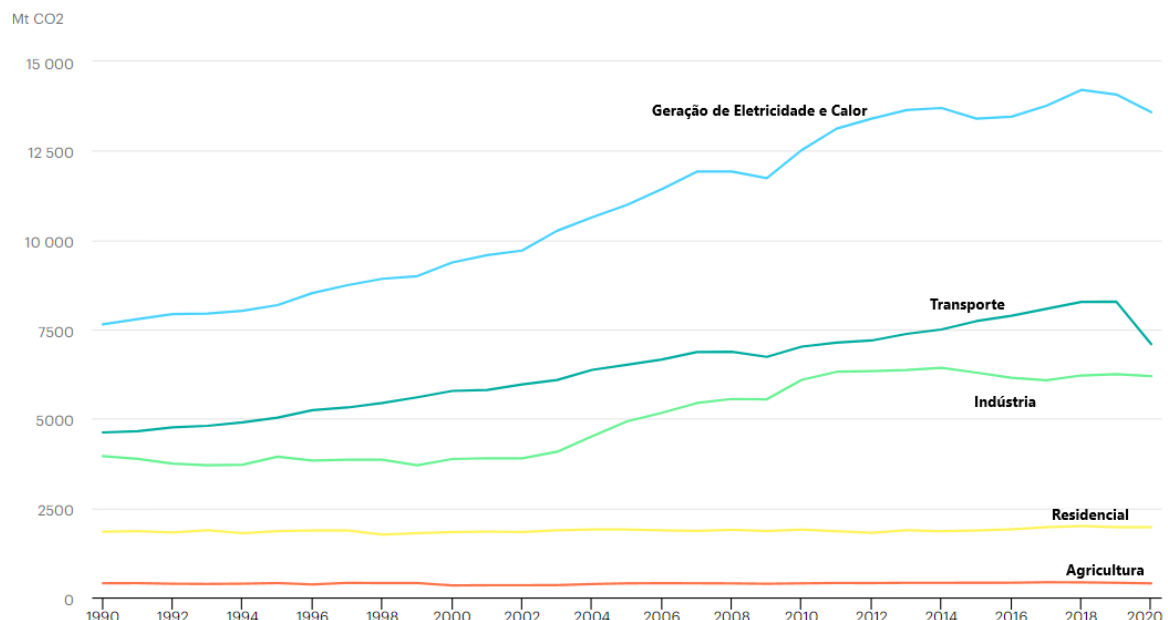
1. Introdução

Atualmente, o mundo vive em um contexto energético na qual o principal obstáculo se alinha em como atender o aumento da demanda energética e concomitantemente reduzir as emissões de gases poluentes, como o Dióxido de Carbono (CO₂). (IEA, 2023)

Neste contexto, em meados de 2015, surge o Acordo de Paris, um compromisso assinado por 195 países para reduzir as emissões de gases do efeito estufa através do desenvolvimento sustentável de tecnologias e processos alternativos para minimizar as emissões destes gases. O principal objetivo deste acordo é limitar o aumento de temperatura global em valores abaixo de 2°C acima dos níveis pré-industrial, com o foco central em limitá-lo a 1,5 °C. (OLIVEIRA, 2022).

Segundo dados da International Energy Agency (IEA), o setor que mais emite CO₂ para a atmosfera é o de geração de eletricidade, seguido pelo setor de transporte e industrial. A Figura 1 apresenta o crescimento das emissões de CO₂ ao passar do tempo para diferentes setores.

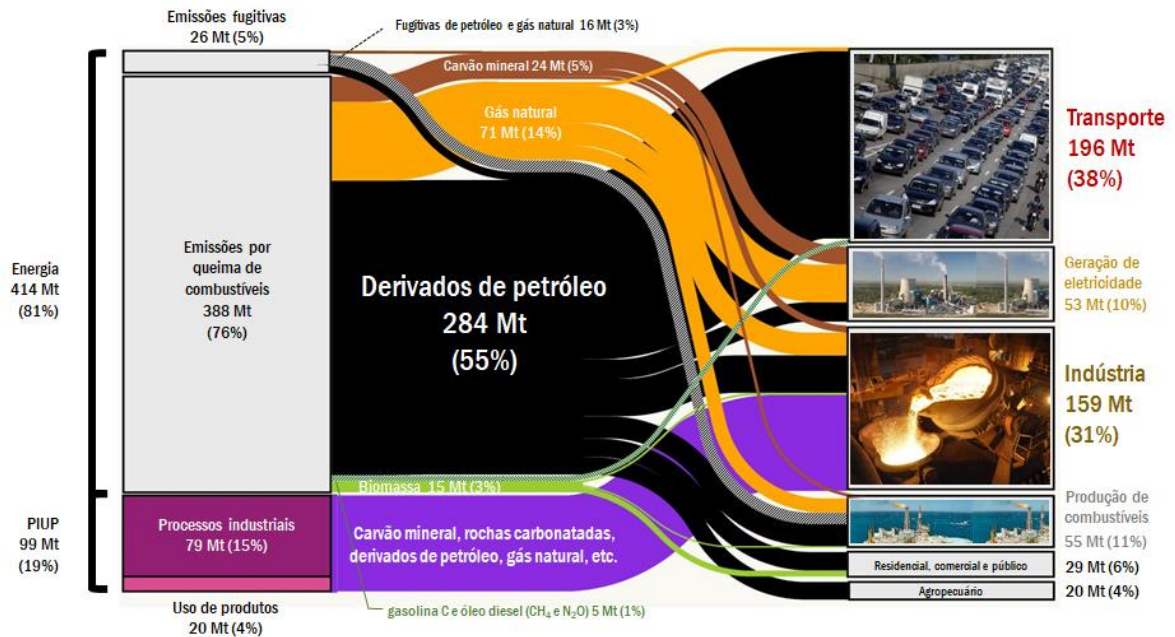
Figura 1 - Emissão de CO₂ mundial para diferentes setores.



Fonte: Adaptado de IEA (2022)

No contexto nacional, a matriz energética brasileira é composta majoritariamente por hidrelétricas, o que torna a principal fonte de emissão de CO₂ o setor de transporte, segundo dados do Instituto de Energia e Meio Ambiente (IEMA). A Figura 2 ilustra a distribuição de emissão de CO₂ para diferentes setores no Brasil.

Figura 2 - Emissão de CO₂ no Brasil para diferentes setores.



Fonte: BARCELLOS (2020)

Conforme pode-se analisar, a queima de combustíveis fósseis para geração de eletricidade e para a movimentação de veículos automotores são os maiores emissores de CO₂ no Brasil e no mundo, neste escopo envolvendo alternativas sustentáveis o hidrogênio se mostra um potencial candidato nesta transição energética livre de emissão de gases do efeito estufa.

No entanto, uma grande parcela da produção atual de hidrogênio (H₂) é baseada na reforma a vapor do gás natural (48%) ou na utilização de outros combustíveis fósseis como óleos pesados, nafta e carvão (48%). A utilização de combustíveis fósseis para a produção de H₂ gera anualmente 500 milhões de toneladas de emissões de CO₂, o que corresponde a cerca de 2% das emissões globais de CO₂ relacionadas com a energia. (KEIPI et al., 2018). Atualmente, os combustíveis fósseis mantêm o seu papel dominante no abastecimento mundial de hidrogênio, uma vez que os custos de produção estão fortemente correlacionados

com os preços dos combustíveis, que ainda são mantidos em níveis aceitáveis (NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017).

Uma das alternativas para a produção de H_2 livre de emissões de CO_2 , é a partir da eletrólise da água utilizando eletricidade de fonte renovável (hidrelétrica, eólica ou solar). No entanto, esta tecnologia ainda se torna inviável em relações aos custos operacionais e ao custo da eletricidade renovável, prevê-se que a produção de hidrogênio eletrolítico permaneça em escala pequena de produção nas próximas décadas. (KEIPI et al., 2018).

A decomposição térmica do metano (DTM) tem grande potencial na produção de hidrogênio, eliminando as emissões de CO_2 (YOUNAS, 2022). A produção de hidrogênio via DTM ocorre em altas temperaturas, por volta de 800 a 1200°C, por se tratar de um processo endotérmico, é necessário o fornecimento de calor, podendo ter sua origem através de plasma, radiação solar e eletricidade, sua reação pode ser conduzida sem catalisador, com catalisadores metálicos ou catalisadores de carbono. (DUNKER et al., 2006).

Além da produção de H_2 , a decomposição térmica do metano produz carbono sólido, assim a viabilidade da implementação da DTM, em termos econômicos, depende diretamente do preço de venda do carbono gerado, que por sua vez depende das propriedades do carbono obtido. A qualidade do carbono produzido a partir da DTM varia, em grande parte, modificando as condições de operação e do tipo de catalisador utilizado. (PINILLA et al., 2007).

2. Objetivo

Este trabalho tem como objetivo analisar o processo de decomposição do metano para produzir hidrogênio e carbono. O processo será implementado no simulador Aspen Plus e em seguida será realizada uma análise econômica do processo.

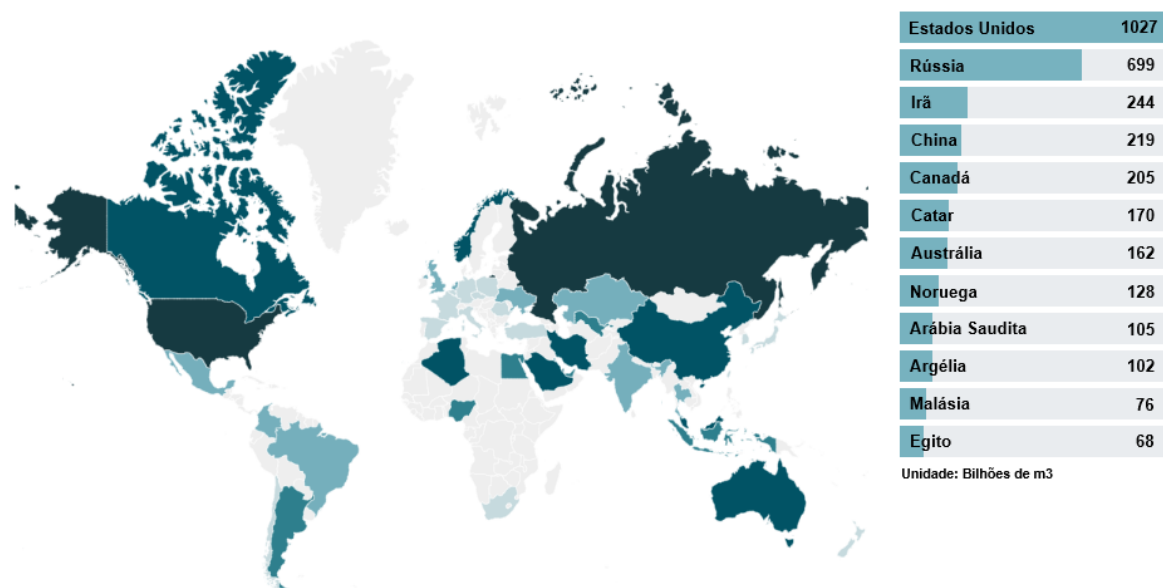
3. Revisão Bibliográfica

3.1. Metano

O metano (CH₄) é um gás incolor e inodoro, composta por 4 moléculas de hidrogênio e um carbono central, sendo o mais simples dos hidrocarbonetos, possui pouca solubilidade em água e quando adicionado ao ar se transforma em mistura com alto poder de inflamabilidade (LUNDEGARD, 1964).

A principal fonte de metano atualmente é o Gás Natural (GN), o CH₄ é o componente primário do GN, representando aproximadamente 70-90% de sua composição. Tem sido amplamente utilizado há muitas décadas em ambientes industriais, de transporte e domésticos. O GN é considerado o combustível fóssil mais limpo e é uma fonte segura de energia quando transportado, armazenado e utilizado (FARAMAWY et al., 2016). A Figura 3 mostra a produção mundial de gás natural no ano de 2022.

Figura 3 - Produção de Gás Natural em 2022.



Fonte: Adaptado de Enerdata (2023)

O gás natural é amplamente utilizado para geração de calor e eletricidade. Na indústria petroquímica, é utilizado como matéria-prima, por exemplo, na produção de etileno. Na indústria de fertilizantes, é utilizado para produção de amônia, também pode ser utilizado para a produção de Hidrogênio, enxofre e negro de fumo (FARAMAWY et al., 2016).

Em novembro de 2023, o gás natural foi comercializado por um valor equivalente de 2,96 Dólares por MMBtu, que é a quantidade necessária de gás natural para gerar um milhão de BTU's de energia térmica caso seja queimado. A Figura 4 ilustra a tendencia de preço ao longo dos últimos anos.

Figura 4 - Evolução do preço do GN.



Fonte: Adaptado de Trading ECONOMICS (2023).

3.2. Hidrogênio

O hidrogênio pode ser associado com a eletricidade, sendo ele um transmissor de energia secundário, na qual pode-se ser usado para converter, armazenar e liberar energia de diferentes formas. Com o crescimento da produção de eletricidade a partir de fontes renováveis diversas, como a energia eólica e solar, o hidrogênio está se tornando alvo de discussões e estudos como sendo uma interessante opção de armazenamento de energia a longo prazo. Atualmente, o hidrogênio é utilizado em diversas aplicações industriais, tais como a produção de aço, amoníaco e metanol e, nos últimos anos, a procura de hidrogênio tem aumentado continuamente (AJANOVIC et al., 2022).

Vale ressaltar que a quantidade de energia produzida por unidade de massa durante a combustão do hidrogênio é superior aos combustíveis frequentemente

utilizados atualmente. A Tabela 1 mostra um comparativo entre as propriedades dos combustíveis comumente utilizados.

Tabela 1 - Comparação entre os poderes caloríficos de diversos combustíveis.

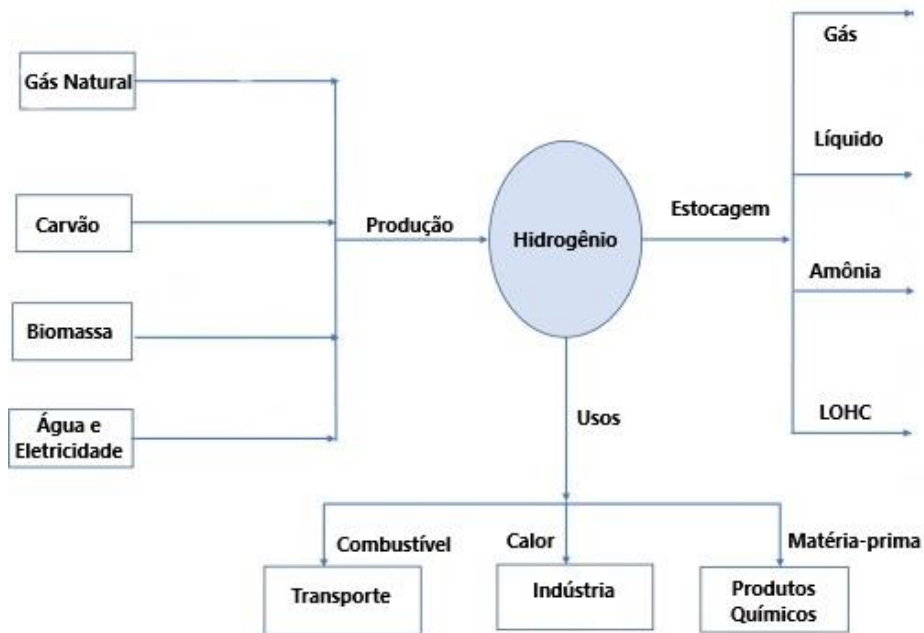
Combustível	Estado físico na temperatura e pressão ambiente	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)
Hidrogênio	Gás	141,9	119,9
Metano	Gás	55,5	50
Etano	Gás	51,9	47,8
Gasolina	Líquido	47,5	44,5
Diesel	Líquido	44,8	42,5
Metanol	Líquido	20	18,1
Etanol	Líquido	29,7	26,8

Fonte: Adaptado de NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017

O poder calorífico inferior quantifica a energia mínima liberada durante a combustão quando os produtos são resfriados a temperatura ambiente, para este caso a água gerada no processo de combustão quando resfriada até a temperatura ambiente permanece no estado gasoso armazenando energia. Já o poder calorífico superior, é aquele que representa a máxima energia liberada pela combustão, neste caso a água gerada se condensa quando resfriada à temperatura ambiente, liberando energia (FERRARINI et al., 2015).

Ao contrário dos combustíveis derivados de petróleo, o hidrogênio não é encontrado na natureza na sua forma elementar, porém, esta molécula faz parte da composição química de diversas substâncias orgânicas como proteínas e carboidratos. O hidrogênio, pode ser produzido a partir de qualquer fonte de energia primária, conforme ilustrado na Figura 5, e depois utilizado como combustível para combustão direta num motor de combustão interna ou numa célula a combustível, produzindo apenas água como subproduto. Como sendo o único combustível livre de carbono e possuindo o maior conteúdo energético em comparação com qualquer combustível conhecido, o hidrogênio é globalmente aceito como uma forma secundária ambientalmente promissora de energia renovável, alternativa aos atuais combustíveis fósseis (NIKOLAIDIS e POULLIKKAS, 2017).

Figura 5 - Rotas de produtos, usos e modos de estocagem do hidrogênio.



Fonte: Adaptado de Rasul et al. 2022

Existem diferentes tipos de processos e de energia utilizada para a produção de H₂, com isso os custos associados a venda do hidrogênio e as emissões de gases do efeito estufa pode ser muito diferentes. Esta é a razão pela qual as tecnologias de geração de hidrogênio são frequentemente classificadas com base em um código de cores, sendo as principais, cinza, azul, verde e turquesa. Essa classificação de cores é comumente utilizada em países da Europa, como a Alemanha, no entanto houve popularização do uso de “cores” para definir a origem do hidrogênio. (CHIAPPINI, 2023)

3.2.1. Hidrogênio Cinza

Dentre as classificações de hidrogênio, o cinza é o maior representante quando se trata de volume de produção. Sua produção ocorre majoritariamente pela reforma a vapor do gás natural, descrito pelas equações 1 e 2.



As reações normalmente acontecem em temperaturas que variam de 800 a 1000 °C e pressão de 14 a 20 atm, com catalisadores a base de níquel. De acordo com a reação global, o processo é altamente endotérmico, sendo grande parte do calor fornecida pela queima do próprio GN (BARELLI et al, 2008).

A principal desvantagem do hidrogênio cinza está associada com as emissões significativas de CO₂ geradas durante a produção de hidrogênio, que são estimadas em cerca de 830 Mt CO₂ por ano. No entanto, a reforma a vapor do GN sem a captura, utilização e armazenamento de carbono, no longo prazo, tende a se tornar cada vez menos viável do ponto de vista ambiental, em um futuro que o objetivo seja a emissão de baixos teores de carbono (AJANOVIC et al., 2022).

3.2.2. Hidrogênio Azul

O hidrogênio azul é produzido pela mesma rota do H₂ cinza, porém deve ser acoplado ao processo de reforma a vapor do gás natural uma etapa adicional para realizar a captura, utilização e armazenamento de carbono, reduzindo as emissões de gases do efeito estufa. Atualmente não existe uma definição padrão sobre a taxa de captura de CO₂ para que processo seja classificado como H₂ azul, no entanto, grande parte dos estudos citam taxas de captura variando entre 75 e 90% (NOUSSAN et al, 2020).

A adição de um módulo que evita a emissão de CO₂ direto para atmosfera, pode ser considerado uma alternativa para uma transição em relação ao processo de reforma a vapor tradicional, apesar de resultar em emissões mais baixas, a tecnologia ainda está longe de ser neutra para o meio ambiente. Se considerar que todo o aparato para a captura do CO₂ seja utilizando uma fonte de energia renovável, ainda pode ocorrer emissões de metano durante as etapas de transporte e pré-processamento. Levando isso em consideração, o hidrogênio azul reduz apenas pela metade as emissões de gases do efeito estufa em relação ao hidrogênio cinza (AJANOVIC et al., 2022).

Outro ponto importante para o processo de produção de H₂ classificado como azul está associado com seu armazenamento e utilização de forma segura. Embora existam alguns projetos de demonstração envolvendo instalações de captura de CO₂ e armazenamento em reservatórios subterrâneos, os mesmos foram projetados especificamente para o local e o processo existente, sendo exigido um capital elevado

além de altos custos operacionais, principalmente devido aos custos de monitoramento do reservatório para mitigar os riscos potenciais de segurança de vazamento de CO₂ e contaminação de águas subterrâneas (ALI KHAN et al., 2021).

3.2.3. Hidrogênio Verde

O hidrogênio verde é aquele cuja obtenção ocorre pela quebra da molécula de água através a aplicação de eletricidade, processo conhecido como eletrólise. Neste meio de obtenção de H₂ a emissão de CO₂ é nula, caracterizando como a cor verde, simbolizando um processo totalmente sustentáveis, desde que a eletricidade utilizada venha de fontes renováveis. A definição de hidrogênio verde está presente em diversos documentos e artigos, em que consideram a eletrólise da água a via principal para a futura produção de hidrogênio (GAETANO, 2023).

A eletrólise da água é uma tecnologia bem conhecida para a produção de hidrogênio verde. No entanto, globalmente, apenas 4% do hidrogênio (65 milhões de toneladas) pode ser produzido a partir da eletrólise da água devido a questões econômicas (KUMAR e LIM,2022). A equações 3, 4 e 5 mostram o processo reacional e a Figura 6 ilustra de forma esquemática um modulo de eletrólise.

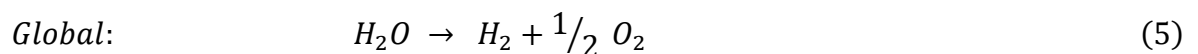
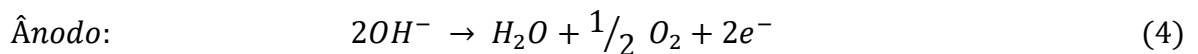
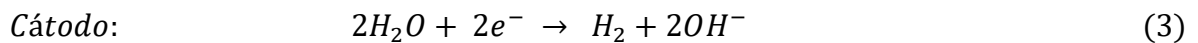
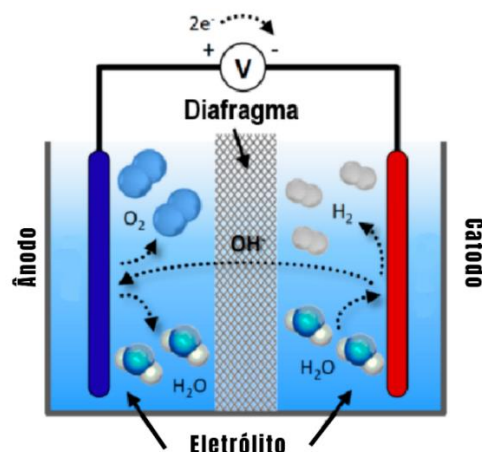


Figura 6 - Representação esquemática da eletrólise da água.



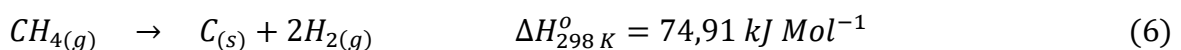
Fonte: Adaptado de RODRÍGUES E AMORES 2020

Embora a eletrólise da água se mostre uma tecnologia promissora para a obtenção de H₂ livre de emissões de gases do efeito estufa, realizar a quebra da molécula de água ainda não é economicamente viável em comparação com as fontes convencionais, devido ao alto custo da energia a ser fornecida ao sistema e baixa eficiência da produção de hidrogênio. Assim, o design dos eletrodos desempenha um papel fundamental na minimização da barreira cinética. Para melhorar a eficiência geral eletrólise, o desenvolvimento de eletro-catalisadores altamente ativos e de baixa resistência à transferência de carga, com baixo custo e menor consumo de energia é a necessidade do momento (PANIGRAY et al., 2022).

Em maio de 2023, empresa europeia thyssenkrupp, apresentou um módulo de eletrólise chamado “scalum” na feira internacional da indústria “World Hydrogen Summit 2023”, realizada em Roterdã, na Holanda. O nome “scalum” é uma homenagem relacionada com a escalabilidade dos módulos, sendo possível conectar vários módulos, alimentando a capacidade de produção de hidrogênio. Este é um dos poucos módulos no mundo capaz de fornecer uma potência de 2,5 gigawatts para a produção de hidrogênio via eletrolise da água (THYSSENKRUPP, 2023).

3.2.4. Hidrogênio Turquesa

O hidrogênio turquesa é aquele produzido pela quebra da molécula do metano através do processo de decomposição térmica do metano, processo também conhecido como pirólise. A pirólise do gás natural é uma reação altamente endotérmica, conforme a equação 6, o que significa que requer energia térmica para converter o metano em hidrogênio e carbono sólido. Sendo um processo endotérmico, é necessário o fornecimento de calor, no entanto, para que o processo seja interessante do ponto de vista ambiental, é importante que a energia seja proveniente de fontes renováveis e limpas, como por exemplo a eólica ou solar (EPE,2022).



A pirólise do gás natural se apresenta como uma alternativa relativamente limpa para a produção de hidrogênio, ao passo que não ocorre a liberação de CO₂ de forma direta e ainda gera o carbono sólido, um subproduto que pode ser comercializado de

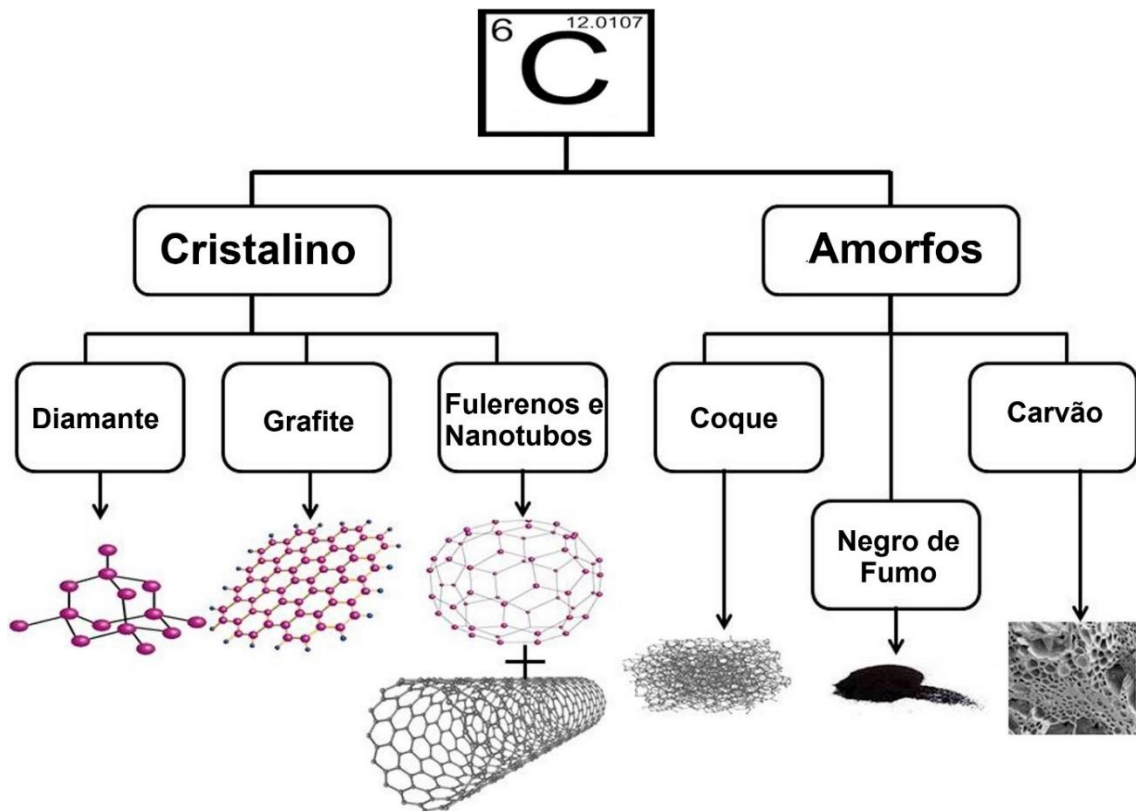
diferentes maneiras, como aditivo para aço, como agente fortalecedor em pneu, grafite, pigmentos e condicionador de solo (STEINBERG, 1999).

A decomposição térmica não catalítica do metano, é realizada em altas temperaturas, normalmente entre 1000 e 2000°C. O carbono formado nesse processo é majoritariamente carbono amorfo e pode ser utilizado como carvão ativado. O emprego de catalisadores melhora o processo de decomposição do metano. Em primeiro lugar, o catalisador reduz a temperatura necessária para a reação variando entre 500 e 950°C, tornando a decomposição catalítica do metano menos exigente em energia. Em segundo lugar, diferentes formas de nanomateriais de carbono podem ser geradas, dependendo do catalisador, bem como das condições operacionais empregadas, aumentando o valor agregado para este subproduto (HADIAN et al., 2023).

3.3. Carbono Sólido

O carbono é um dos elementos químicos mais essenciais e surpreendentes, sendo ele o quarto elemento químico mais abundante no universo em massa e também porque pode existir em inúmeras formas alotrópicas. Além disso, por meio de processos sintéticos, o carbono pode ser produzido em diferentes estruturas, particularmente aquelas na faixa nanométrica (SHAIKJEE e COVILLE, 2012). Normalmente, as alotropias mais comuns do carbono encontrados na natureza são três: carvão, diamante e grafite. Em virtude de sua química, o carbono é classificado em diferentes alótropos dependendo dos arranjos atômicos e do estado de hibridização (DAWHANE, 2018). A Figura 7 ilustra as diferentes formas alotrópicas do carbono.

Figura 7. Formas Alotrópicas do Carbono.



Fonte: Adaptado de DAWHANE 2018.

Dentre as alotropias do carbono, os nanotubos de carbono (NTC) são os mais estudados atualmente e apresentam alto valor comercial. Os nanotubos de carbono são materiais unidimensionais com geometria oca, possuindo alta área superficial e boa condutividade elétrica. Pequenas quantidades desses nanotubos são produzidos toda vez que acendemos um simples palito de fósforo, no entanto, o mesmo se encontra contaminado por outras formas de carbono, contaminação com outras formas de carbono é um dos principais desafios da produção de nanotubos em larga escala. A síntese de NTC está focada principalmente na produção de quantidades consideráveis com contaminação mínima. Outro desafio encontrado na síntese de NTC é na sua produção com características físicas homogênea, ou seja, com mesmo diâmetro e comprimento, no qual requer equipamentos altamente precisos e de qualidade especializada (DAWHANE, 2018).

Os nanotubos de carbono possuem diversas aplicações em diferentes campos de estudos e ainda têm uma vasta gama de aplicações potenciais inexploradas em diversas áreas tecnológicas, como aeroespacial, energia, automóvel. Dentre as

principais utilizações estão na medicina, como meio de transporte na administração de medicamentos ou indústria química, na qual podem ser usados como adsorventes de gases, suportes de catalisadores e sensores químicos (POPOV, 2004).

Outra forma alotrópica do carbono com grande mercado é o Carbon Black, conhecido como negro de fumo. O negro de fumo é um produto presente a vários séculos, suas características físicas consistem em um pó preto e fino de carbono elementar quase puro, possui inúmeras aplicações em uma variedade de produtos comerciais e de consumo, sendo seu maior uso como um aditivo na indústria de polímeros, principalmente em pneus de veículos e produtos automotivos de borracha, mas também é utilizado em outros produtos comuns de uso diário, como tintas, plásticos e revestimentos. Em grande parte, é fabricado por combustão parcial ou decomposição térmica de hidrocarbonetos gasosos ou líquidos, sob condições controladas para produzir uma gama de tipos de negro de fumo, com faixas específicas de propriedades, por exemplo, área superficial, tamanho e estrutura de partícula, condutividade e cor (LONG et al., 2013).

De acordo com a empresa Mordor Intelligence, especializada na realização de pesquisa e análise de tendências de mercado, a economia do negro de fumo foi avaliada em aproximadamente US\$ 22,79 bilhões no ano de 2022. A projeção com base na taxa de crescimento anual composta, é que em 2030 o mercado de negro de fumo atinja o patamar de US\$ 30,15 bilhões. Sabe-se que aproximadamente 70% do negro de fumo produzido mundialmente é utilizada na indústria de borracha para a produção de pneus, o crescimento da indústria automotiva, impulsiona a demanda por negro de fumo (MORDOR INTELLIGENCE, 2023).

DAGLE (2017) realizou um levantamento sobre os valores de mercado para alguns tipos de carbonos que podem ser produzidos a partir da decomposição térmica do metano, a tabela 2 traz estes valores.

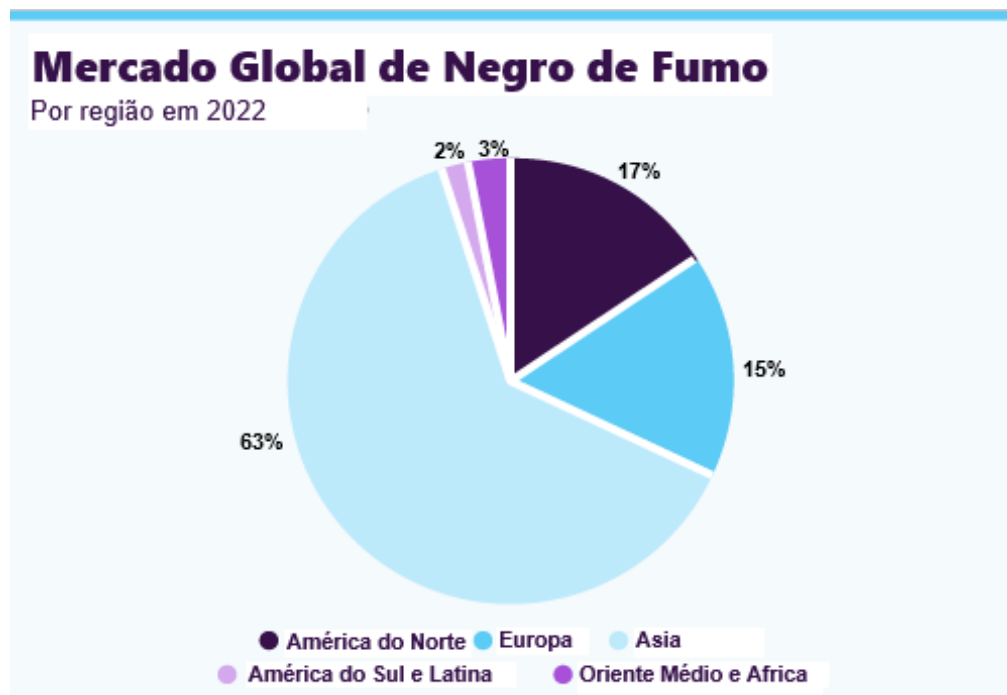
Tabela 2 - Preços para diferentes tipos de carbono

Tipo de Carbono	Tipos de Aplicação	Preço Esperado para o Carbono
Negro de Fumo	Pneus, plásticos, tintas e revestimentos de alta performance	US\$ 0,4 - 4/kg, dependendo dos parâmetros do produto
Grafite	Baterias de lítio	Acima de US\$ 10/kg
Fibra de Carbono	Automóveis, turbinas eólicas, compósitos e materiais têxteis	US\$ 25-113/kg dependendo do produto
Nanotubos de Carbono	Polímeros, materiais eletrônicos	US\$ 0,10 – 600/kg dependendo da aplicação
Coque agulha	Eletrodos de grafite	US\$ 1,5/kg

Fonte: Adaptado de DAGLE, 2017

No que diz respeito às regiões mais produtoras, o continente Asiático lidera a produção mundial de negro de fumo, representando aproximadamente 63% de toda produção mundial, sendo a China responsável pela maior contribuição. Em seguida, encontra-se a América do Norte e Europa, como segunda e terceira maiores produtoras de negro de fumo, respectivamente (GRAND VIEW RESEARCH, 2022). A Figura 8 ilustra a distribuição das regiões produtos de negro de fumo.

Figura 8 - Distribuição Regional da Produção de Negro de Fumo.



Fonte: Adaptado de Grand View Research, 2022.

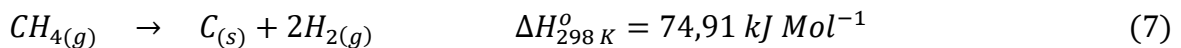
3.4. Decomposição Térmica do Metano

A partir do metano, que é o principal componente do gás natural, é possível realizar sua decomposição térmica, tornando esse processo uma tecnologia interessante para produzir hidrogênio livre de CO₂. Este processo é também chamado de pirólise do metano (LOTT et al., 2023). A pirólise do metano consiste em quebrar as ligações do CH₄ em suas substâncias elementares, ou seja, hidrogênio e carbono. Ao contrário de outras tecnologias que utilizam recursos fósseis, como a gaseificação do carvão ou a reforma do metano a vapor, o maior benefício da pirólise do metano é a produção de hidrogênio isento de CO₂ (SÁNCHEZ-BASTARDO et al., 2020).

Além do hidrogênio, existe a geração de carbono sólido, sendo este o único subproduto resultante da decomposição térmica do metano. O produto de carbono pode ser comercializado, melhorando a viabilidade do processo. O tipo e a qualidade do carbono obtido dependem fortemente das condições de reação e do catalisador aplicado (SÁNCHEZ-BASTARDO et al., 2020).

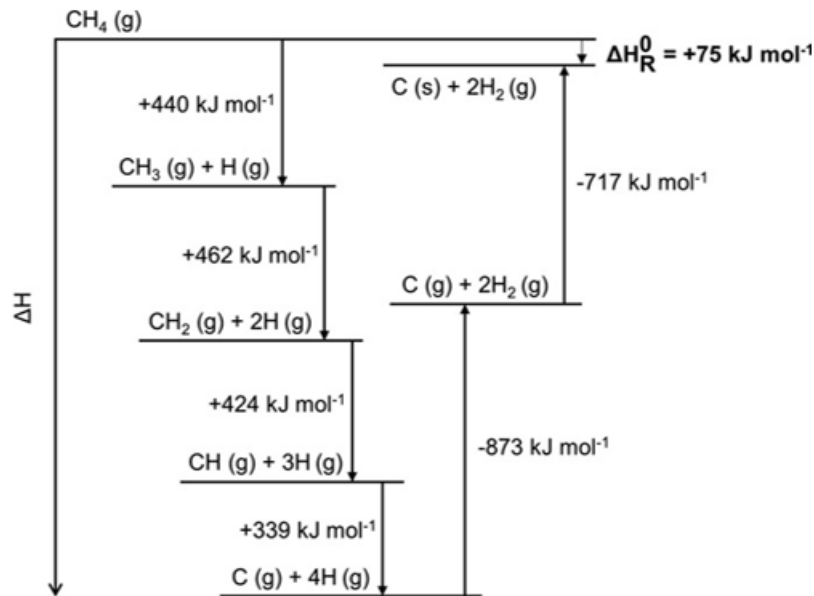
3.2.5. Reação

A pirólise do metano tem sido amplamente estudada desde o início do século XX. No entanto, os primeiros mecanismos de reação foram propostos após a década de 1960. A decomposição térmica do metano, é descrita pela reação global expressa conforme a equação abaixo.



Do ponto de vista termodinâmico, a produção de hidrogênio através da DTM é energeticamente menor quando comparado a outros processos, como o caso da eletrólise da água, sendo de aproximadamente 286 kJ/mol, enquanto que a decomposição térmica é de apenas 75 kJ/mol, vale ressaltar que na DTM é produzido 2 mols de hidrogênio. A Figura 9, ilustra as entalpias de dissociação do metano.

Figura 9 - Diagrama de entalpia para as etapas da decomposição térmica do metano.



Fonte: adaptado de SÁNCHEZ-BASTARDO et al., 2020.

KESSEL (1932), propôs um mecanismo simplificado para a decomposição não catalítica do metano, sendo composto por 5 reações e 7 espécies químicas, a seguir estão as equações para o mecanismo proposto.



Já a decomposição catalítica do metano segue as reações elementares descritas abaixo:



No entanto, os mecanismos anteriormente citados não são unânimes entre os diversos autores, podendo sofrer variações de acordo com as condições de operação, como por exemplo a temperatura.

3.2.6. Métodos para a Decomposição Térmica do Metano

A DTM, pode ser realizado em diferentes tipos de reatores e com diferentes fontes de calor, de um modo geral, pode-se dividir a decomposição térmica do metano em 3 principais tipos de processo, sendo o catalítico, processo de plasma e o processo solar (SÁNCHEZ-BASTARDO et al., 2020). A seguir é realizada uma discussão sobre as características de cada processo.

3.2.6.1. Processo Catalítico

Na decomposição catalítica do metano, é utilizado diferentes tipos de catalisadores com o objetivo de reduzir a temperatura de reação e gerar diferentes estruturas de carbono sólido. Sem a utilização de catalisadores, é necessário realizar a reação em temperaturas superiores a 1000°C para se obter uma conversão aceitável do metano, porém, com o uso de catalisadores, a temperatura se reduz por volta dos 600-1000°C (ABBAS e DAUD, 2009).

Segundo PATLOLLA (2023), a uma temperatura de 700 °C, o metano é decomposto em gás hidrogênio e nanotubos de carbono quando utilizado catalisadores a base de Níquel (Ni), neste caso os nanotubos de carbono foram depositados na superfície de catalisadores. Conforme as partículas de nanotubos de carbono se depositavam sobre catalisador, com o passar do tempo, notou-se a diminuição e conversão da reação, com menos metano sendo convertido em hidrogênio à medida que a reação continuava (Välimäki et al., 2021).

Embora a utilização de processos catalíticos para a decomposição térmica do metano seja vantajosa em alguns aspectos, é necessário levar em conta a desativação do catalisador pela formação de coque na superfície do catalisador, reduzindo ou até mesmo eliminando sua atividade catalítica. Outro aspecto negativo, consiste na separação de catalisadores heterogêneos do carbono sólido formado em sua superfície, uma vez que muitas vezes ocorre a impossibilidade de recuperar o catalisador utilizado. Embora muitos estudos tenham investigado a pirólise catalítica

do metano com o desenvolvimento de novos catalisadores, os pesquisadores ainda estão investigando soluções para limitar a desativação do catalisador ao longo do tempo e a perda de catalisadores (ABBAS e DAUD, 2009).

Algumas tecnologias de pirólise catalítica usam sais metálicos como intermediários. Por exemplo, descobriu-se que a adição de Cloreto de Níquel (NiCl_2) reduz a energia de ativação da reação de pirólise do metano de 143 kJ/mol de H_2 para menos de 106 kJ/mol de H_2 além de diminuir a temperatura da pirólise. O produto de carbono sólido, deixa o reator após formar um composto com o sal metálico, Ni-C. Isso evita que o reator e seus componentes sejam obstruídos por carbono. O Ni-C precisa reagir com ácido clorídrico (HCl) para recuperar o NiCl_2 . Aditivos químicos residuais podem ser encontrados nas partículas de carbono como contaminantes. Portanto, são necessárias etapas adicionais e investigações adicionais para limpar o subproduto de carbono (ERLEBACHER, 2021).

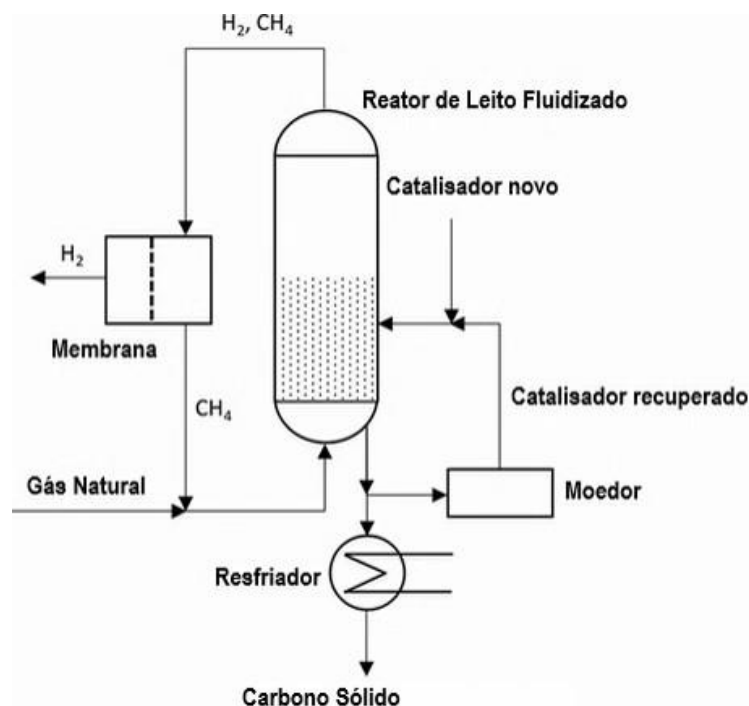
Outra abordagem existente é a utilização de catalisadores não metálicos, como o próprio carbono, apresentando atividade catalítica, porém seu efeito catalítico é menor do que aquele encontrado em catalisadores metálicos. Portanto, a pirólise do metano usando catalisadores não metálicos requer temperaturas relativamente altas (800–1000 °C). Uma investigação do desempenho catalítico de nanopartículas de ferro encapsuladas em carbono para decomposição de metano foi realizada em um reator de leito fixo (KUNDU et al., 2021). Estes catalisadores foram preparados impregnando um suporte de bio-carvão de celulose com uma solução de nitrato de ferro. Além de fornecer sítios ativos para a atividade catalítica, esse processo evita a oxidação atmosférica das nanopartículas de Fe e sua sinterização em altas temperaturas, melhorando assim a estabilidade térmica dos catalisadores (KUNDU et al., 2021).

O processo catalítico pode ser conduzido em diversas tecnologias e modelos de reatores, a seguir estão alguns reatores e suas configurações operacionais:

- **REATOR DE LEITO FLUIDIZADO:** MURADOV et al. (2000) realizaram um estudo com objetivo de desenvolver e comparar diversas configurações de reatores, considerando uma remoção contínua de carbono. Os autores relataram que os reatores de leito fluidizado são os mais promissores para operação em larga escala. Do ponto de vista operacional, a pirólise do metano poderia ser implementada industrialmente usando um reator

catalítico de leito fluidizado contínuo, semelhante a outros processos industriais já existentes. Com a utilização os reatores de leito fluidizado é possível realizar a adição contínua de catalisador novo e ao mesmo tempo remover o catalisador em que houve o depósito de carbono proveniente da decomposição do metano. Embora o subproduto de carbono resultante aumente o tamanho médio das partículas do catalisador, a queda de pressão no reator não aumenta significativamente e o entupimento é evitado devido à remoção constante do catalisador. Os reatores de leito fluidizado também permitem um bom controle de temperatura e uma eficiente transferência de calor e massa entre o catalisador e o gás. A Figura 10 mostra um exemplo de configuração de um reator catalítico de leito fluidizado, operando com carbono como catalisador.

Figura 10 - Reator de Leito Fluidizado para a DTM.

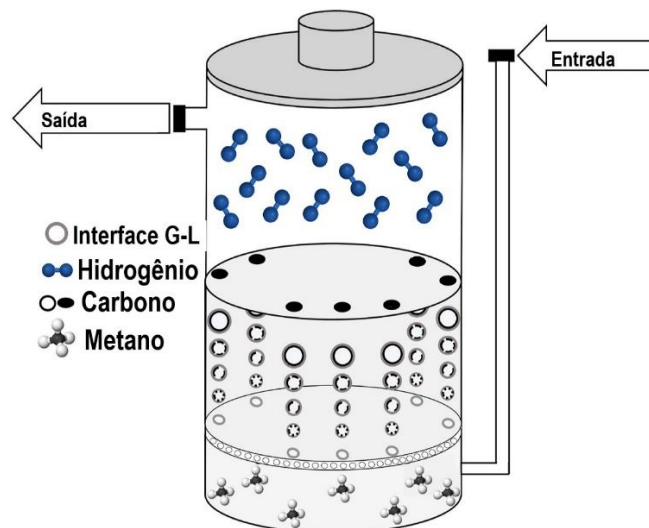


Fonte: Adaptado de SÁNCHEZ-BASTARDO et al. 2020

- **REATOR DE LEITO EMPACOTADO:** O reator de leito empacotado é uma alternativa para promover o contato entre dois fluidos em estados físicos diferentes, em contraste com o leito fluidizado, no leito empacotado o catalisador permanece imóvel ao longo do reator. O leito é geralmente uma coluna, podendo ser horizontal ou vertical, os principais parâmetros de

operação é a temperatura e pressão. Para leitos catalíticos, a regeneração do catalisador é um problema para operação contínua. Se for necessário um catalisador com vida útil curta, poderá ser necessário alternar entre duas colunas para manter a operação contínua (FOUTCH e JOHANNES, 2003). A utilização de metais líquidos como fluido de transferência de calor em um reator empacotado de coluna de bolhas é uma abordagem viável para a decomposição térmica do metano de maneira contínua. Alguns metais líquidos, como estanho, gálio e chumbo são quimicamente estáveis podendo atingir temperaturas acima de 1200°C. O processo consiste na alimentação de gás metano em uma coluna de bolhas de metal líquido, ocorrendo sua decomposição dentro das bolhas formadas, que sobem no reator. As bolhas se abrem na interface superior do metal líquido, liberando o carbono e o hidrogênio produzidos, mas também o gás metano restante e os intermediários gasosos formados (GEIßLER et al., 2016). A Figura 11 ilustra um esquema de reação com metal líquido em uma coluna de leito empacotado.

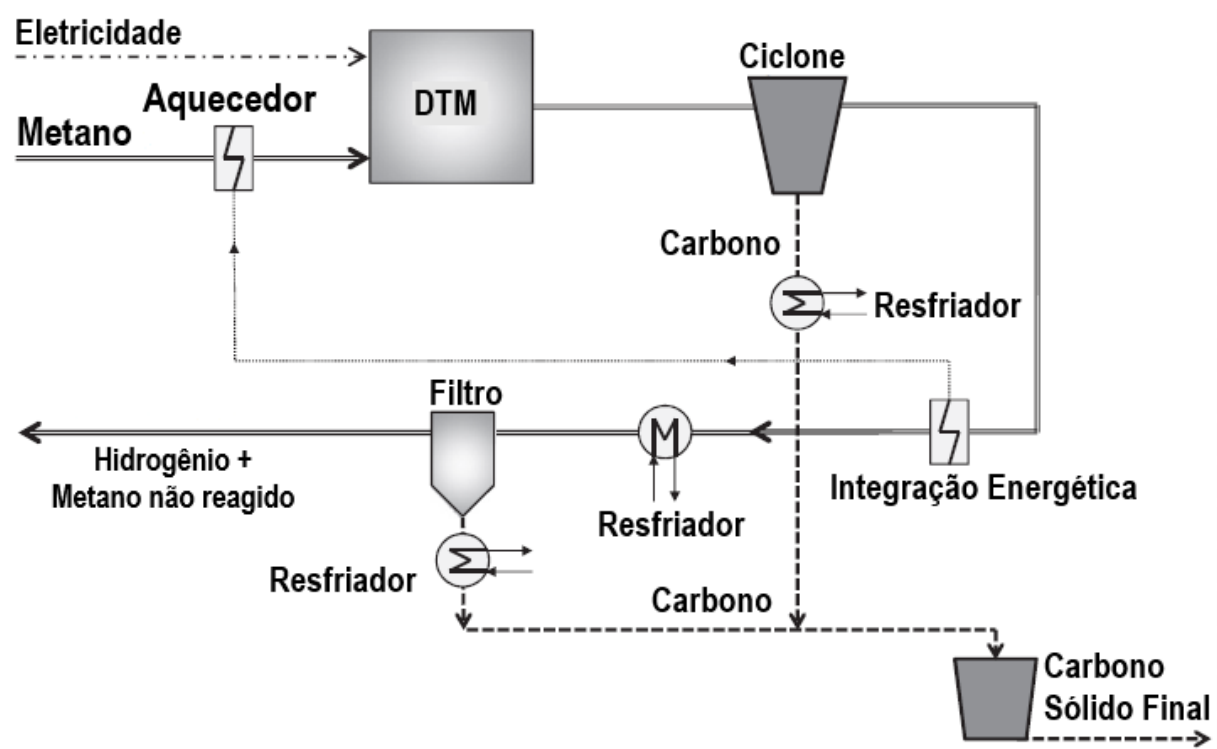
Figura 11 - Reator de Leito Empacotado com Metal Líquido



Fonte: Adaptado de PÉREZ et al. 2021

- REATOR TUBULAR:** Reatores tubulares são uma opção para a realização da DTM não catalítica. Experimentalmente são usados tubos com diâmetro interno de 3 a 6 mm. Nestes reatores, o carbono sólido fica depositado nas paredes do reator após a zona de reação. Os reatores tubulares podem ser potencialmente ampliados para uso em um processo de pirólise de metano em grande escala, embora ainda necessitem de altas temperaturas de reação ($>1000\text{ }^{\circ}\text{C}$) e tratamentos de superfície especiais dentro das paredes do reator para evitar a deposição de carbono sólido na zona de reação (GEIBLER et al, 2016). Pode-se destacar como a principal desvantagem na utilização de reatores tubulares como sendo a deposição de camadas sólidas de carbono nas paredes aquecidas do reator, levando ao bloqueio completo do reator. A remoção destas camadas de carbono tem sido um problema grave, o que tem impedido até agora a aplicação industrial contínua deste processo em grande escala (PATLOLLA et al., 2023). A Figura 12 mostra um diagrama para a DTM em um reator tubular.

Figura 12 - Processo de DTM em um Reator Tubular.



Fonte: Adaptado de KEIPI et al. 2016

3.2.6.2. Processo de Plasma

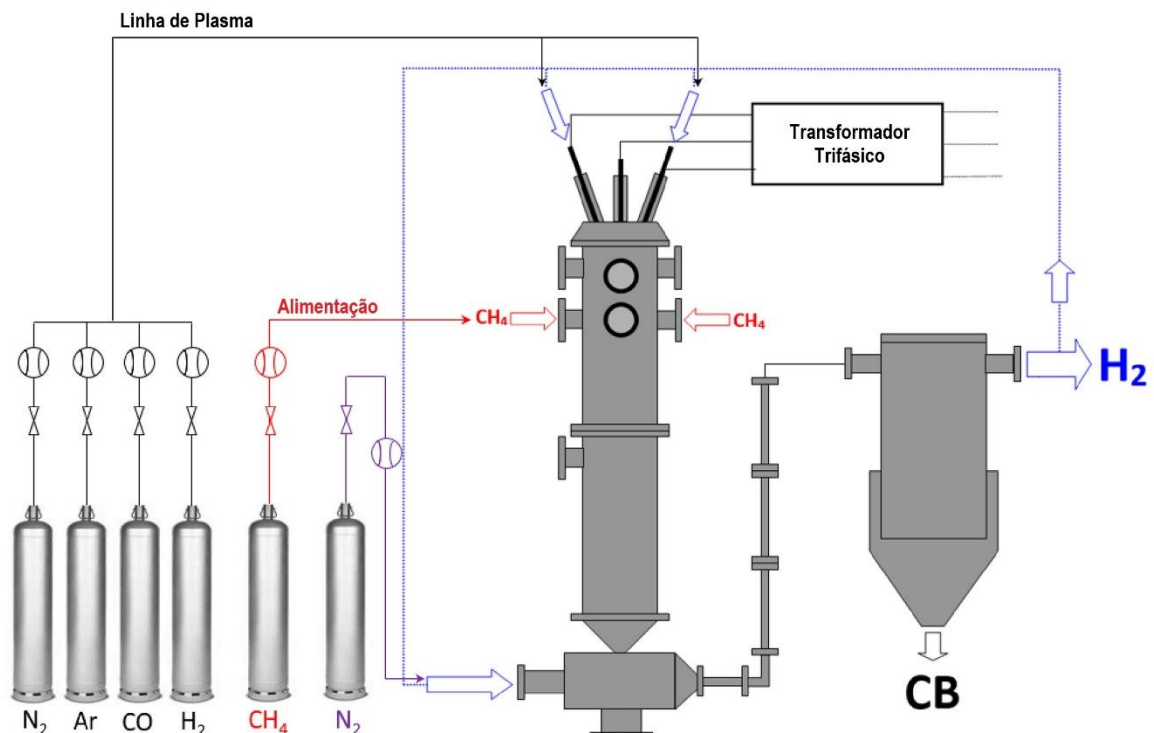
Primeiramente é importante conhecer as características do plasma, essencialmente, o plasma é um gás ionizado, conhecido como sendo o quarto estado da matéria. O plasma é amplamente utilizado em muitos campos científicos e em escala industrial, por exemplo em lâmpadas, na produção de dispositivos eletrônicos, na metalurgia, na síntese química ou na eliminação de resíduos. A diversidade de aplicações do plasma resulta de suas propriedades incomuns. Pode-se destacar a temperatura do plasma, que excede valores que geralmente não são atingidas por outras fontes de calor. Destaca-se, também, que o plasma é caracterizado por uma grande concentração de partículas altamente energéticas e quimicamente ativas (por exemplo, elétrons, íons, radicais, partículas excitadas). Por fim, o plasma pode estar longe do equilíbrio termodinâmico, o que significa que algumas das suas partículas podem ter uma temperatura diferente de outras (FRIDMAN, 2008).

A utilização de plasma como fonte primária de calor permite a conversão de energia elétrica em energia térmica, com maior eficiência quanto maior o tamanho da instalação. Em contraste com os plasmas não térmicos, as taxas de ionização são altas o suficiente para induzir o efeito Joule. Os plasmas térmicos são uma fonte de calor flexível e que pode ser gerado livre de emissões de CO₂ e são particularmente adequados para processos endotérmicos. A comercialização de plasma térmico para processamento de hidrocarbonetos tem sido tentada há mais de 100 anos, começando com uma patente (ROSE, 1920). O processo de decomposição ou degradação de moléculas por plasma térmico segue duas etapas: na primeira, a alta temperatura gerada pelo gás ionizado (plasma) juntamente com a dissociação por impacto de elétrons quebram as ligações químicas das moléculas formando radicais livres extremamente reativos e instáveis que, na segunda etapa, no esfriamento da mistura gasosa, se recombinam espontaneamente formando novas substâncias (KHALAF, 2011).

Os reatores de plasma podem ser divididos em dois grupos, os reatores de plasma térmico e de plasma não térmico. Em reatores de plasma térmico, o gás de alimentação é aquecido a altas temperaturas, geralmente superiores a 2.000°C, por um arco elétrico gerado dentro de uma tocha de plasma, diretamente ou misturando-o com gás de plasma quente (<6.000°C) gerado pela passagem de H₂ através de uma tocha de plasma. As ligações químicas do metano são quebradas por vibração e

excitação térmica. Parte da alimentação recebida é encaminhada para a câmara de reação, onde é misturado em etapas com o gás de alimentação restante. A câmara de reação fornece tempo de residência suficiente para a recombinação de radicais livres e íons formados, gerando os produtos de reação. Em reatores de plasma não térmicos, o gás de alimentação é normalmente aquecido a 700–900°C, passando-o diretamente através de plasma “quente” (1.000–6.000°C) gerado por micro-ondas ou por descarga de arco deslizante, ou plasma “frio” gerado por descarga de barreira dielétrica, feixe de elétrons, descarga pulsada ou descarga corona. Em reatores de plasma não térmicos, a quebra da ligação CH é auxiliada por interações com elétrons de alta energia (alta temperatura). A conversão do metano e a composição do produto de reação dependem do tipo de gerador de plasma utilizado (FROMM, 2023). A Figura 13 mostra um sistema de reator de plasma para a realização da DTM.

Figura 13 - Exemplo de um Reator de plasma para DTM



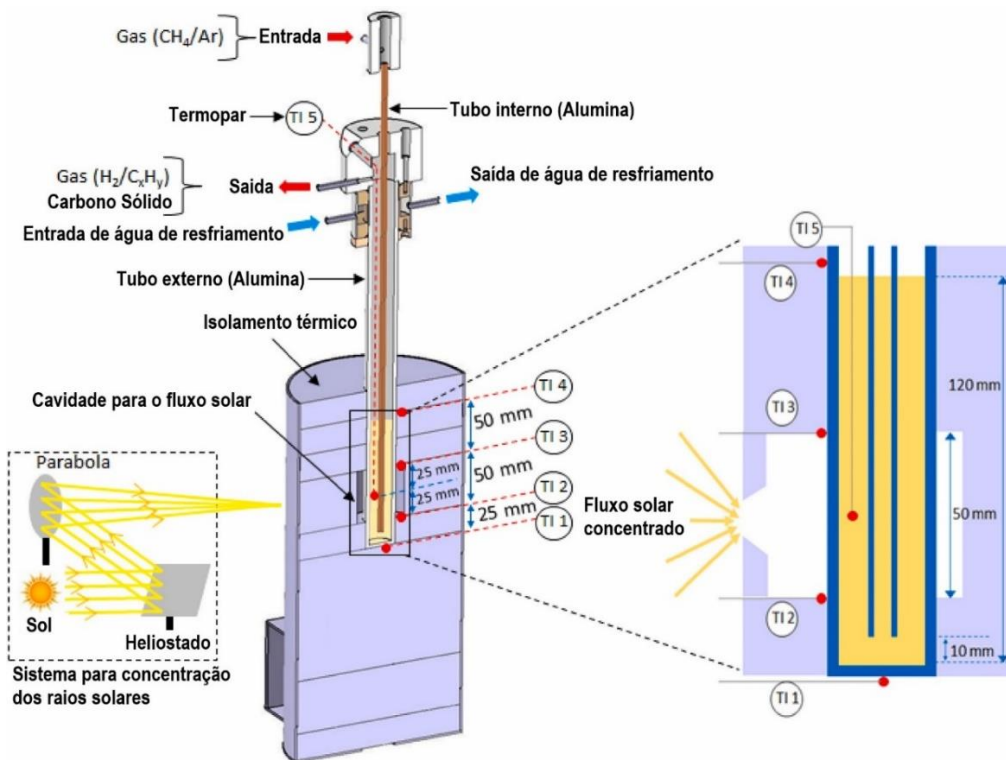
Fonte: Adaptado de FULCHERI et al. 2023

3.2.6.3. Processo Solar

Uma das alternativas para fornecer o calor necessário para que a reação aconteça, é através da energia solar. ABANADES e FLAMANT (2008) discutiu como deveria ser feito o direcionamento dessa energia solar, para que a eficiência seja aceitável. O autor concluiu suas análises, foi concluído que o aquecimento solar do gás natural não pode ser alcançado diretamente, pois os hidrocarbonetos, de um modo geral, absorvem pouca radiação no espectro visível. Assim, os conceitos de reator solar devem envolver paredes opacas, para que ocorra a transferência de calor da radiação solar e posteriormente o aquecimento do gás por convecção gás-sólido e radiação infravermelha (aquecimento indireto). O conceito de aquecimento indireto requer especificações rigorosas de materiais que sejam resistentes a altas temperaturas.

MSHEIK et al. (2022) utilizaram um reator solar para craqueamento de metano que foi projetado e instalado no laboratório PROMES-CNRS em Odeillo na França. O projeto consistia em dois tubos coaxiais feitos de óxido de alumínio (Al_2O_3) centralizada em uma camada de isolamento para reduzir as perdas de calor com o ambiente externo. O isolamento tinha 7 cm de espessura, feito de lã policristalina alumina-mulita e por fibras inorgânicas especiais, comercialmente conhecidos como UltraBoard. Os tubos internos e externos tinham comprimentos de 500 mm e 315 mm, diâmetros internos de 3 mm e 23 mm e diâmetros externos de 6 mm e 30 mm, respectivamente. A saída do tubo interno foi mantida 10 mm acima do fundo do tubo externo para aumentar o tempo de residência do metano no reator. A zona reacional foi aquecida através de um receptor de cavidade solar com uma abertura de 15 mm de diâmetro. A cavidade absorveu o fluxo solar concentrado recebido de um sistema solar. O centro do receptor da cavidade solar estava localizado 50 mm acima do fundo do tubo do reator, de modo que um banho líquido de 120 mm de altura (em referência ao fundo do tubo externo) pudesse ser aquecido da maneira mais uniforme possível. A zona do metal fundido foi considerada como zona de reação. Durante a pirólise, a mistura de gás de entrada ($CH_4 + Ar$) entra no tubo interno por cima. A decomposição do metano ocorre na zona quente. O gás então fluiu para cima no espaço anular entre os dois tubos e sai pelo topo após o resfriamento. O resfriamento foi necessário apenas para proteger a junta na parte superior do tubo externo. A Figura 14 ilustra o aparato do projeto.

Figura 14 - Reator solar para craqueamento de metano projetado pelo laboratório PROMES-CNRS



Fonte: Adaptado de MSHEIK et al. (2022).

4. Metodologia

Inicialmente, dentre os processos existentes para a decomposição térmica do metano, escolheu-se um processo sem catalisador em um reator tubular. Sua vantagem consiste na simplicidade dos equipamentos envolvidos, sendo um processo potencialmente interessante do ponto de vista industrial. Porém, sua desvantagem consiste no acúmulo de carbono sólido nas paredes dos tubos do reator ocasionando paradas para a devida limpeza do reator, ou seja, um dos desafios enfrentados é operar o processo de maneira contínua.

Atualmente a startup americana Modern Hydrogen, possui uma tecnologia de produção industrial semelhante a realizada neste trabalho. A pirólise é conduzida em um reator tubular, vertical e encamisado, sendo aquecido externamente por gases de combustão, resultantes da queima de aproximadamente 20 - 25% do H₂ produzido. A alimentação que consiste em gás natural misturado com a corrente de reciclagem de hidrocarbonetos (metano e intermediários) é pré-aquecida antes de entrar no reator. A decomposição do metano é conduzida em temperaturas >1000 °C. O é levemente auto catalisado pelo próprio carbono produzido da reação, nenhum outro catalisador é usado. As partículas de carbono arrastadas no gás residual do reator são separadas em um ciclone. A corrente de produto é resfriada contra o gás de alimentação, filtrada em um filtro de manga e enviada para uma coluna PSA para separar o metano e intermediários do carbono (ChemEQ, 2023 e ModernHydrogen, 2023).

Para realizar a simulação e análise da DTM em um reator tubular, foi utilizado o artigo científico ***Techno-economic analysis of four concepts for thermal decomposition of methane: Reduction of CO₂ emissions in natural gas combustion*** (KEIPI et al., 2016), no qual foi realizada uma comparação entre 4 tipos de processos conceituais para a DTM. Dentre os 4 processos analisados, um deles envolve a utilização de um reator tubular, seguido pelas etapas de separação do carbono sólido e do hidrogênio. O objetivo foi implementar o processo conceitual estudado por KEIPI et al. em um simulador de processos, para avaliar a viabilidade técnica-econômico de uma planta de produção de hidrogênio e carbono sólido. As etapas dos processos consistem em um reator tubular (sendo simulado em um reator de Gibbs), um ciclone para a separação do particulado de carbono arrastado pelo produto gasoso da reação, uma coluna para separação do metano não reagido, um filtro para retirada de particulado fina do carbono presente na corrente de hidrogênio

e alguns trocadores de calor para resfriar os produtos da reação. A simulação foi realizada no Software Aspen Plus V.10.

Embora a reação possa gerar intermediários, como os hidrocarbonetos C₂H₆, C₂H₄ e C₂H₂, para a simulação realizada foi desconsiderada a formação destes componentes na reação.

4.1. Especificação dos componentes

Primeiramente, é necessário inserir todos as substâncias químicas presentes na simulação, desde os reagentes, como também os produtos da reação, sendo necessário conhecer as reações químicas envolvidas no processo. A Tabela 2 apresenta todos os componentes que devem ser especificados no Aspen Plus.

Tabela 3 - Componentes inseridos no Aspen Plus

Componentes	Tipo	Simulador
Metano	Convencional	Methane
Hidrogênio	Convencional	Hydrogen
Carbono	Sólido	Carbon-Graphite

Fonte: Autoria própria

4.2. Especificação do modelo termodinâmico

Nesta segunda etapa é necessário especificar um método para realizar os cálculos das propriedades termodinâmicas do sistema em análise. Baseado no sistema de componentes do processo, o modelo termodinâmico escolhido para se obter os parâmetros de iteração, foi o modelo de Peng-Robinson. A escolha do modelo foi realizada com o auxílio do assistente de modelos termodinâmicos do próprio Aspen, no qual, para um sistema contendo hidrocarboneto, como o metano, a equação de estado de Peng-Robinson (equação 18) satisfaz o processo.

$$\left(p + \frac{a \cdot \alpha}{(v^2 + 2 \cdot b \cdot v - b^2)} \right) = \frac{R \cdot T}{(v - b)} \quad (18)$$

onde,

$$a = 0,45724 \cdot \frac{R^2 T_c^2}{p_c}$$

$$b = 0,07780 \cdot \frac{R T_c}{p_c}$$

$$\alpha = \left(1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5}) \right)^2$$

$$T_r = \frac{T}{T_c}$$

T_c = temperatura crítica

P_c = pressão crítica

ω = Fator acêntrico

R = constante dos gases

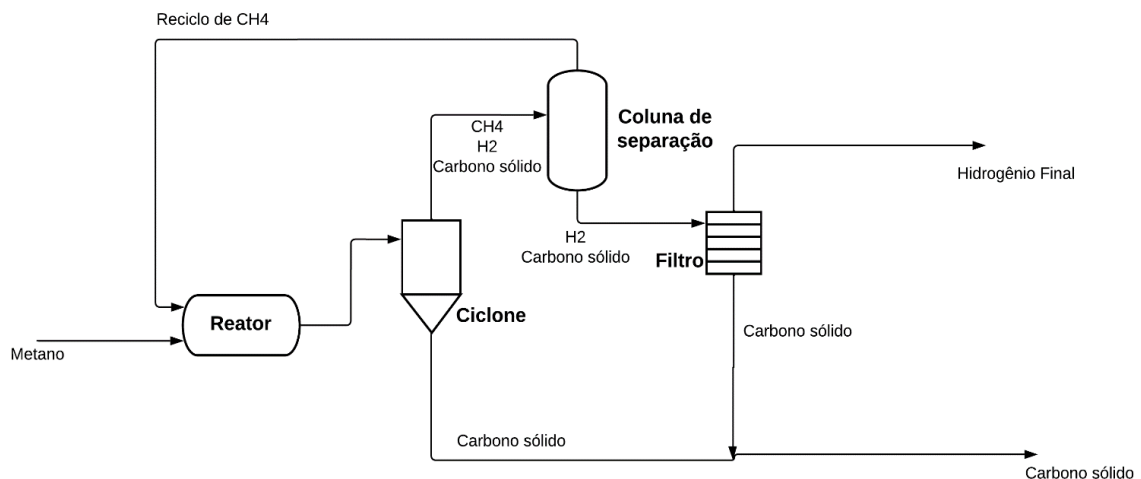
\mathcal{V} = Volume molar

As equações de estado cúbicas, como a de Peng-Robing, possuem maior precisão perto do ponto crítico, são ideais para moléculas não esféricas e para processos envolvendo gás natural.

4.3. Construção do fluxograma da simulação

A Figura 15 ilustra um fluxograma de blocos com as principais operações unitárias envolvidas no processo de decomposição térmica do metano através da reação sem catalisador em um reator tubular.

Figura 15 - Diagrama de blocos para o processo de DTM.

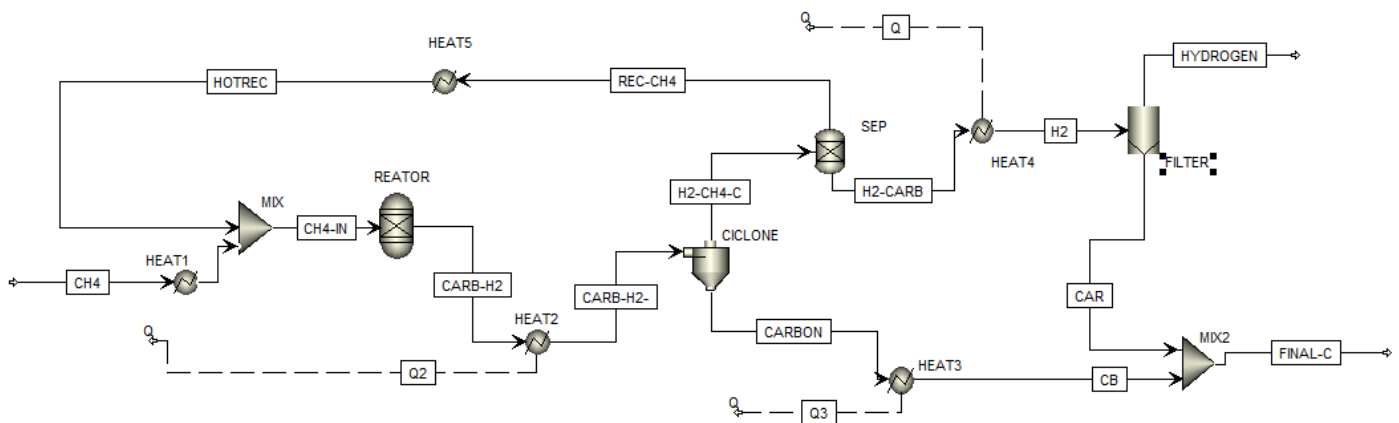


Fonte: Acervo pessoal

Como a reação ocorre em alta temperatura é necessário o fornecimento de calor através de uma fonte externa, como a eletricidade, por exemplo. Nas etapas seguintes à reação, a temperatura das correntes é elevada, sendo possível aproveitar esse calor para o pré-aquecimento do metano alimentado no reator, assim, na simulação foi feita algumas integrações energéticas para aproveitar ao máximo esse calor disponível após a reação.

Com o diagrama de blocos construído, foi possível implementá-lo no Aspen Plus. Na Figura 16 é apresentado o fluxograma do processo simulado, contendo dois misturadores (MIX e MIX2), um reator (REATOR), um ciclone (CICLONE), uma coluna de separação (SEP), um filtro (FILTER) e cinco trocadores de calor (HEAT1, HEAT2, HEAT3, HEAT4 e HEAT5)

Figura 16 - Fluxograma da simulação no Aspen Plus.



Fonte: Acervo Pessoal.

4.4. Especificação da Corrente de Alimentação

Na simulação a corrente de alimentação consiste em CH₄ puro. A Tabela 3 traz a especificação desta corrente.

Tabela 4 - Corrente de Alimentação de Metano

Componentes	Vazão Molar (kg/h)
Metano	450,00
Pressão (Bar)	1,00
Temperatura (°C)	30,00

Fonte: Autoria própria

4.5. Especificação dos Equipamentos

Os parâmetros de operação de cada equipamento da simulação devem ser especificados. Nas Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8, temos as especificações dos misturadores, do reator, do ciclone, da coluna de separação, do filtro e dos trocadores de calor, respectivamente. Algumas especificações foram utilizadas o default do Aspen.

Tabela 5 - Especificações dos misturadores

Misturadores		
	MIX	MIX2
Pressão (bar)	1	1
Temperatura (°C)	1000	52

Fonte: Autoria própria

Tabela 6 - Especificação do Reator

Reator	
Tipo	Gibbs
Opção de Cálculo	Equilíbrio de fase e equilíbrio químico
Temperatura (°C)	1000
Fases presentes	Gás e Sólido

Fonte: Autoria própria

Tabela 7 - Especificação do Ciclone

Ciclone	
Modelo	Separador de Sólidos
Separação das fases	Fração de Vapor na corrente de topo e carga sólida na saída de topo
Fração de vapor no topo	0,9
Carga sólida no topo	0,1
Pressão (bar)	1
Carga térmica (Gcal/h)	0

Fonte: Autoria própria

Tabela 8 - Especificação da coluna de separação

Coluna de Separação		
SEP		
Fração separada no Topo	Metano	1
Fração separada no Topo	Hidrogênio	0
Fração separada no Topo	Carbono sólido	0

Fonte: Autoria própria

Tabela 9 - Especificação do Filtro

Filtro	
Filter	
Modelo	Separador de Sólidos
Separação das fases	Fração de Vapor na corrente de topo e carga sólida na saída de topo
Fração de vapor no topo	0,99
Carga sólida no topo	0,01
Pressão (bar)	1
Carga térmica (Gcal/h)	0

Fonte: Autoria própria

Tabela 10 - Especificação dos trocadores de calor

Trocadores de Calor					
	HEAT1	HEAT2	HEAT2	HEAT4	HEAT5
Pressão (bar)	1	1	1	1	1
Temperatura (°C)	1000	250	50	100	450

Fonte: Autoria própria

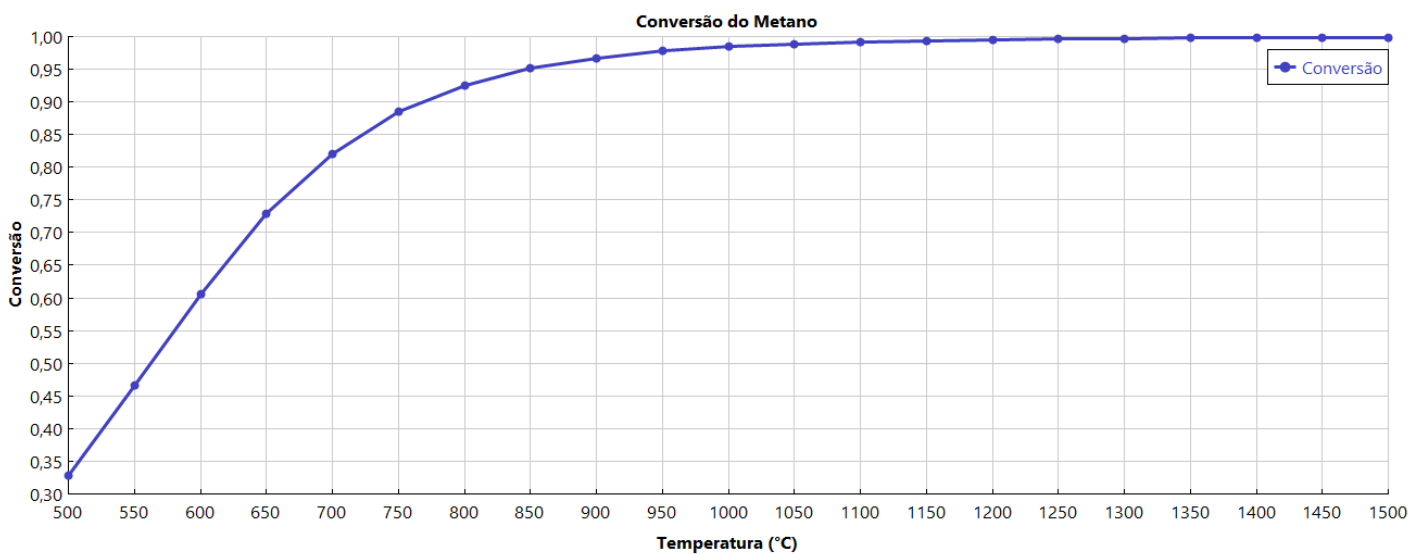
5. Resultado e Discussão

Nesta seção será apresentada os resultados obtidos da simulação do processo de decomposição térmica do metano simulado no Aspen Plus. Será discutida a coerência dos resultados atingidos e as considerações realizadas durante a simulação.

5.1. Reator

Na simulação foi utilizado o reator de Gibbs para determinar o equilíbrio termodinâmico da decomposição térmica do metano. A Figura 17 ilustra a conversão do metano em função da temperatura. A DTM tem uma conversão acima de 95% a partir de aproximadamente 900°C e 1 bar.

Figura 17 - Conversão do metano em função da temperatura de reação



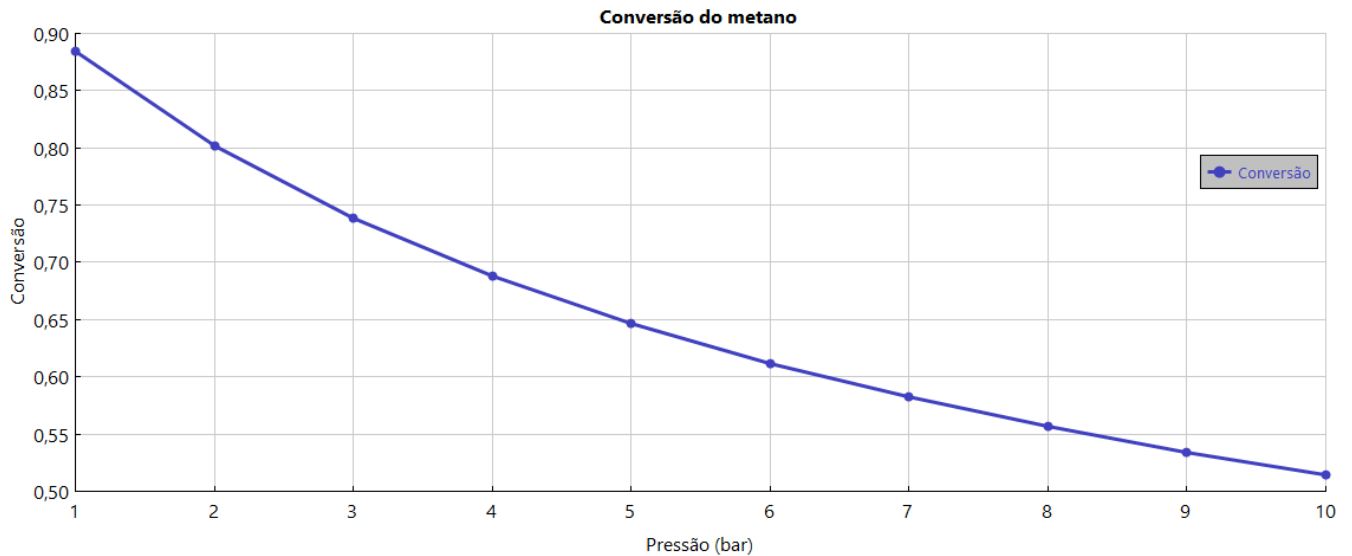
Fonte: Acervo Pessoal

Foi realizado uma análise de sensibilidade variando a pressão, de acordo com a Figura 18 foi possível verificar que a conversão diminui com o aumento da pressão, de acordo com CATALAN (2019), esse efeito é esperado para uma reação endotérmica, uma vez a conversão do equilíbrio aumenta com a temperatura a uma determinada pressão. Por outro lado, a conversão do equilíbrio diminui com o aumento da pressão a uma temperatura fixa. O princípio de Le Chatelier explica esse efeito, no

qual um aumento de pressão desloca o equilíbrio para o lado da reação com menor número de mols de gás, enquanto uma diminuição de pressão desloca o equilíbrio para o lado da reação com maior número de mols de gás.

Fonte: Aatoria Própria

Figura 18 - Conversão em função da pressão



Fonte: Acervo Pessoal

A simulação foi conduzida com uma temperatura de 1000 °C e pressão de 1 bar, no reator de Gibbs, obtendo-se uma conversão satisfatória de aproximadamente 98,5%. Na Tabela 10 estão os resultados das correntes de entrada e de saída do reator.

Tabela 11 - Resultados do Reator de Gibbs

		CH4-IN	CARB-H2
Temperatura	°C	993	1000
Pressão	bar	1	1
Vazão Mássica	kg/h	456,4	456,4
Metano	kg/h	456,4	7,06
Carbono Sólido	kg/h	0,0	336,40
Hidrogênio	kg/h	0,0	112,94

Fonte: Aatoria própria

5.2. Ciclone

O ciclone é responsável pela separação do particulado de carbono sólido de maior diâmetro, arrastado pela corrente de produto (CARB-H2) do reator, esta corrente, antes de alimentar o ciclone passa por um trocador de calor para resfriar a corrente até aproximadamente 250°C, a eficiência de separação foi de 95%. A Tabela 11 traz os resultados das correntes envolvidas no ciclone.

Tabela 12- Resultados do Ciclone

		CARB-H2-	H2-CH4-C	CARBON
Temperatura	°C	250	250	250
Pressão	bar	1	1	1
Vazão Mássica	kg/h	456,40	118,80	337,58
Metano	kg/h	7,06	6,36	0,71
Carbono Sólido	kg/h	336,40	10,80	325,58
Hidrogênio	kg/h	112,94	101,64	11,29

Fonte: Autoria própria

5.3. Coluna de Separação

A coluna de separação (SEP), é responsável por separar o metano não convertido, dentre as tecnologias disponível, foi considerado o uso do processo de adsorção por oscilação de pressão (PSA), devido à sua simplicidade e baixos custos operacionais. A Tabela 12 mostra os resultados da separação.

Tabela 13 - Resultados da Coluna de Separação

		H2-CH4-C	REC-CH4	H2-CARB
Temperatura	°C	250	250	250
Pressão	bar	1	1	1
Vazão Mássica	kg/h	118,80	6,36	112,42
Metano	kg/h	6,36	6,36	0,0
Carbono Sólido	kg/h	10,80	0,0	10,80
Hidrogênio	kg/h	101,64	0,0	101,62

Fonte: Autoria própria

O metano recuperado é reciclado para o reator, passando por uma integração energética com o trocador de calor responsável pelo resfriamento da corrente de produto.

5.4. Filtro

O filtro é responsável pela remoção das partículas finas de carbono sólido que o ciclone não foi capaz de separar, antes de alimentar o filtro, a corrente de hidrogênio e carbono (H₂-CARB) proveniente da coluna de separação, é resfriado em um trocador de calor para aproximadamente 100°C. É indispensável a utilização de dois filtros em paralelo, pois quando houver a saturação de um filtro é possível alinhar a corrente para o filtro secundário e realizar a limpeza do filtro principal, evitando a parada do processo. O particulado fino de carbono é misturado com o carbono de maior diâmetro separado no ciclone. Já a corrente de hidrogênio, se encontra com uma alta pureza, sendo encaminhado para o armazenamento. A Tabela 13 mostra os resultados após o filtro.

Tabela 14 - Resultados do Filtro

		H2	HYDROGEN	CARB
Temperatura	°C	100	100	100
Pressão	bar	1	1	1
Vazão Mássica	kg/h	112,61	101,62	10,80
Metano	kg/h	0,00	0,00	0,00
Carbono Sólido	kg/h	10,80	0,10	10,70
Hidrogênio	kg/h	101,62	101,52	0,10

Fonte: Autoria própria

5.5. Trocadores de Calor

No processo simulado, são utilizados 5 trocadores de calor, sendo 2 para o aquecimento da matéria prima e 3 para o resfriamento das correntes de produtos. Por ser um processo de decomposição térmica, são exigidos altas temperaturas, resultando em uma demanda de calor alta, assim, foi considerado integrações

energéticas de modo a aproveitar o calor absorvido pelos trocadores de resfriamento. Na Tabela 14 é possível verificar o balanço de energia do processo e em cada trocador de calor, calores positivos são aqueles absorvidos e negativos são liberados.

Tabela 15 - Balanço energético dos trocadores e do reator

	Trocadores de Calor					Reator
	HEAT1	HEAT2	HEAT3	HEAT4	HEAT5	GIBBS
Pressão (bar)	1	1	1	1	1	1
Temperatura (°C)	1000	250	50	100	450	750
Calor (kW)	464,5	-520,6	-28,2	-62,0	1,2	756,9

Fonte: Aatoria própria

O balanço final do processo, mostra que será consumido 611,8 kW durante o processo, considerando que se use 100% do calor absorvido dos trocadores intermediários em integrações energéticas, no entanto, essa premissa é otimista em um processo real, visto que existem perdas ao longo do processo.

5.6. Discussão dos resultados

A utilização de um reator de Gibbs foi necessário para conhecer o equilíbrio termodinâmico da decomposição térmica do metano e qual o efeito da temperatura na conversão do metano. O resultado obtido foi coerente com aqueles encontrados na literatura (Keipi, 2016 e Fromm, 2023), no qual a temperatura para este processo se torna viável a partir de 1000°C, com uma conversão de 98,5%. Foi estimado uma produção diária de 2,5 toneladas de hidrogênio e 8,4 toneladas de carbono sólido, caracterizando uma instalação industrial de pequeno porte, pensada para abastecer pequenos processos de hidrogenações, como a produção de solventes ou demandas locais de hidrogênio.

. Em uma indústria real, seria utilizado um reator tubular para conduzir a reação de DTM, sem catalisador. Atualmente a companhia Ekona Power Inc. localizada no Canadá, está projetando uma planta em que será utilizado um reator tubular de fluxo pulsante. Uma das preocupações da utilização do reator tubular, é o acúmulo de carbono sólido na parede do reator, ocasionando no entupimento dos tubos e na perda de troca térmica, no entanto, existem revestimentos que podem minimizar essa deposição de carbono, aumento o tempo entre cada parada para realizar a limpeza

dos tubos. Porém, ainda é estimado paradas programadas para a raspagem do carbono das paredes do reator.

As principais operações unitárias envolvidas no processo de DTM, são baseados em separações gás-sólido e gás-gás. Logo após a reação, devido ao arraste, existe uma alta concentração de carbono sólido na corrente de produto do reator, dentre as tecnologias existentes, a o ciclone possui alta eficiência e baixo custo de operação, realizando uma separação eficiente dos particulados maiores de carbono, enquanto um filtro realiza a separação do carbono fino, após as separações do carbono sólido, obtém-se um hidrogênio com pureza de 99,9%. Sabe-se que a conversão de metano não é de 100%, para melhorar o rendimento global do processo foi projetado uma coluna de separação baseado no princípio de adsorção por oscilação de pressão (Pressure swing adsorption, PSA), desta forma, todo o metano não reagido retorna para o reator.

Por se tratar de um processo de pequeno porte, a demanda energética também é menor, devido as baixas vazões, no processo simulado, considerando que seja realizado integrações energéticas, a demanda seria de aproximadamente 612 kW. Sabendo que o aproximadamente 83% da energia utilizada no Brasil é de fontes renováveis, o processo deve utilizar eletricidade provenientes destas fontes renováveis.

6. Análise Econômica

A análise econômica de processos químicos é fundamental para determinar a viabilidade de uma rota de produção previamente estudada, no que diz respeito a sua competitividade no mercado. Existem diversas correlações para que se possa avaliar economicamente um processo químico, além de diferentes níveis de confiança em relação a avaliação econômica realizada, a seguir encontra-se algumas definições e metodologias utilizadas no processo simulado.

6.1. Níveis de Acurácia

O principal objetivo de uma análise econômica é definir se o processo em questão irá ser lucrativo ou não, para isso é necessário realizar um balanço entre os investimentos e gastos fixos com o faturamento do projeto após sua implementação.

Em uma análise econômica existem dois fatores fundamentais que necessitam ser avaliados, sendo o CAPEX (capital expenditures), que leva em consideração os custos para a implementação do projeto e o OPEX (operating expenditures), que leva em consideração os gastos com manutenção e operação do projeto.

De acordo com a Associação Americana de Engenharia de Custos (AACE), existem 5 classes que determinam a acurácia de uma estimativa de custos de acordo com o nível de maturidade do projeto sob análise. A Tabela 15 traz as classes definidas pela AACE.

Tabela 16 - Classes e níveis de acurácia definidos pela AACE

Classe	Nível de maturidade	Uso final	Metodologia	Acurácia esperada
CLASSE 5	0% a 2%	Seleção conceitual	Dados de capacidade, modelos paramétricos, analogias	-20% a -50% +30% a +100%
CLASSE 4	1% a 15%	Estudo de viabilidade	Dados de equipamentos ou modelos paramétricos	-15% a -30% +20% a +50%
CLASSE 3	10% a 40%	Autorização ou controle de despesas	Unidades sem-detalhadas, itens detalhados por conjunto	-10% a -20% +10% a +30%
CLASSE 2	30% a 75%	Controle ou licitação	Unidades detalhadas, detalhes definidos pelo usuário	-5% a -15% +5% a +20%
CLASSE 1	65% a 100%	Estimativa de checagem ou licitação	Unidades detalhadas, detalhes verificados e medidos	-3% a -10% +3% a +15%

Fonte: AACE, 2020

A análise realizada neste trabalho, se enquadra na classe 4, como sendo um estudo de viabilidade, em que a simulação feita no Aspen Plus fornece os dados de projeto dos principais equipamentos e também os balanços de massa e energia do processo.

6.2. Correção Temporal de Custos

Na grande maioria das vezes, encontra-se valores de custos de equipamentos dados em datas que antecedem o período em que se está fazendo o levantamento, nestes casos é preciso realizar uma correção dos valores utilizando algum índice que leva em consideração o tempo. Dentre os índices mais utilizados na literatura de engenharia econômica, está o Chemical Engineering Plants Cost Index (CEPCI).

O CEPCI é um índice composto, formado pela média ponderada de quatro subíndices, e atualmente calculado a partir equação 19:

$$CEPIC = 0,50675 \cdot E + 0,04575 \cdot B + 0,1575 \cdot ES + 0,290 \cdot CL \quad (19)$$

onde E é o índice de equipamentos, B é o índice de edifícios, ES é o índice de engenharia e supervisão e CL é o índice de mão de obra na construção (Vatavuk 2002). A Tabela 16 mostra os valores de CEPCI desde de 1958.

Tabela 17 - Histórico do CEPCI

ANO	CEPCI	ANO	CEPCI	ANO	CEPCI	ANO	CEPCI
1958	99,70	1977	207,25	1996	384,58	2015	556,80
1959	101,80	1978	220,77	1997	388,56	2016	541,70
1960	102,00	1979	242,03	1998	390,55	2017	568,82
1961	101,50	1980	261,35	1999	392,54	2018	603,10
1962	102,00	1981	298,07	2000	395,57	2019	607,50
1963	102,40	1982	313,53	2001	397,54	2020	596,20
1964	103,30	1983	317,39	2002	395,57	2021	708,00
1965	104,20	1984	323,19	2003	403,45	2022	813,00
1966	107,20	1985	328,29	2004	462,56		
1967	109,70	1986	320,49	2005	468,93		
1968	113,60	1987	324,39	2006	499,85		
1969	119,00	1988	343,90	2007	525,02		
1970	127,23	1989	357,56	2008	530,78		
1971	136,62	1990	358,71	2009	539,41		
1972	147,89	1991	362,69	2010	532,22		
1973	168,54	1992	358,71	2011	563,86		
1974	187,32	1993	358,71	2012	590,47		
1975	184,06	1994	368,66	2013	564,70		
1976	193,72	1995	382,59	2014	576,10		

Fonte: adaptado de ChemEQ, 2023

Para realizar a correção de custos de equipamentos industriais é utilizado a equação 20:

$$C_2 = C_1 \cdot \left(\frac{CEPCI_2}{CEPCI_1} \right)^n \quad (20)$$

sendo C_2 o custo do equipamento no ano de análise; C_1 o custo do equipamento no ano em que se encontrou seu preço; $CEPCI_2$ o índice no ano de análise; $CEPCI_1$ o índice no em que se encontrou o preço do equipamento e n um fator de escala que varia de acordo com o equipamento. A Tabela 17 traz os fatores de escalas para cada equipamento de uma indústria química.

Tabela 18 - Fatores de escala para equipamentos industriais

Equipamento	Dimensão	Fator	Equipamento	Dimensão	Fator
Agitador, borbulhador	potência	0,5	Coletor de poeira, ciclone	vazão	0,8
Agitador, turbina	potência	0,3	Coletor de poeira, filtro de tecido	vazão	0,68
Compressor, um estágio	vazão	0,67	Coletor de poeira, precipitador	vazão	0,75
Compressor de ar, vários estágios	vazão	0,75	Evaporador de circulação forçada	área	0,7
Secador a ar	vazão	0,56	Evaporador de tubos horizontal/vertical	área	0,53
Refervedor industrial	vazão	0,5	Ventilador	potência	0,66
Refervedor, skid	vazão	0,72	Filtro de placas ou prensa	área	0,58
Centrífuga, cesto horizontal	diâmetro	1,72	Filtro, folhas pressurizadas	área	0,55
Transportador de esteira	comprimento	0,65	Trocador de calor, tubo em U	área	0,53
Transportador de baldes	comprimento	0,77	Moinho de bolas e de rolo	massa	0,65
Transportador parafuso	comprimento	0,76	Moinho de martelos	massa	0,85
Transportador Vibratório	comprimento	0,87	Bomba centrífuga, CS	potência	0,67
Cristalizador de crescimento	Massa	0,65	Bomba centrífuga, SS	potência	0,7
Cristalizador de circulação forçada	Massa	0,55	Tanques e vasos de pressão, CS	volume	0,6
Cristalizador de batelada	volume	0,7	Tanques e vasos horizontais, CS	volume	0,5
Secadora de tambor ou rotatória	área	0,45	Tanques e vasos, SS	volume	0,68

Fonte: GUTHRIE, 1969

6.3. Correlações Disponíveis na Literatura

Existem algumas correlações que podem ser utilizadas para a determinação de custos de equipamentos industriais, geralmente são expressos em formatos de equações logarítmicas ou exponenciais, levando em consideração algumas constantes fixas e outras variáveis, determinadas através de dados históricos dos custos do equipamento em questão. A seguir estão listadas as correlações utilizadas neste trabalho.

6.3.1. Correlação de CORRIPIO

Corripio (1995), desenvolveu uma correlação para estimar o custo de capital para alguns equipamentos industriais como trocadores de calor, vasos de pressão, tanques de estocagem, torres de destilação e outros equipamentos. A equação 21 mostra a correlação geral:

$$\mathit{Custo} = e^{[A \cdot \ln(X)^2 + B \cdot \ln(X) + C]} \quad (21)$$

onde A, B e C são constantes e X são fatores relativos à dimensão característica do equipamento, como pressão, volume, vazão e etc.

A análise de custos utilizando esta correlação, seguiu o levantamento feito por Piotrowicz e Secchi (2005) e têm como data base o ano de 2005, fornecendo custos em US\$.

6.3.2. Correlação CAPCOST

Esta correlação foi desenvolvida por Turton et al (2008). em um capítulo de seu livro, Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, em que os parâmetros da correlação podem ser encontrados neste capítulo. O custo total do equipamento como determinado pela correlação no programa inclui os custos diretos e indiretos de aquisição e instalação. A equação 22 mostra a correlação geral:

$$\mathit{Custo} = 10^{[K_1 + K_2 \cdot \text{Log}(S) + K_3 \cdot \text{Log}(S)^2]} \cdot F_m \quad (22)$$

onde K_1 , K_2 e K_3 são constantes; S são fatores relativos à dimensão característica do equipamento, como pressão, volume, vazão e etc; e F_m é um fator relativo ao material de construção.

A análise de custos utilizando esta correlação, seguiu os dados descritos por Turton et al. (2008) e têm como data base o ano de 2001, fornecendo custos em US\$.

6.3.3. Correlação de GUTHRIE

Esta correlação é encontrada no livro “Process Plant Estimating, Evaluation and Control”, escrito por Guthrie em 1974. A correlação geral é apresentada de acordo com a equação 23, porém a depender do equipamento, esta correlação pode sofrer alterações:

$$Custo = A \cdot x^B \cdot y^C \cdot z^D \quad (23)$$

onde A , B , C e D são constantes e x , y e z são fatores relativos à dimensão característica do equipamento, como pressão, volume, vazão e etc.

A análise de custos utilizando esta correlação, têm como data base o ano de 1968, fornecendo custos em US\$.

6.4. Análise econômica do processo simulado

Com a realização da simulação, foi possível obter os principais dados de projeto dos equipamentos envolvidos, sendo possível realizar a estimativa de custos de capital e operacionais do processo de decomposição térmica do metano.

Para obter um valor mais preciso, foi utilizado o fator de Lang, como um multiplicador do custo encontrado para cada equipamento, sendo este um fator que leva em consideração os gastos com periféricos necessários para a instalação de equipamentos industriais, como mão de obra, adequações estruturais, tubulações, transporte e etc. Em diversas literaturas, são utilizados os seguintes valores de Lang, de acordo com a Tabela 19:

Tabela 19 - Valores típos para o fator de Lang

Tipo de Unidade	Fator de Lang
Processamento de Sólidos	3,10
Processamento de Sólidos e Fluidos	3,63
Processamento de Fluidos	4,74

Fonte: Elaboração própria a partir de diversas fontes.

6.3.4. CAPEX

Baseado nas correlações apresentadas anteriormente, foi estimado o custo de capital para compra e instalação dos principais equipamentos envolvidos na decomposição térmica do metano, utilizando um processo homogêneo sem catalisador, a Tabela 20 e 21 traz um resumo da análise realizado e também das correlações utilizadas.

Tabela 20 - CAPEX para cada equipamento da DTM.

	Equipamento			
	Reator	Ciclone	Coluna de Sep.	Filtro
Correlação	CORRIPIO	CAPCOST	CORRIPIO	CAPCOST
Ano Base	2005	2001	2005	2001
Ano Atual	2022	2002	2022	2022
Fator de escala	0,68	0,80	-	-
Fator Dimensional	70 m ³	0,72 m ³ /s	10 m ³	15 m ²
Fator de Lang	3,63	3,63	3,63	3,63
CEPCI Base	468,93	397,54	468,93	397,54
CEPCI Atual	813,00	813,00	813,00	813,00
Custo	US\$ 92.933,00	US\$ 188.215,00	US\$ 61.528,00	US\$ 9.517,00

Fonte: Autoria própria.

Tabela 21 - Capex para cada trocador de calor da DTM

	Equipamento				
	Trocador de calor 1	Trocador de calor 2	Trocador de calor 3	Trocador de calor 4	Trocador de calor 5
Correlação	GUTHRIE	GUTHRIE	GUTHRIE	GUTHRIE	GUTHRIE
Ano Base	1968	1968	1968	1968	1968
Ano Atual	2022	2002	2022	2022	2022
Fator de escala	0,62	0,62	0,62	0,62	0,62
Fator Dimensional	5 m ²	10 m ²	4 m ²	7 m ²	5 m ²
Fator de Lang	3,63	3,63	3,63	3,63	3,63
CEPCI Base	113,6	113,6	113,6	113,6	113,6
CEPCI Atual	813,00	813,00	813,00	813,00	813,00
Custo	US\$ 22.946,00	US\$ 35.265,00	US\$ 19.981,00	US\$ 28.269,00	US\$ 22.946,00

Fonte: Autoria própria.

Somando os valores de compra e instalação de cada equipamento, chega-se a um CAPEX estimado de aproximadamente US\$ 3.163.801,00. De acordo com o nível de acurácia anteriormente definido, o valor estimado pode sofrer uma variação média de +/- 30%.

Dentro do pacote do software do Aspen Plus, existe a ferramenta ASPEN PROCESS ECONOMIC ANALYZER (APEA), no qual é estimado o custo de capital necessário para implementar o processo simulado, para efeito de comparação, esta ferramenta estimou um capital de US\$ 2.960.660,00. Esta estimativa feita pelo APEA, demonstra a confiabilidade das correlações utilizadas neste trabalho, validando tais estimativas, uma vez que a diferença entre os dois métodos foi de apenas 6,9%.

6.5. OPEX

Para determinar os custos operacionais da planta, como gastos com matéria-prima e utilidades, como vapor, água de resfriamento e eletricidade, foi utilizado a ferramenta APEA.

Os valores de venda do hidrogênio e do carbono sólido, foram obtidos de DAGLE et al., (2017) sendo de 4 US\$/kg de carbono sólido e 8 US\$/kg de hidrogênio, enquanto o custo do metano seria de aproximadamente 1,4 US\$/kg. Os custos com as utilidades foram utilizados o default pré definido pelo pacote do APEA.

A Tabela 21 traz um resumo dos custos de operação necessária para a DTM simulada, para uma produção diária de 2,5 toneladas de hidrogênio e 8,4 toneladas de carbono sólido.

Tabela 22 - OPEX para o processo de DTM simulado

	Custo Anual
Compra de Matéria-Prima	US\$ 5.521.550,00
Venda de Hidrogênio	US\$ 7.300.000,00
Venda de Carbono	US\$ 12.264.000,00
Utilidades	US\$ 48.942,00
Operação	US\$ 6.934.660,00

Fonte: Autoria própria.

De acordo com os dados calculados pelo APEA, levando em consideração a venda dos produtos e os gastos com utilidades, matéria-prima e operação, o lucro estimado do processo seria de aproximadamente US\$ 7.418.848 anual, tornando o processo viável economicamente.

7. Conclusão

A decomposição térmica do metano é uma alternativa sustentável para a produção de hidrogênio, uma vez que sua reação não libera CO₂, reduzindo os danos ambientais causado por este gás na atmosfera. Além do hidrogênio, o carbono sólido gerado pode contribuir para o rendimento monetário do processo, tornando-o uma opção interessante do ponto de vista comercial.

A DTM pode ser conduzida em diferentes tecnologias de equipamento e utilizando diferentes tipos de catalisadores, contribuindo para a formação de diferentes conformações de carbono, sendo uma das mais rentáveis, os nano tubos de carbono. Além da escolha do catalisador, é importante identificar a melhor fonte de calor para realizar a reação, podendo ser uma fonte solar, plasmática, por radiação e elétrica, um dos fatores que implicam na escolha é a região em que será projetado a instalação industrial, no Brasil, por exemplo, a principal fonte de eletricidade é gerada através de usinas hidrelétricas, sendo está uma fonte renovável e sustentável.

Dentre os desafios enfrentados por este processo, está a recuperação do catalisador em reações heterogêneas, em muitos processos o catalisador precisa ser destruído para que faça sua separação do carbono sólido impregnado em sua superfície. Uma alternativa para evitar este problema, é a condução da reação sem catalisador em um reator tubular, sendo necessário realizar paradas periódicas para a limpeza e raspagem do carbono depositado nas paredes internas dos tubos, no entanto, é possível operar com dois reatores em paralelos, enquanto um está sendo limpo, o outro está operando, tornando o processo contínuo e ganhando tempo de operação.

A análise de viabilidade do processo de DTM sem catalisador, demonstrou que para uma planta de pequeno porte, o processo é viável economicamente, com um CAPEX inicial de aproximadamente US\$ 3.163.801,00 e um OPEX de US\$ 6.934.660,00. No balanço final o lucro líquido anual seria de aproximadamente US\$ 7.418.848,00. A análise econômica também validou as correlações empíricas encontradas na literatura, uma vez que seu resultado foi compatível com aquele obtido pelo APEA, ferramenta inclusa no software Aspen Plus.

8. Referências

1. AACE - AMERICAN ASSOCIATION OF COST ENGINEERS, (2011). International Recommended Practice No. 18R-97, 2011.
2. ABANADES, S.; FLAMANT, G.. Hydrogen production from solar thermal dissociation of methane in a high-temperature fluid-wall chemical reactor. *Chemical engineering and processing: Process Intensification*, v. 47, n. 3, p. 490-498, 2008.
3. ABBAS, H. F.; DAUD, WMA W. Thermocatalytic decomposition of methane for hydrogen production using activated carbon catalyst: Regeneration and characterization studies. *international journal of hydrogen energy*, v. 34, n. 19, p. 8034-8045, 2009.
4. AJANOVIC, A.; SAYER, M.; HAAS, R. The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 47, n. 57, p. 24136-24154, 2022.
5. BARCELLOS, F. As Emissões Brasileiras De Gases De Efeito Estufa Nos Setores De Energia E De Processos Industriais Em 2019. IEMA, 2020. Disponível Em < <https://Energiaeambiente.Org.Br/As-Emissoes-Brasileiras-De-Gases-De-Efeito-Estufa-Nos-Setores-De-Energia-E-De-Processos-Industriais-Em-2019-20201201>>. Acesso Em 06 de janeiro de 2023.
6. BARELLI, L. et al. Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: a review. *Energy*, v. 33, n. 4, p. 554-570, 2008.
7. CHIAPPINI, G. Hidrogênio verde, azul, cinza: entenda o que cada cor significa e as perspectivas de desenvolvimento. Disponível em < <https://epbr.com.br/hidrogenio-verde-azul-cinza-entenda-o-que-cada-cor-significa-e-as-perspectivas-de-desenvolvimento/>>. Acesso em 06 de janeiro de 2023.

8. CORRIPIO, A. B, CHRIEN, K. S. e EVANS, L. B. Estimate costs of heat exchangers and storage tanks via correlations. *Chemical Engineering*, janeiro de 1995.
9. DAGLE, R. A. et al. An overview of natural gas conversion technologies for Co-production of hydrogen and value-added solid carbon products. 2017.
10. DHAWANE, S. H.; KUMAR, T.; HALDER, G. Recent advancement and prospective of heterogeneous carbonaceous catalysts in chemical and enzymatic transformation of biodiesel. *Energy Conversion and Management*, v. 167, p. 176-202, 2018.
11. DUNKER, A. M.; KUMAR, S.; MULAWA, P. A. Production of hydrogen by thermal decomposition of methane in a fluidized-bed reactor—Effects of catalyst, temperature, and residence time. *International journal of hydrogen energy*, v. 31, n. 4, p. 473-484, 2006.
- 12.
13. ENERDATA (2023). Natural gas production. Disponível em <<https://yearbook.enerdata.net/natural-gas/world-natural-gas-production-statistics.html>>. Acesso em 06 de janeiro de 2023.
14. ERLEBACHER, J. Carbon Dioxide-Free Hydrogen and Solid Carbon from Natural Gas Via Metal Salt Intermediates (DE-AR0001019). Johns Hopkins University, 2021.
15. FARAMAWY, S.; ZAKI, T.; SAKR, AA-E. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, v. 34, p. 34-54, 2016.
16. FERRARINI, R. S. et al. O INDICADOR MAIS ADEQUADO PARA A VALORAÇÃO DO GÁS NATURAL: BASE ENERGÉTICA OU EXERGÉTICA. 8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS, 2015.

17. FOUTCH, G. L.; JOHANNES, A. H. Reactors in process engineering. Encyclopedia of physical science and technology, v. 1, p. 1-54, 2003.
18. FRIDMAN, A. Plasma chemistry. Cambridge university press, 2008.
19. FROMM, C.; Hydrogen Production via Methane Pyrolysis: An Overview of 'Turquoise' H₂. Chemical Engineering, v. 130, n. 10, p. 21-28, Green Star BCS, LLC, 2023.
20. FULCHERI, L. et al. An energy-efficient plasma methane pyrolysis process for high yields of carbon black and hydrogen. International Journal of Hydrogen Energy, v. 48, n. 8, p. 2920-2928, 2023.
21. GEIBLER, T. et al. Hydrogen production via methane pyrolysis in a liquid metal bubble column reactor with a packed bed. Chemical Engineering Journal, v. 299, p. 192-200, 2016.
22. GRAN VIEW RESEARCH (2022). Carbon Black Market Size, Share & Trends Analysis Report By Application (Tires, High-performance Coatings, Plastics), By Region, And Segment Forecasts, 2023 – 2030. Disponível em <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/carbon-black-market>>. Acesso em 06 de janeiro de 2023
23. GREGOIRE, C. Proceedings of the 2001 US DOE Hydrogen Program Review. National Renewable Energy Lab. (NREL), Golden, CO (United States), 2001.
24. GUTHRIE, K. M. Process Plant Estimating, Evaluation and Control. California: Craftsman Book Co., 1974.
25. HADIAN, M.; BUIST, K.; KUIPERS, H. An overview of production of hydrogen and carbon nanomaterials via thermocatalytic decomposition of methane. Current Opinion in Chemical Engineering, v. 42, p. 100968, 2023.

26. IEA (2022), Energy Statistics Data Browser, IEA, Paris. Disponível em <<https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser>>. Acesso em 06 de janeiro de 2023.
27. IEA (2023), Global Energy and Climate Model, IEA, Paris. Disponível em <<https://www.iea.org/reports/global-energy-and-climate-model>>, License: CC BY 4.0. Acesso em 06 de janeiro de 2023.
28. KASSEL, L. S. The thermal decomposition of methane¹. Journal of the American Chemical Society, v. 54, n. 10, p. 3949-3961, 1932.
29. KEIPI, T. et al. Techno-economic analysis of four concepts for thermal decomposition of methane: reduction of CO₂ emissions in natural gas combustion. Energy Conversion and Management, v. 110, p. 1-12, 2016.
30. KEIPI, T.; TOLVANEN, H.; KONTTINEN, J.. Economic analysis of hydrogen production by methane thermal decomposition: Comparison to competing technologies. Energy Conversion and Management, v. 159, p. 264-273, 2018.
31. KHALAF, Péricles Inácio et al. Produção de gás de síntese por plasma térmico via pirólise de metano e dióxido de carbono. Química Nova, v. 34, p. 1491-1495, 2011.
32. KHAN, M. H. Ali et al. A framework for assessing economics of blue hydrogen production from steam methane reforming using carbon capture storage & utilisation. International Journal of Hydrogen Energy, v. 46, n. 44, p. 22685-22706, 2021.
33. KIANI, Ali et al. Renewable Methane Production. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences, Elsevier, 2022.
34. KUMAR, S. S.; LIM, H. An overview of water electrolysis technologies for green hydrogen production. Energy reports, v. 8, p. 13793-13813, 2022.

35. KUNDU, R. et al. Catalytic Pyrolysis of Methane to Hydrogen over Carbon (from cellulose biochar) Encapsulated Iron Nanoparticles. *Energy & Fuels*, v. 35, n. 16, p. 13523-13533, 2021.
36. LONG, C. M.; NASCARELLA, M. A.; VALBERG, P. A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions. *Environmental pollution*, v. 181, p. 271-286, 2013.
37. LOTT, P. et al. Hydrogen Production and Carbon Capture by Gas-Phase Methane Pyrolysis: A Feasibility Study. *ChemSusChem*, v. 16, n. 6, p. e202201720, 2023.
38. LUNDEGARD, P. D. (1964). Methane. *Environmental Forensics*, 97–110.
39. MORDOR INTELLIGENCE (2023). Carbon Black Market Size & Share Analysis - Growth Trends & Forecasts (2024 - 2029). Disponível em <<https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/carbon-black-market>>. Acesso em 06 de janeiro de 2023.
40. MODERN HYDROGEN (2023). Technology. Disponível em <<https://modernhydrogen.com/technology/>>. Acesso em 06 de janeiro de 2023.
41. MSHEIK, M.; RODAT, S.; ABANADES, S. Experimental comparison of solar methane pyrolysis in gas-phase and molten-tin bubbling tubular reactors. *Energy*, v. 260, p. 124943, 2022.
42. MURADOV, N. et al. Proc. da Revisão do Programa de Hidrogênio de 2000, NREL/CP-570-28890, Laboratório Nacional de Energia Renovável, Golden, CO 2000.
43. NIKOLAIDIS, P.; POULLIKKAS, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and sustainable energy reviews*, v. 67, p. 597-611, 2017.
44. NOUSSAN, M. et al. The role of green and blue hydrogen in the energy transition— A technological and geopolitical perspective. *Sustainability*, v. 13, n. 1, p. 298, 2020.

45. OLIVEIRA, R. C. Panorama do hidrogênio no Brasil. 2022.
46. PANIGRAHY, B.; NARAYAN, K.; RAO, B. Ramachandra. Green hydrogen production by water electrolysis: A renewable energy perspective. *Materials today: proceedings*, v. 67, p. 1310-1314, 2022.
47. PATLOLLA, S. R. et al. A review of methane pyrolysis technologies for hydrogen production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 181, p. 113323, 2023.
48. PÉREZ, B. J. L. et al. Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment. *international journal of hydrogen energy*, v. 46, n. 7, p. 4917-4935, 2021.
49. PINILLA, J. L. et al. Production of hydrogen and carbon nanofibers by thermal decomposition of methane using metal catalysts in a fluidized bed reactor. *International journal of hydrogen energy*, v. 32, n. 18, p. 4821-4829, 2007.
50. PIOTROWICZ, L. E., e SECCHI, A. R. Estimativa de custos de equipamentos. *Anais do Oktober Forum 2005 – PPGEQ*, 2005.
51. POPOV, V. N. Carbon nanotubes: properties and application. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, v. 43, n. 3, p. 61-102, 2004.
52. RASUL, M. G. et al. The future of hydrogen: Challenges on production, storage and applications. *Energy Conversion and Management*, v. 272, p. 116326, 2022.
53. RODRÍGUEZ, J.; AMORES, E.. CFD modeling and experimental validation of an alkaline water electrolysis cell for hydrogen production. *Processes*, v. 8, n. 12, p. 1634, 2020.
54. ROSE, J. R. Process of and apparatus for producing carbon and gaseous fuel. U.S. Patent n. 1,352,085, 7 set. 1920.

- 55.** SÁNCHEZ-BASTARDO, N.; SCHLÖGL, R.; RULAND, H. Methane pyrolysis for co₂-free h₂ production: A green process to overcome renewable energies unsteadiness. *Chemie Ingenieur Technik*, v. 92, n. 10, p. 1596-1609, 2020.
- 56.** SHAIKJEE, A.; COVILLE, N. J. The synthesis, properties and uses of carbon materials with helical morphology. *Journal of Advanced Research*, v. 3, n. 3, p. 195-223, 2012.
- 57.** SQUADRITO, G.; MAGGIO, G.; NICITA, A. The green hydrogen revolution. *Renewable Energy*, v. 216, p. 119041, 2023.
- 58.** STEINBERG, M. Fossil fuel decarbonization technology for mitigating global warming. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 24, n. 8, p. 771-777, 1999.
- 59.** THYSSENKRUPP. Thyssenkrupp nucera: eletrolisador que produz hidrogênio verde agora se chama "scalum". Disponível em <<https://www.thyssenkrupp-brazil.com/noticias/press-releases/press-detail/thyssenkrupp-nucera--eletrolisador-que-produz-hidrogenio-verde-agora-se-chama-scalum-223874>>. Acesso em 06 de janeiro de 2023
- 60.** TRADINGECONOMICS (2023). Natural gas. Disponível em <<https://tradingeconomics.com/commodity/natural-gas>>. Acesso em 06 de janeiro de 2023.
- 61.** TURTON, R., BAILIE, R.C., WHITING, W.B. e SHAEIWITZ, J.A. *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes*, 3rd ed., New Jersey: Prentice Hall, 2009.
- 62.** VÄLIMÄKI, E. et al. Carbons formed in methane thermal and thermocatalytic decomposition processes: properties and applications. *C*, v. 7, n. 3, p. 50, 2021.
- 63.** VATAVUK, W. M. Uptating the CE Plant Cost Index. Disponível em <https://www.chemengonline.com/Assets/File/CEPCI_2002.pdf>. Acesso em 06 de janeiro de 2023.

- 64.** VIDAS, L.; CASTRO, R. Recent developments on hydrogen production technologies: state-of-the-art review with a focus on green-electrolysis. *Applied Sciences*, v. 11, n. 23, p. 11363, 2021.